



**HAL**  
open science

# Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel

Amélie Houel

► **To cite this version:**

Amélie Houel. Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0036 . tel-00821407

**HAL Id: tel-00821407**

**<https://theses.hal.science/tel-00821407>**

Submitted on 10 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

# REVETEMENTS POLYESTERS HYBRIDES ORGANIQUES – INORGANIQUES PAR VOIE SOL-GEL

Présentée devant  
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

Ecole doctorale matériaux de Lyon  
Spécialité matériaux polymères

Par  
HOUEL Amélie

## Jury

---

BARTHEL Etienne	Chargé de recherche	Rapporteur
CHARLOT Aurélie	Maître de conférences	Co-Encadrante de thèse
GALY Jocelyne	Directrice de recherche	Directrice de thèse
GÉRARD Jean-François	Professeur	Directeur de thèse
MATEJKA Libor	Senior scientist	Rapporteur
PERILLON Jean-Luc	Directeur Recherche / Revêtements Tefal SAS	Membre invité
ROZES Laurence	Maître de conférences	Examinatrice

---

**Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223  
IMP@INSA**



SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<u>CHIMIE DE LYON</u> <a href="http://sakura.cpe.fr/ED206">http://sakura.cpe.fr/ED206</a>  M. Jean Marc LANCELIN  Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
<b>E.E.A.</b>	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> <a href="http://www.insa-lyon.fr/eea">http://www.insa-lyon.fr/eea</a> M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
<b>E2M2</b>	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> <a href="http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2">http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2</a>  M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
<b>EDISS</b>	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ</u>  Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
<b>INFOMATHS</b>	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a> M. Alain MILLE	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 <a href="mailto:infomaths@bat710.univ-lyon1.fr">infomaths@bat710.univ-lyon1.fr</a> - <a href="mailto:alain.mille@liris.cnrs.fr">alain.mille@liris.cnrs.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<u>MATERIAUX DE LYON</u>  M. Jean Marc PELLETIER  Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr">Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u>  M. Jean Louis GUYADER  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:mega@lva.insa-lyon.fr">mega@lva.insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<u>ScSo*</u>  M. OBADIA Lionel  Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.88 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>9</b>
------------------------------------	----------

---

## **Chapitre 1**

### **MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

1. Introduction .....	14
2. Le procédé sol-gel : généralités.....	14
3. Elaboration de revêtements hybrides organiques/inorganiques .....	16
3.1. Paramètres liés aux réactions sol-gel .....	18
3.1.1. Rôle du pH .....	18
3.1.2. Rôle du rapport stœchiométrique H <sub>2</sub> O/M .....	23
3.1.3. Rôle de la nature du milieu de réaction.....	24
3.1.4. Rôle de la nature du précurseur.....	25
3.2. Paramètres liés aux interactions entre les phases organiques et inorganiques.....	27
3.2.1. Hybrides de classe I.....	27
3.2.2. Hybrides de classe II .....	30
4. Morphologie finale des revêtements hybrides organiques/inorganiques .....	33
4.1. Influence de la nature de l'interface organique/inorganique : classe I ou II.....	35
4.2. Influence de la teneur en composés inorganiques.....	38
4.3. Influence de la microstructure du polymère.....	40
4.4. Bilan .....	43
5. Propriétés physiques des matériaux hybrides organiques/inorganiques .....	43
5.1. Stabilité thermique .....	44
5.2. Propriétés mécaniques de surface .....	46
5.2.1. Approches expérimentales à l'échelle macroscopique.....	46
5.2.2. Approches à l'échelle micrométrique et nanométrique.....	48
6. Conclusions .....	52
7. Références bibliographiques .....	55

---

## **Chapitre 2**

### **SYNTHESE ET ELABORATION DE MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/ INORGANIQUES A BASE DE POLYESTERS**

1. Démarche scientifique adoptée .....	71
2. Voie 1 : système hybride polyester-polysiloxane .....	72
2.1. Bibliographie .....	72
2.2. Caractérisations chimiques et physico-chimiques.....	75
2.2.1. Détermination de la teneur en composés inorganiques .....	75
2.2.2. Microstructure .....	76
2.2.2.1. Système initial réactif .....	76
2.2.2.2. Matériau final (après post-condensation) .....	78
2.3. Bilan et limitations .....	79
3. Voie 2 : développement de nouveaux systèmes hybrides à base de polyester et de tétraéthoxysilane.....	80
3.1. Composés organiques de type polyesters hyperramifiés.....	80
3.1.1. Description .....	80
3.1.2. Caractérisations physico-chimiques .....	83
3.1.2.1. Architecture moléculaire .....	83
3.1.2.2. Caractère hygroscopique / Polarité .....	88
3.1.2.3. Caractéristiques thermiques .....	89
3.2. Composés organiques de type oligoesters.....	90
3.2.1. Oligoesters aliphatiques .....	90
3.2.1.1. Architecture moléculaire .....	90
3.2.1.2. Caractéristiques thermiques .....	91
3.2.2. Oligoesters aromatiques et ramifiés .....	92
3.2.2.1. Architecture moléculaire .....	93
3.2.2.2. Caractéristiques thermiques .....	93
3.3. Protocole d'élaboration des systèmes hybrides polyester/tétraéthoxysilane.....	95
3.3.1. Etape d'hydrolyse et pré-condensation (étape 1) .....	96
3.3.1.1. Suivi cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation .....	97

3.3.1.2. Stabilité chimique du polyester .....	99
3.3.2. Etape de post-condensation (étape 2).....	100
3.3.2.1. Caractérisation du film en fonction du temps de post-condensation .....	101
3.3.2.2. Teneur finale en composés inorganiques au sein des matériaux hybrides organiques/inorganiques.....	106
3.3.3. Présentation des différents matériaux hybrides élaborés .....	107
4. Conclusions .....	111
5. Références bibliographiques .....	113

---

## **Chapitre 3**

### **ETUDE DE LA MORPHOLOGIE DES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUE/S/INORGANIQUE/S**

1. Introduction .....	123
2. Caractérisation du système hybride polyester-polysiloxane .....	125
2.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	125
2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	125
2.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	125
2.2.2. Comportement thermomécanique .....	126
2.3. Bilan .....	127
3. Caractérisation du système hybride polyester hyperramifié/tétraéthoxysilane de référence .....	128
3.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	128
3.1.1. Echelle macro et microscopique .....	128
3.1.2. Echelle moléculaire .....	129
3.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	130
3.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	130
3.2.2. Comportement thermomécanique .....	133
3.3. Bilan .....	134
4. Influence des paramètres liés aux réactions sol-gel .....	134
4.1. Influence de l'état d'hydrolyse du tétraéthoxysilane lors de l'addition au polyester	134
4.2. Influence du temps de l'étape 1 .....	135

4.3. Influence du pH.....	137
4.4. Influence du rapport stœchiométrique H <sub>2</sub> O/TEOS .....	138
5. Influence des paramètres liés aux interactions entre les phases organiques et inorganiques .....	140
5.1. Influence de la teneur en composés inorganiques.....	140
5.1.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	140
5.1.1.1. Echelle macro et microscopique .....	140
5.1.1.2. Echelle moléculaire.....	141
5.1.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	142
5.1.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	142
5.1.2.2. Etat de condensation.....	144
5.1.2.3. Comportement thermomécanique .....	145
5.1.3. Bilan .....	146
5.2. Influence de la masse molaire du polyester hyperramifié.....	147
5.2.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	147
5.2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	148
5.2.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	148
5.2.2.2. Comportement thermomécanique .....	148
5.3. Influence de la microstructure de la matrice organique .....	151
5.3.1. Système hybride à base d'oligoester aliphatique .....	151
5.3.1.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	151
5.3.1.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	153
5.3.1.3. Bilan .....	154
5.3.2. Système hybride à base d'oligoester ramifié.....	154
5.3.2.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	154
5.3.2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	155
6. Influence du procédé d'élaboration.....	156
6.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	157
6.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	158
7. Conclusions .....	160

8. Références bibliographiques .....	163
--------------------------------------	-----

---

## **Chapitre 4**

### **STABILITE THERMIQUE ET MECANIQUE DE SURFACE DES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES**

1. Introduction .....	171
2. Etude de la stabilité thermique des films hybrides.....	172
2.1. Influence de la teneur en composés inorganiques.....	173
2.1.1. Films hybrides à base de polyesters hyperramifiés .....	173
2.1.2. Films hybrides à base d'oligoesters aliphatiques .....	176
2.1.3. Films hybrides à base d'oligoesters aromatiques et ramifiés.....	177
2.2. Influence de la microstructure de la matrice organique .....	178
2.3. Influence des paramètres liés aux réactions sol-gel .....	181
2.4. Influence du procédé d'élaboration.....	182
2.5. Bilan .....	184
3. Propriétés mécaniques de surface des revêtements hybrides .....	185
3.1. Généralités.....	185
3.1.1. Principe.....	185
3.1.2. Définitions des grandeurs analysées : illustration avec le revêtement polyester /TEOS de référence .....	186
3.1.3. Influence des paramètres du test .....	189
3.1.3.1. Influence de l'épaisseur du revêtement.....	189
3.1.3.2. Influence de l'adhésion du revêtement sur le substrat .....	190
3.1.3.3. Influence du diamètre de l'indenteur .....	191
3.1.3.4. Bilan .....	191
3.2. Comportement à température ambiante .....	192
3.2.1. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique.....	192
3.2.1.1. Comportement de type fragile.....	192
3.2.1.2. Comportement fragile et ductile : état intermédiaire .....	194

3.2.2. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum organique .....	195
3.2.3. Bilan .....	198
3.3. Comportement à 200°C .....	198
3.3.1. Revêtement hybride polyester/TEOS de référence .....	199
3.3.2. Autres revêtements hybrides élaborés.....	200
3.3.2.1. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique.....	200
3.3.2.2. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum organique.....	203
3.3.3. Bilan .....	204
4. Conclusions .....	206
5. Références bibliographiques .....	208
<hr/>	
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>211</b>
<hr/>	
<b>ANNEXE A : ETUDES COMPLEMENTAIRES .....</b>	<b>215</b>
<b>ANNEXE B : FORMULATION PAR PROCEDE INDUSTRIEL ET PROPRIETES D'USAGE .....</b>	<b>233</b>
<b>ANNEXE C : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>253</b>

# LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS EMPLOYEES

## MOLECULES CHIMIQUES

bis-MPA	Acide bis-méthylolpropionique
GMA	Méthacrylate de glycidyle
GPTES	Triéthoxysilane de glycidoxypropyle
GPTMS	Triméthoxysilane de glycidoxypropyle
H20, H40	Polyesters hyperramifiés commercialisés sous le nom de Boltorn <sup>®</sup> H20 et H40 (Perstorp)
HMDS	Hexaméthylidisiloxane
HPE	Polyester hyperramifié
HPL	Polyester linéaire hydroxylé
PHEMA	Polyméthacrylate de méthyle
PMMA	Polyméthylméthacrylate
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PCL	Polycaprolactone
TEOS	Tétraéthoxysilane
TMSPM	Méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle
TMOS	Tétraméthoxysilane
TMS	Tétraméthylsilane
THF	Tétrahydrofurane

## TECHNIQUES D'ANALYSE

DMA	Analyse mécanique dynamique
EDX	Spectrométrie dispersive en rayons-X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
DRX	Diffraction des rayons-X
FTIR	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles

SEC            Chromatographie d'exclusion stérique

**AUTRE ABREVIATIONS**

O/I            Organique/Inorganique

T $\alpha$             Température de transition mécanique

T<sub>g</sub>            Température de transition vitreuse

T<sub>50</sub>            Température à laquelle 50% en masse de composé organique est dégradé

# INTRODUCTION GENERALE

Depuis un grand nombre d'année, un fort intérêt est porté à l'élaboration de revêtements polymères aux propriétés spécifiques. Dans ce contexte, les matériaux que l'on peut nommer d'hybrides, c'est-à-dire associant une matrice polymère à une phase inorganique, connaissent une forte expansion en raison notamment de leurs caractéristiques chimiques et physico-chimiques inédites. L'intérêt est de pouvoir combiner de façon synergique les propriétés intrinsèques de la composante inorganique (stabilité thermique, rigidité, ...) à celles du polymère (flexibilité, propriétés diélectriques, ductilité, facilité de mise en œuvre, ...). De plus, si la taille des domaines inorganiques devient nanométrique, les propriétés finales du matériau hybride organique/inorganique (O/I), que l'on pourrait également nommer de nanocomposite, s'en trouvent fortement améliorées en raison d'une plus grande surface inorganique spécifique développée pour interagir avec la phase polymère. Pour élaborer de tels systèmes hybrides, deux procédés sont souvent rapportés dans la littérature : (i) l'incorporation de nanocharges inorganiques préformées dans une matrice polymère, et (ii) la génération *in-situ* d'une phase inorganique au sein de la matrice organique par procédé sol-gel, procédé qui consiste à hydrolyser et à condenser un précurseur inorganique. Cette dernière voie est largement développée et permet d'élaborer une phase inorganique dans des conditions douces de température et de pression. Le procédé sol-gel permet, en particulier, de concevoir des matériaux hybrides contenant des teneurs élevées en composés inorganiques tout en conservant de faibles viscosités et rend alors possible l'élaboration de revêtements. C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit ce travail de thèse.

L'objectif principal vise à élaborer de nouveaux revêtements hybrides O/I de morphologie contrôlée afin de répondre aux exigences requises pour une application dans le domaine des articles culinaires : c'est-à-dire une haute stabilité thermique (300°C), une résistance à la rayure et une aptitude à être facilement emboutit. Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire « Ingénierie des Matériaux Polymères » sur le site INSA@Lyon en collaboration avec la société Tefal® et s'inscrit dans le cadre du projet Duramat mis en place par le pôle de compétitivité Axelera, visant à développer de nouvelles familles de matériaux fonctionnels à base de polymères particuliers ou nanochargés dans une optique industrielle. Il s'agit à plus long terme d'améliorer les propriétés d'usage par le développement d'un procédé

de fabrication optimisé et respectueux de l'environnement. Les revêtements hybrides envisagés dans le cadre de ce travail reposent principalement sur des réactions d'hydrolyse et de condensation de tétraéthoxysilane (voie sol-gel) au sein de matrices à base d'oligoesters ou polyesters hydroxylés de microstructure chimique variée. Le rôle de différents paramètres de synthèse a été évalué *via* l'analyse des morphologies et des propriétés finales concernant à la fois la tenue thermique et la résistance à la rayure. L'objectif visé avec ces systèmes est plus particulièrement de relier l'organisation interne des phases O/I aux propriétés macroscopiques. Dans ce domaine d'application (articles culinaires), des systèmes hybrides organiques/inorganiques ont déjà été commercialisés mais ils présentent certaines limitations comme celui à base de polyester-polysiloxane qui malgré une tenue thermique satisfaisante ne résiste peu à l'emboutissage. Ce système a donc été analysé en parallèle des différents systèmes hybrides élaborés par voie sol-gel. Nous avons choisi d'articuler ce manuscrit autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre vise à situer le travail dans son contexte bibliographique. Des généralités concernant le procédé sol-gel puis son application à l'obtention de matériaux hybrides O/I sont rappelées. Un accent particulier est porté aux différentes morphologies envisageables en relation avec les propriétés de stabilité thermique et les propriétés mécaniques de surface.

Dans un deuxième chapitre, l'élaboration des différents revêtements hybrides est présentée avec, en particulier, une description détaillée des différents paramètres liés à la synthèse ou encore aux différents constituants que nous nous sommes employés à moduler.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des morphologies résultantes des différents matériaux hybrides organiques/inorganiques.

Le dernier chapitre vise à présenter les propriétés des systèmes hybrides en termes de stabilité thermique et de résistance à la rayure en lien étroit avec leur morphologie.

La formulation des matériaux hybrides obtenus *via* des procédés industriels et une étude de leurs propriétés d'usage sont décrites dans une partie annexe (B). Le caractère emboutissable des revêtements hybrides O/I est observé dans cette partie annexe. Une autre annexe (C) concerne les méthodes expérimentales générales utilisées lors de ce travail de thèse.

# CHAPITRE 1

---

## **MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/ INORGANIQUES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



## SOMMAIRE

<b>1. Introduction .....</b>	<b>14</b>
<b>2. Le procédé sol-gel : généralités .....</b>	<b>14</b>
<b>3. Elaboration de revêtements hybrides organiques/inorganiques.....</b>	<b>16</b>
3.1. Paramètres liés aux réactions sol-gel .....	18
3.1.1. Rôle du pH .....	18
3.1.2. Rôle du rapport stœchiométrique H <sub>2</sub> O/M .....	23
3.1.3. Rôle de la nature du milieu de réaction.....	24
3.1.4. Rôle de la nature du précurseur.....	25
3.2. Paramètres liés aux interactions entre les phases organiques et inorganiques.....	27
3.2.1. Hybrides de classe I.....	27
3.2.2. Hybrides de classe II .....	30
<b>4. Morphologie finale des revêtements hybrides organiques/inorganiques.....</b>	<b>33</b>
4.1. Influence de la nature de l'interface organique/inorganique : classe I ou II.....	35
4.2. Influence de la teneur en composés inorganiques.....	38
4.3. Influence de la microstructure du polymère.....	40
4.4. Bilan .....	43
<b>5. Propriétés physiques des matériaux hybrides organiques/inorganiques.....</b>	<b>43</b>
5.1. Stabilité thermique .....	44
5.2. Propriétés mécaniques de surface.....	46
5.2.1. Approches expérimentales à l'échelle macroscopique.....	46
5.2.2. Approches à l'échelle micrométrique et nanométrique.....	48
<b>6. Conclusions .....</b>	<b>52</b>
<b>7. Références bibliographiques .....</b>	<b>55</b>

## 1. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est l'obtention de nouveaux revêtements hybrides fonctionnels. Comme précisé dans l'introduction générale, l'élaboration de ces matériaux hybrides implique un procédé sol-gel, c'est-à-dire la mise en œuvre de réactions d'hydrolyse et de condensation d'un précurseur inorganique au sein d'une matrice organique qui, dans le cadre de ce travail, est du type polyester de microstructures variées.

La première partie de cette bibliographie vise d'abord à rapporter des aspects généraux sur le procédé sol-gel pour la synthèse de matériaux hybrides O/I. L'objectif est de mieux comprendre le mécanisme de formation des morphologies de ces revêtements hybrides O/I pour dégager le rôle de différents paramètres clefs sur les réactions d'hydrolyse et de condensation gouvernant le procédé sol-gel.

Le rôle des paramètres de synthèse sur la structuration finale des domaines O/I et donc sur la morphologie des matériaux résultants fait l'objet d'une seconde partie.

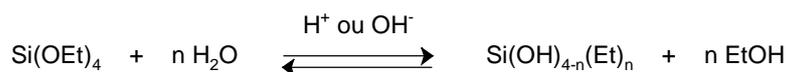
Enfin, la troisième partie porte sur les propriétés finales que peuvent présenter certains matériaux hybrides O/I. En particulier, nous nous sommes focalisés sur la stabilité thermique et sur l'amélioration des propriétés mécaniques de surface de revêtements hybrides, à savoir la résistance à la rayure, puisque la recherche de ces deux propriétés ont en partie guidé ce travail de doctorat.

## 2. LE PROCÉDE SOL-GEL : GENERALITES

La chimie du procédé sol-gel met en jeu des réactions de polymérisation inorganique d'hydrolyse et condensation, à partir de précurseurs de type alcoxyde métallique. Les premiers travaux avaient pour objectif de synthétiser des matériaux céramiques dans des conditions douces ('chimie douce').<sup>1-4</sup> Les précurseurs utilisés sont du types  $M(OR)_n$  et/ou  $R'_xM(OR)_{n-x}$  où M peut être le plus communément un atome métallique comme le silicium, l'aluminium, le titane ou le zirconium avec R un groupement organique  $(C_nH_{2n+1})^5$  et R' défini comme un ligand organique.<sup>6</sup> Les précurseurs à base de silicium sont largement utilisés dans les procédés sol-gel de part leur plus faible réactivité envers les réactions d'hydrolyse ce qui permet de contrôler plus aisément l'avancement de la réaction<sup>7-9</sup> contrairement aux autres

alcoxydes métalliques qui sont plus réactifs (existence d'états de coordination et une électronégativité plus faible par rapport à un atome de silicium).<sup>10-12</sup> A l'issue du procédé, un réseau tridimensionnel inorganique est formé, comme illustré sur les schémas 1 et 2 dans le cas de l'utilisation du tétraéthoxysilane (TEOS) de formule  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  en tant que précurseur inorganique initial.

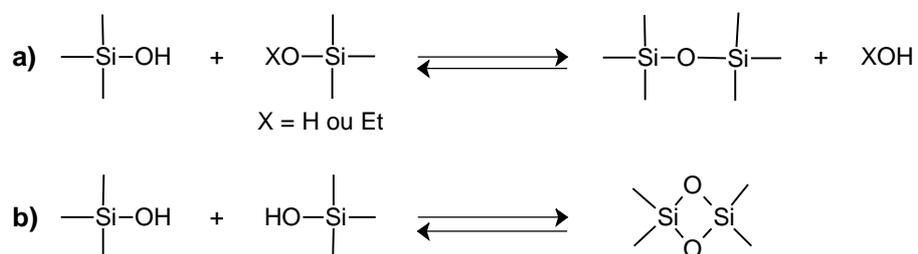
Une première étape (Schéma 1) consiste à hydrolyser l'alcoxyde métallique  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  par l'addition d'eau en présence d'un catalyseur acide ou basique.<sup>13</sup>



**Schéma 1 : Réaction d'hydrolyse du TEOS**<sup>14</sup>

L'hydrolyse permet d'initier le procédé sol-gel en formant des espèces intermédiaires réactives  $\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}(\text{OH})_n$  où  $n = 1$  à 4 avec libération d'éthanol.<sup>14</sup>

Durant la seconde étape, les groupements hydroxo de l'espèce intermédiaire réagissent par polycondensation (oxalation) pour former un pont oxo (Schéma 2 a) et/ou par polyaddition (olation) conduisant à la formation d'un pont hydroxo (Schéma 2 b).<sup>5, 10, 11</sup>



**Schéma 2 : Réactions de polycondensation par a) oxalation b) olation**<sup>5, 10, 11</sup>

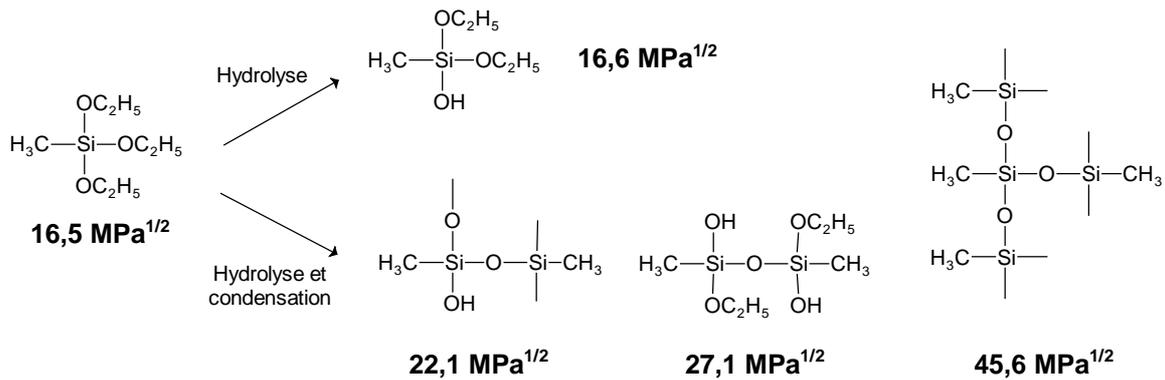
A l'image de la polycondensation de monomères organiques multifonctionnels, des oligomères sont ainsi formés suite à un ensemble de réactions simultanées d'hydrolyse et de condensation jusqu'à former une macromolécule infinie. Cette dernière est appelée encore 'gel'<sup>15</sup> en présence d'espèces non liées à celle-ci ou 'sol', d'où l'appellation de procédé de type sol-gel. La vitrification du réseau formé conduit à un solide avec des espèces non hydrolysées et non condensées piégées au sein du réseau. Ainsi, l'état de condensation maximal n'est jamais atteint et le matériau final ne peut être assimilé à  $\text{SiO}_2$ .

Les réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs d'alcoxydes métalliques possèdent l'avantage de pouvoir s'effectuer à basse température voire à température ambiante,

ce qui facilite la génération d'un réseau inorganique au sein d'une composante organique (monomères, oligomères, polymères) tout en conservant les propriétés de cette dernière.

### 3. ELABORATION DE REVETEMENTS HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES

Lors de l'élaboration des matériaux organiques-inorganiques par voie sol-gel, des mécanismes de séparation de phases induits par la polymérisation des précurseurs inorganiques (RIPS : Reaction Induced Phase Separation) ont lieu du fait de la variation importante des paramètres de solubilité du précurseur inorganique par rapport à la phase riche en composés organiques (polymères, solvants).<sup>16-18</sup> H. Kaddami et coll.<sup>17</sup> illustrent ce phénomène à partir d'un alcoxy silane trifonctionnel, qui peut être transposé aux autres précurseurs alcoxy silane (Schéma 3).



**Schéma 3 : Paramètres de solubilité d'alcoxy silanes trifonctionnels en fonction de leur état d'hydrolyse et de condensation (méthode Fedors)<sup>17</sup>**

Les différentes espèces du système réactionnel initial doivent être miscibles ce qui peut être approché par des valeurs proches en termes de paramètres de solubilité entre le précurseur inorganique et les composantes organiques<sup>19-21</sup> (Tableau 1).

	Paramètre de solubilité $\delta$ à 25°C [MPa <sup>1/2</sup> ]
H <sub>2</sub> O	46,8
Dioxane	20
Tétrahydrofurane	18,2
Ethanol	25
Acrylate de butyle	18
Polyester hyperramifiés Boltorn® H40 <sup>20</sup>	21

**Tableau 1 : Valeurs des paramètres de solubilité de certains solvants et polymères<sup>19,20</sup>**

Lors des réactions de condensation, le paramètre de solubilité de la phase riche en composés inorganiques augmente de manière significative par rapport à celui de la phase riche en composés organiques conduisant à une démixtion qui apporte la morphologie finale.

Différentes stratégies, toutes s'appuyant sur des réactions d'hydrolyse/condensation, peuvent être utilisées pour synthétiser des matériaux hybrides O/I<sup>8, 22-24</sup> comme :

(i) la formation d'un réseau inorganique en présence d'un polymère ou oligomère organique en solution ou en masse<sup>25-27</sup> (généralement en voie fondu). La composante inorganique est issue de l'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique en solution dans le polymère ou dans la solution de polymère.<sup>28-35</sup> Si le polymère possède des groupements réactifs vis-à-vis des espèces hydrolysées, un couplage covalent peut être généré entre la phase organique et inorganique (hybrides O/I de classe II).<sup>36-43</sup>

(ii) la formation simultanée d'un polymère organique et des espèces polycondensées pouvant être liés de façon physique (hybrides O/I de classe I)<sup>44-47</sup> ou covalente (hybrides O/I de classe II)<sup>47-51</sup> notamment si le précurseur porte une fonction organique copolymérisable.

(iii) une troisième stratégie est développée dans la littérature, celle des oligomères ou polymères porteurs de groupements hydrolysables introduits par modification des précurseurs d'oligomères ou polymères ou par copolymérisation en utilisant un monomère possédant un alcoxy silane.<sup>52-58</sup>

Ces différentes stratégies peuvent conduire à des morphologies variées comme une dispersion d'une des deux phases au sein de l'autre, des phases bicontinues ou encore des phases interpénétrées de façon plus ou moins complexe.<sup>7, 10, 23</sup> Les morphologies obtenues dépendent d'un grand nombre de paramètres comme (i) les paramètres liés aux vitesses des réactions d'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique, (ii) les paramètres liés au procédé (vitesse d'évaporation du solvant, température, cisaillement éventuel, ...) mais aussi du degré de réaction et (iii) les paramètres liés aux interactions entre les phases organiques et inorganiques qui dépendent étroitement de la microstructure du polymère, de la réactivité des interfaces organiques et inorganiques et de la proportion de chacune des phases.<sup>24</sup> L'ensemble de ces paramètres doit être contrôlé et ajusté en fonction de l'application souhaitée afin d'obtenir la morphologie adéquate qui orientera les propriétés finales.

### 3.1. Paramètres liés aux réactions sol-gel

Les cinétiques relatives aux réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques conditionnent la morphologie finale du matériau hybride. Ces cinétiques sont influencées par plusieurs paramètres de synthèse comme le caractère acide ou basique du catalyseur,<sup>59, 60</sup> la teneur molaire en eau par rapport à celle de l'alcoxyde métallique hydrolysable,<sup>61</sup> la nature du milieu de réaction,<sup>62</sup> la température de réaction<sup>63, 64</sup> et la structure chimique du précurseur inorganique (nature du métal et des ligands).<sup>2, 19, 20</sup> Les paragraphes qui suivent visent à présenter plus précisément le rôle de chacun de ces paramètres sur les réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique.

#### 3.1.1. Rôle du pH

Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de silicium sont favorisées en présence de catalyseurs acides ou basiques.<sup>6, 65, 66</sup>

En milieu acide, les groupements alcoxyde, de type -SiOEt dans le cas par exemple du tétraéthoxysilane (TEOS), sont rapidement protonés ce qui rend l'atome de silicium plus électrophile.<sup>67</sup> Par conséquent, ce dernier est apte à subir l'attaque nucléophile par l'eau entraînant le départ d'alcool (d'éthanol pour l'hydrolyse du TEOS) (Schéma 4).<sup>6</sup>

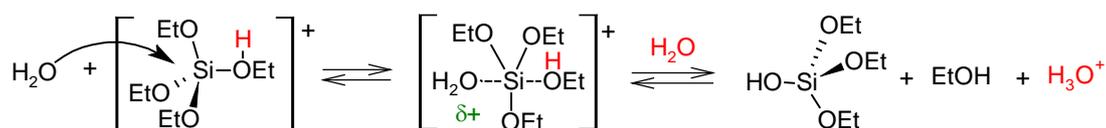


Schéma 4 : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse du TEOS dans le cas d'une catalyse acide <sup>6</sup>

Le proton de l'espèce intermédiaire peut être capté par une autre molécule d'eau, ainsi la réaction se propage et explique l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse en présence d'un catalyseur acide.<sup>67</sup> Pour la réaction de condensation, l'oxygène du groupement silanol (-SiOH) attaque l'atome de silicium d'une espèce protonée (-Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) et entraîne le départ des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ce qui conduit à un pont oxo -SiOSi- (Schéma 5).<sup>9, 67</sup>

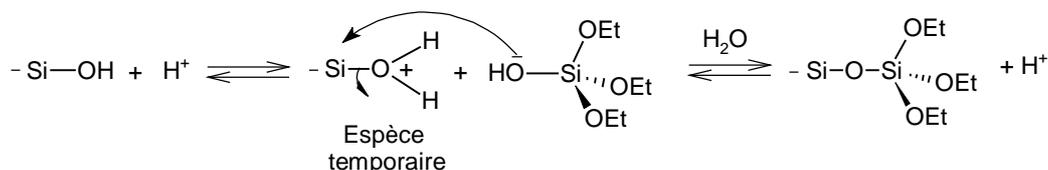


Schéma 5 : Mécanisme de la réaction de condensation du TEOS dans le cas d'une catalyse acide <sup>9</sup>

Le nucléophile attaque préférentiellement le silicium le plus électropositif rattaché à un silanol (-SiOH) à caractère plus basique, or le caractère électropositif du silicium augmente lorsque les autres groupements terminaux ne sont pas condensés (Schéma 6).<sup>6, 67, 68</sup>



Schéma 6 : Influence de l'effet inductif des substituants fixés sur le silicium<sup>6</sup>

Les fonctions silanol attachées aux groupes terminaux les moins condensés participeront donc préférentiellement à la condensation. Il en résulte un réseau final transparent et ramifié, caractérisé chimiquement par une forte concentration en fonctions silanol à la surface.

En milieu basique, l'anion (OH<sup>-</sup>) et le silanol déprotoné (-SiO<sup>-</sup>) sont de meilleurs nucléophiles que l'eau et que les espèces silanol, et attaquent donc rapidement l'atome de silicium. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont favorisées et ont lieu de façon concomitante (Schéma 7).<sup>14, 69</sup>

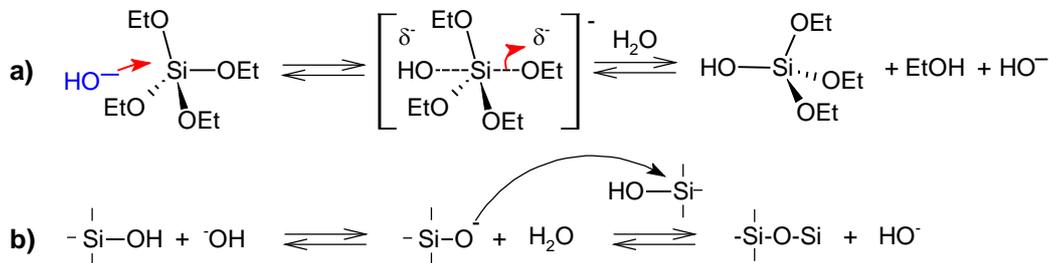
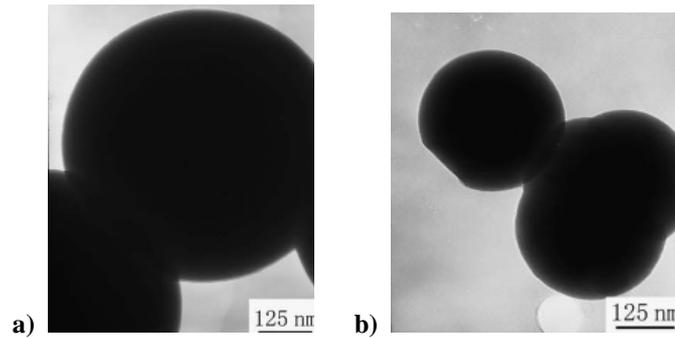


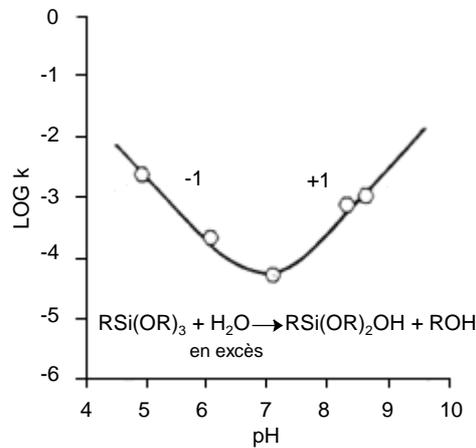
Schéma 7 : Mécanisme des réactions a) d'hydrolyse et b) de condensation du TEOS dans le cas d'une catalyse basique<sup>14, 70</sup>

A l'inverse de la catalyse acide, la condensation se produit préférentiellement entre des espèces fortement condensées,<sup>65</sup> ce qui conduit à des objets inorganiques denses caractérisés par une forme sphérique. Cette structuration particulière a été observée par W. Shi et coll.<sup>71</sup> qui ont synthétisé des particules inorganiques sphériques de diamètre moyen de 300 nm en catalyse basique (NH<sub>3</sub>) à partir d'un mélange TEOS/H<sub>2</sub>O avec ou sans la présence d'un polyester hydroxylé hyperramifié (de type BOLTORN<sup>®</sup> H20) en solution dans du dioxane après 24 h de réaction à 50°C (Figure 1).



**Figure 1 : Clichés MET de particules de silice issues de la synthèse par voie sol-gel à partir du TEOS a) sans, et b) avec du polyester hyperramifié, en milieu basique ( $\text{NH}_3$ )<sup>71</sup>**

Pohl et Osterholtz<sup>13, 72</sup> ont étudié l'hydrolyse du dérivé 3-(glycidoxypropyl)trialcoxysilane en phase aqueuse (eau en excès) en fonction du pH (Figure 2).



**Figure 2 : Evolution de la constante de vitesse k de l'hydrolyse du 3-glycidoxypropyltrialcoxysilane en phase aqueuse en fonction du pH<sup>13</sup>**

La constante de vitesse de cette réaction (réaction du 1<sup>er</sup> ordre) passe par un minimum à pH neutre puis augmente avec la concentration en ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ou hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les réactions d'hydrolyse sont donc favorisées en augmentant l'acidité (faible pH) ou la basicité (fort pH) du milieu.

La nature chimique du catalyseur peut également avoir une influence sur les réactions d'hydrolyse/condensation.<sup>26-28</sup> Dans le cas d'une catalyse acide, l'acide chlorhydrique (HCl), sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ou encore l'acide fluorhydrique (HF) peuvent être utilisés. Le Tableau 2 (d'après Pope et Mackenzie)<sup>73, 74</sup> présente les temps de gélification obtenus lors de la synthèse à 25°C de réseaux inorganiques à base de TEOS en fonction du catalyseur acide ou basique utilisé. Pour ces expériences, l'eau a été ajoutée en quantité stœchiométrique par rapport aux fonctions hydrolysables du TEOS et la concentration en acide demeure constante (0,05 mole d'acide par mole de TEOS). Il a été

établit que le temps de gélification correspond au moment où la viscosité du mélange atteint 10 000 Pa.s.

Acide ou Base	Concentration [Acide ou base / TEOS]	pH	Temps [h]
HF	> 0,05	<0,5	< 0,05
	0,05	1,9	12
HCl		0,05	92
HNO <sub>3</sub>			100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			106
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H		3,7	72
NH <sub>4</sub> OH		9,95	107
Sans catalyseur	/	5	1 000

Tableau 2 : Temps de gélification et pH d'une solution de TEOS en fonction de la nature du catalyseur <sup>73</sup>

Trois phénomènes peuvent être distinguables en fonction du type de catalyseur utilisé.

Le premier concerne les acides HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et la base NH<sub>4</sub>OH conduisant à un temps de gélification similaire et un pH similaire pour les catalyseurs acides. On admet que les vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation sont régies par la concentration en ion hydronium (H<sup>+</sup>) ou hydroxyle (HO<sup>-</sup>) selon les mécanismes décrits précédemment.

Le deuxième phénomène concerne la catalyse par les ions fluorure qui conduisent à un temps de gélification très rapide. Pour ce cas particulier, un autre mécanisme est alors proposé pour les réactions d'hydrolyse/condensation (Schéma 8).<sup>75</sup>

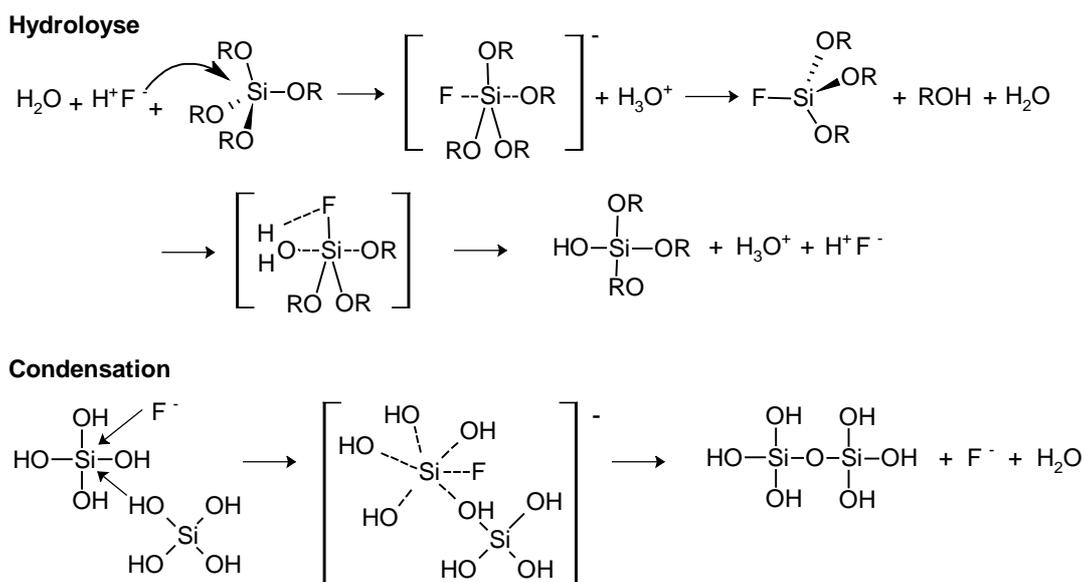


Schéma 8 : Activation des réactions d'hydrolyse et de condensation par l'utilisation d'un catalyseur HF <sup>75</sup>

Lors des réactions d'hydrolyse, l'anion fluorure ( $F^-$ ) forme une espèce instable pentavalente avec l'alcoxyde de silicium qui se décompose rapidement en un alcoxyde de siloxane fluoré en présence de  $H_3O^+$ , puis forme un autre complexe instable en présence d'eau et mène à l'alcoxysilane hydrolysé. De même, une espèce hexavalente instable accélère les réactions de condensation. Les auteurs expliquent la différence de ce mécanisme par un rayon ionique de l'atome de fluor beaucoup plus petit que les autres anions ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^-$ ,  $NO_3^-$  ...) permettant une attaque nucléophile de  $F^-$  sur l'atome de silicium du précurseur inorganique. Ce mécanisme diminue le temps de gélification. La consommation du fluor pendant les réactions engendre une valeur de pH plus élevé.

Un troisième phénomène est observé pour l'acide acétique qui conduit à un temps de gélification plus court que les autres catalyseurs malgré un pH plus élevé. Les groupements acétyle réagissent par substitution anionique avec le précurseur inorganique lors des réactions d'hydrolyse (Schéma 9) et leur consommation dans le mécanisme réactionnel fait augmenter la valeur du pH.<sup>76</sup>

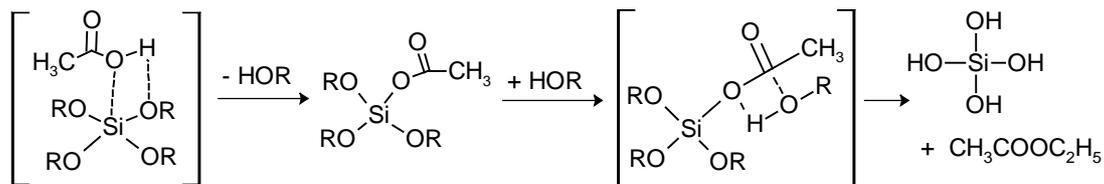


Schéma 9 : Activation des réactions d'hydrolyse par l'utilisation d'un catalyseur d'acide acétique<sup>76</sup>

Les réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent fortement de la nature chimique et de la concentration en catalyseur présent dans le milieu réactionnel conduisant à des morphologies finales différentes (Schéma 10).<sup>67</sup>

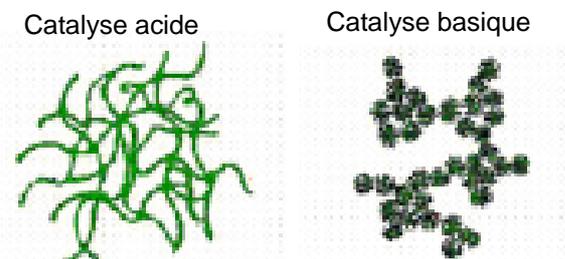


Schéma 10 : Structurations résultantes de réactions d'hydrolyse et condensation en milieu a) acide, b) basique<sup>77</sup>

L'obtention d'espèces inorganiques de petite taille et faiblement ramifiées est favorisée en milieu acide, tandis que des espèces inorganiques de plus grande taille et fortement ramifiées résultent d'une catalyse basique.<sup>65,78</sup>

### 3.1.2. Rôle du rapport stœchiométrique H<sub>2</sub>O/M

La concentration initiale en eau peut être définie par le rapport molaire H<sub>2</sub>O/M ou H<sub>2</sub>O/R<sub>x</sub>M(OR)<sub>n-x</sub>, soit H<sub>2</sub>O/Si ou H<sub>2</sub>O/Si(OR)<sub>4</sub> dans le cas de précurseurs à base de silice. Théoriquement, un rapport molaire H<sub>2</sub>O/Si(OR)<sub>4</sub> de 2 doit être assuré pour une hydrolyse et une condensation totales du précurseur inorganique, suivant l'équation :  $n \text{ Si(OR)}_4 + 2 n \text{ H}_2\text{O} \rightarrow n \text{ SiO}_2 + 4 n \text{ ROH}$ . L'eau, sous-produit de la réaction de condensation (Schéma 5 et Schéma 7), peut intervenir dans les réactions sol-gel.<sup>65</sup>

J.J. van Beek et coll.<sup>79</sup> ont étudié l'effet du rapport molaire, nommé ici  $R_w$ , sur les réactions d'hydrolyse/condensation du tétraméthoxysilane (TMOS) en milieu méthanol/eau en présence d'acide (HCl) après 20 min de réaction à 21°C. L'état d'hydrolyse et de condensation d'espèces inorganiques de nature différente (et des différentes espèces inorganiques générées lors de l'hydrolyse/condensation) peut être distingué par RMN <sup>29</sup>Si du fait de l'environnement chimique différent autour de leurs atomes de silicium, résonnant à des déplacements chimiques différents.<sup>31, 80-84</sup> D'après la littérature,<sup>82, 85-89</sup> une nomenclature est utilisée pour distinguer les espèces inorganiques mono, di, tri ou tétra-alcoxysilane, notées M<sub>i</sub>, D<sub>i</sub>, T<sub>i</sub> ou Q<sub>i</sub> respectivement, où i indique l'état de condensation d'un atome de silicium à savoir le nombre de ponts siloxane –Si-O-Si- (Schéma 11).

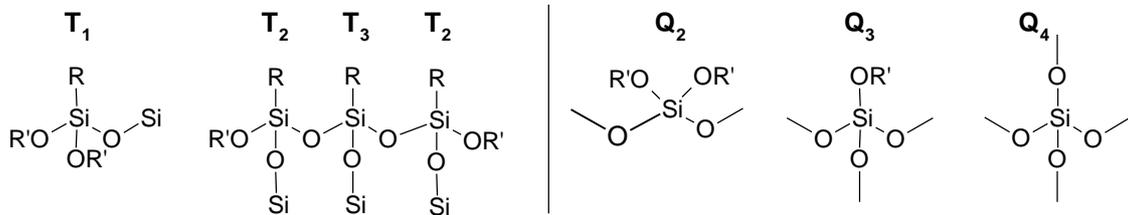


Schéma 11 : Nomenclature utilisée pour décrire les différents états de condensation des espèces inorganiques

Par exemple, '2' signifie que l'atome de silicium est lié à '2' autres atomes de silicium par deux liaisons siloxane (-Si-O-Si-). De plus, les espèces inorganiques peuvent se condenser par réaction d'oxalation ou olation (intra ou intermoléculaire) menant à des espèces chimiques cycliques ou linéaires (Schéma 12) qui peuvent être différenciées par RMN <sup>29</sup>Si dans des conditions d'analyse spécifiques.

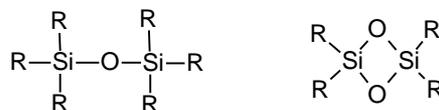
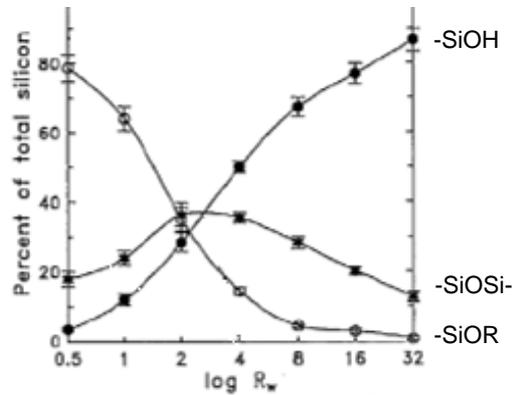


Schéma 12 : Architectures possibles suite à la polycondensation d'espèces inorganiques polysiloxane

Dans l'étude menée par J.J. van Beek et coll.,<sup>79</sup> les concentrations relatives des espèces -SiOR, -SiOH et -SiOSi- ont été déterminées par intégration des pics de résonance caractéristiques des différentes espèces observés par RMN <sup>29</sup>Si (Figure 3).



**Figure 3 : Influence du rapport molaire  $H_2O/Si(OR)_4$  ( $R_w$ ) sur la concentration relative des différentes espèces, -SiOR, -SiOH et -SiOSi-, après 20 min de réaction à 21 °C du TMOS<sup>79</sup>**

Sur le graphique, les espèces hydrolysées (-SiOH) augmentent avec un rapport  $H_2O/Si$  plus élevé, les réactions d'hydrolyse sont favorisées en présence d'un excès d'eau ( $R_w > 4$ ). En revanche, la présence d'un excès d'eau diminue fortement la concentration d'espèces condensées (-SiOSi-) du fait d'un effet de dilution du système ralentissant les réactions de condensation<sup>79</sup> et l'hydrolyse des espèces condensés (réaction inverse).<sup>90</sup> En quantité sous-stœchiométrique ( $R_w < 2$ ), l'hydrolyse est ralentie ce qui pénalise ainsi les réactions de condensations. La concentration d'espèces condensées atteint un maximum pour une quantité d'eau optimale ( $2 < R_w < 4$ ). Dans ce cas, l'hydrolyse se fait rapidement et entre en compétition avec les réactions de condensation.

En fonction de la concentration d'espèces inorganiques hydrolysées et condensées que l'on souhaite, la valeur du rapport molaire  $H_2O/Si(OR)_4$  sera ajustée pour contrôler les cinétiques d'hydrolyse et/ou de condensation.

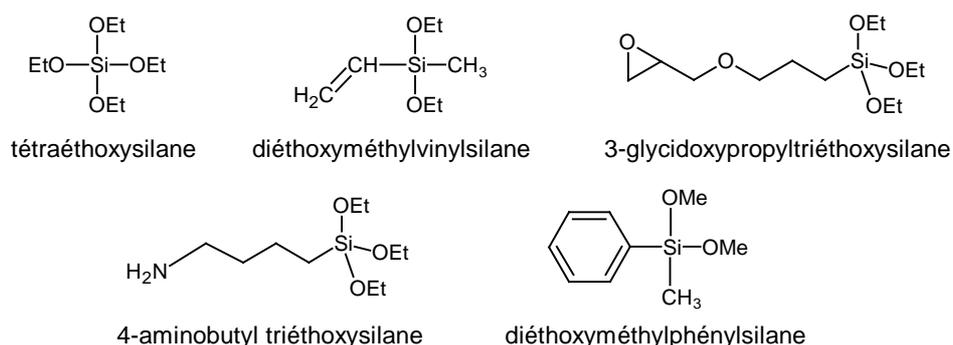
### 3.1.3. Rôle de la nature du milieu de réaction

La nature du milieu de réaction a une influence sur l'état des interactions existantes entre le précurseur inorganique, le précurseur hydrolysé et le polymère. Dans le cas de l'élaboration d'un matériau hybride O/I, la miscibilité initiale des deux phases organiques et inorganiques est un élément clef pour l'obtention d'une morphologie homogène. Dans le cas d'une synthèse en solution, le premier rôle du solvant est de rendre le système initial homogène.<sup>65</sup> Par exemple, l'alkoxysilane de départ est généralement insoluble dans l'eau ce

qui explique qu'un solvant tel que l'éthanol soit utilisé comme co-solvant afin de retarder ou limiter la séparation de phase qui intervient lors des réactions d'hydrolyse et de condensation. De la même manière, la miscibilité de la composante organique (polymère, oligomère, ...) avec l'eau et le précurseur inorganique doit également être prise en compte. Artaki et coll.<sup>62</sup> ont établi le lien entre les types de solvant utilisés, (i) protiques et polaires (eau, méthanol, formamide), (ii) aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile) ou (iii) aprotiques et apolaires (dioxane), et la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation. Les premiers types de solvant peuvent abaisser la vitesse de condensation en désactivant le nucléophile *via* des interactions hydrogène et à cause de leur moment dipolaire élevé qui tend à stabiliser la charge négative  $-\text{SiO}^-$  (Schéma 7 b).<sup>62, 91</sup> Un solvant aprotique, polaire ne désactive pas forcément le nucléophile à cause de l'absence d'atomes H et donc de l'absence de liaisons hydrogène, mais il peut stabiliser les espèces intermédiaires en activant le complexe.<sup>62</sup> Quand au dioxane sans moment dipolaire ni protons capables de désactiver le nucléophile, celui-ci conduit à des réactions de condensation plus rapides.

### 3.1.4. Rôle de la nature du précurseur

Une grande variété de précurseurs inorganiques  $\text{R}'_{n-4}\text{Si}(\text{OR})_n$  ( $n \leq 4$ ) existe commercialement. Le ligand  $\text{R}'$  peut porter une fonction organique telle qu'une fonction vinyle, un oxirane, une amine, un cycle aromatique ou encore une chaîne aliphatique. Le groupement R est généralement méthyle ou éthyle (Schéma 13).



**Schéma 13: Exemples de précurseurs inorganiques commerciaux**

Les mécanismes d'hydrolyse et de condensation s'apparentent à des substitutions nucléophiles de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ , ainsi les substituants organiques ( $\text{R}'$  et  $\text{R}$ ) du silicium peuvent avoir une influence sur la réactivité selon deux effets : électronique et stérique.<sup>6, 92, 93</sup> Des effets d'encombrement stérique ralentissent généralement les réactions et leurs effets électroniques

(inductifs donateurs ou attracteurs d'électrons) enrichissent ou appauvrissent respectivement la densité électronique du silicium.<sup>94, 95, 96</sup> Pohl et Osterholtz<sup>6</sup> ont étudié la vitesse de réaction d'hydrolyse en fonction de la nature du groupement R' d'un alcoxyasilane de type R'Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, pour modifier l'ampleur de son effet inductif ou son encombrement stérique (Figure 4).

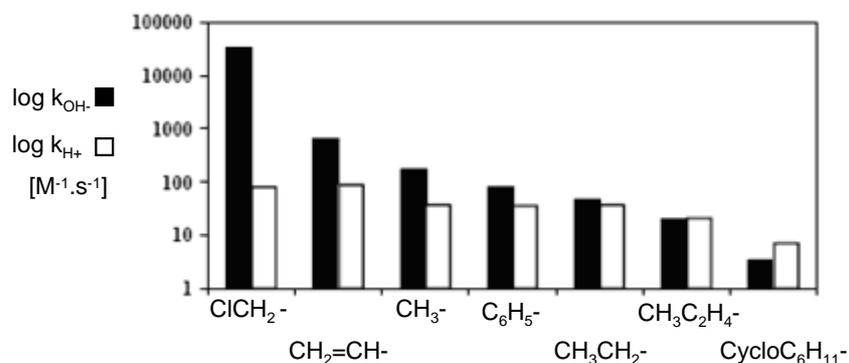


Figure 4 : Constantes de vitesse de la base OH<sup>-</sup> et l'acide H<sup>+</sup> lors de l'hydrolyse de l'alcoxyasilane R'Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en milieu aqueux à 25°C<sup>6</sup>

En catalyse basique (diagrammes pleins), la présence d'effets inductifs accélère grandement les vitesses d'hydrolyse alors qu'en catalyse acide (diagrammes vides), les effets stériques jouent un rôle prédominant et tendent à diminuer la vitesse de réaction. En fonction du catalyseur choisi, l'influence des groupements R' sera donc différente sur les cinétiques d'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique.

L'influence du ligand R sur la vitesse d'hydrolyse du groupement –SiOR a été observée par Aelion et coll.<sup>93</sup> (Tableau 3).

R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
K 10 <sup>2</sup> (mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .[H <sup>+</sup> ] <sup>-1</sup> )	5,1	1,9	0,83	0,30

Tableau 3 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse suivant la longueur de la chaîne aliphatique R d'un précurseur tétraalcoxyasilane<sup>93</sup>

La constante de vitesse décroît fortement en augmentant la longueur de la chaîne aliphatique. D'autres études ont montré un effet similaire sur la réaction de condensation.<sup>97</sup> Ces effets peuvent s'expliquer en partie par une diminution de la charge partielle de l'atome de silicium lorsque la longueur de la chaîne aliphatique augmente, diminuant ainsi sa réactivité. Des effets d'encombrement stériques doivent être également considérés.<sup>96</sup>

## 3.2. Paramètres liés aux interactions entre les phases organiques et inorganiques

Rappelons que le mélange initial doit être miscible avant qu'une séparation de phase ne s'établisse lors des réactions d'hydrolyse et de condensation par des changements importants des paramètres de solubilité pour générer deux phases : une phase riche en espèces inorganiques et une autre riche en composés organiques. Une interface O/I est alors développée à partir de cet instant.<sup>8</sup> Les caractéristiques de cette interface O/I peuvent être modulées suivant la nature des interactions spécifiques qui se développent entre ces deux phases permettant d'élaborer divers morphologies finales (partie 4).<sup>98</sup> Une des classifications souvent utilisée pour décrire des matériaux hybrides selon la nature de l'interface est celle reportée par Sanchez<sup>10, 99</sup> qui décrit (*i*) des matériaux de classe I<sup>30-35, 44-46, 99-104</sup> pour lesquels les composantes organiques et inorganiques interagissent par des interactions physiques non-covalentes telles que des interactions de van der Waals, hydrogène ou encore électrostatiques et (*ii*) des matériaux hybrides de classe II<sup>36-43, 47, 48, 50, 51, 100, 101, 105-110</sup> pour lesquels les phases organiques et inorganiques sont liées de façon covalente ou iono-covalente. Dans la suite du chapitre, nous nous sommes focalisés principalement sur des systèmes hybrides O/I de classe I ou II à base de polyesters, qui sont issus des différentes stratégies évoqués précédemment sauf celle concernant la polymérisation d'un monomère simultanément aux réactions d'hydrolyse/condensation d'un précurseur inorganique.

### 3.2.1. Hybrides de classe I

Comme précisé ci-dessus, les matériaux hybrides de classe I présentent des interactions physiques s'établissant entre les deux phases. Une excellente illustration de ce type de matériaux de classe I est la formation de liaisons hydrogène entre le polymère et les fonctions silanol résultantes de l'hydrolyse d'un alcoxyasilane.<sup>104, 105, 111-114</sup> Ces interactions sont favorisées lorsque la synthèse du matériau hybride s'effectue en catalyse acide puisque comme expliqué dans la partie précédente, ce milieu favorise l'hydrolyse.<sup>7, 31</sup> Cependant, des interactions entre les deux phases organiques et inorganiques ne pourront s'établir que si le polymère porte des groupes donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène.<sup>100</sup> Quelques exemples de tels polymères sont donnés sur le Schéma 14.

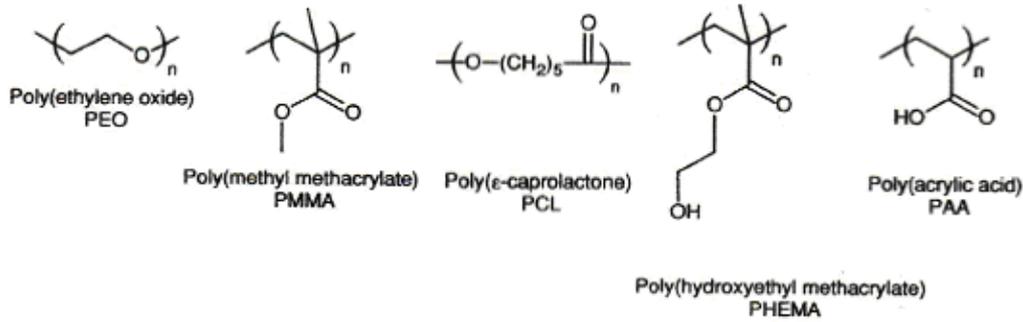


Schéma 14 : Polymères ayant des sites donneurs et/ou accepteurs de liaisons hydrogène <sup>100</sup>

Les liaisons éther avec, par exemple, le polyoxyde d'éthylène (PEO)<sup>115</sup> et les liaisons ester <sup>116, 117</sup> telles que celles du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)<sup>118</sup> ou d'un polyester sont capables de former des liaisons hydrogène avec un groupement silanol du précurseur inorganique. De même les polycaprolactones, très souvent utilisés de part leurs propriétés de biodégradabilité, interagissent *via* leurs groupements carbonyle avec les silanols issus de l'hydrolyse. Dans ce contexte, Jérôme et coll.<sup>38-40</sup> ont mis en évidence la formation d'interactions non covalentes au sein d'un hybride constitué d'un mélange de TEOS et d'une poly( $\epsilon$ -caprolactone)hydroxy téléchélique (PCL) dont les groupements réactifs ont été estérifiés par de l'acide acétique et de la triéthyle amine. Les conditions de synthèse (HCl,  $R = 4$ ,  $T_{\text{ambiante}}$ ) excluent alors la formation de liaisons covalentes entre les deux phases mais la présence d'interactions hydrogène entre les fonctions carbonyle de la PCL et les fonctions silanol résiduelles est avancée et mise en évidence par spectroscopie infrarouge (Figure 5).

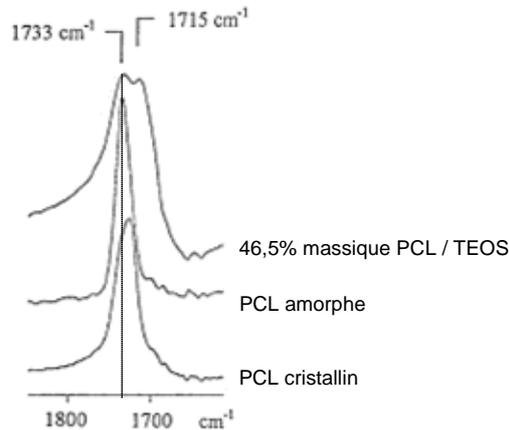


Figure 5 : Spectres IR dans la région des groupements carbonyle (-C=O) d'une PCL cristalline, amorphe et d'un film hybride PCL/TEOS (54,5/45,5% massique) <sup>101</sup>

Pour le matériau hybride PCL/TEOS, une nouvelle bande d'absorption apparaît à  $1715 \text{ cm}^{-1}$  et confirme la présence de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle et les silanols issus du TEOS hydrolysé.<sup>105, 119</sup> Par comparaison des intensités relatives des différentes bandes -C=O, 20% environ des groupements ester de la PCL sont impliqués dans des liaisons hydrogène.

La formation de liaisons hydrogène peut être exacerbée par la présence au sein d'une même macromolécule de groupements accepteurs et donneurs comme dans le cas d'un polyméthacrylate d'hydroxyéthyle (PHEMA)<sup>43, 47-49</sup> ou de PCL fonctionnalisés hydroxyle<sup>69, 101</sup>. Chin *et coll.*<sup>104</sup> ont élaboré des matériaux hybrides à base de TEOS (30% en masse par rapport au PHEMA) et de PHEMA en présence de méthanol sous catalyse acide avec une proportion molaire H<sub>2</sub>O/TEOS (*R*) égale à 8. Afin de définir la nature des interactions O/I, le spectre par FTIR du PHEMA seul a été comparé au matériau hybride (Figure 6).

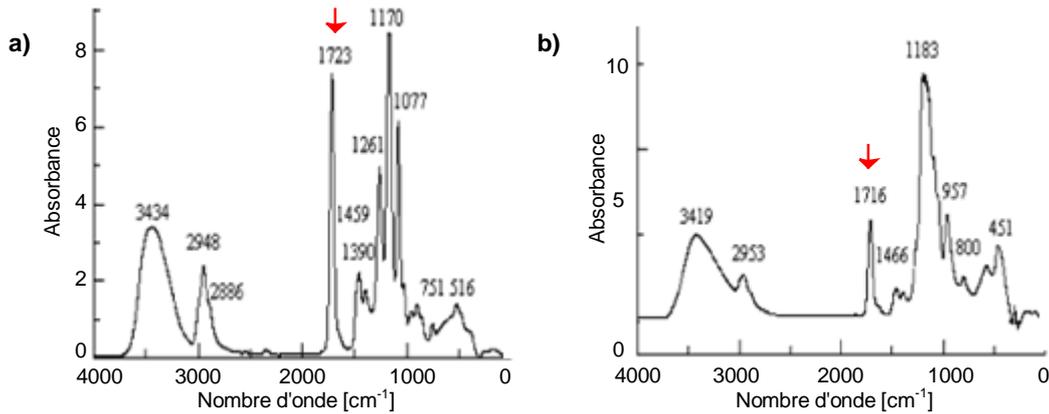


Figure 6 : Spectre FTIR du a) PHEMA et b) du matériau hybride PEMA/TEOS (70:30 massique)<sup>104</sup>

Le pic correspondant aux fonctions carbonyle du PHEMA est décalé de 1 723 cm<sup>-1</sup> (Figure 6 a) à 1 716 cm<sup>-1</sup> pour le PHEMA/TEOS (Figure 6 b), indiquant la présence de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle et les fonctions silanol et hydroxyle du PHEMA. De même, l'analyse des absorbances des fonctions hydroxyle confirme la présence des liaisons hydrogène fortes intra et intermoléculaires. Ce système hybride a été comparé (Figure 7) à un nanocomposite à base de silice colloïdale préformée dispersée au sein de la matrice PHEMA (30% en masse de SiO<sub>2</sub> par rapport au PHEMA) qui ne présente pas de telles interactions à l'exception des interactions, peu nombreuses, entre la surface de la silice et le PHEMA.

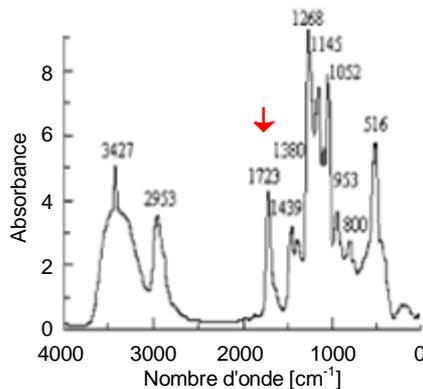


Figure 7 : Spectre FTIR du matériau hybride PEMA/SiO<sub>2</sub> colloïdale (70:30 massique)<sup>104</sup>

Cet exemple met en évidence l'intérêt du procédé d'hydrolyse/condensation inorganique *in-situ* par voie sol-gel en milieu polymère pour augmenter le nombre d'interactions O/I fortes compte tenu de la grande quantité d'interfaces générées en comparaison d'une simple modification par des (nano)particules d'un polymère.

La compatibilité initiale entre les composantes organiques et inorganiques peut donc être améliorée si les fonctions silanol issues du précurseur hydrolysé interagissent avec le polymère *via* des interactions physiques comme des liaisons hydrogène. La présence de fonctions hydroxyle sur le polymère peut mener également à un couplage covalent -SiOC- avec les fonctions silanol du précurseur inorganique hydrolysé dans les conditions de réactions particulières et ainsi former un matériau hybride de classe II. Ces derniers sont présentés dans le paragraphe suivant.

D'autres polymères, tel que l'acide polyacrylique (PAA)<sup>50-52</sup> peuvent à la fois former des liaisons hydrogène et agir comme un catalyseur dans les réactions d'hydrolyse et condensation.

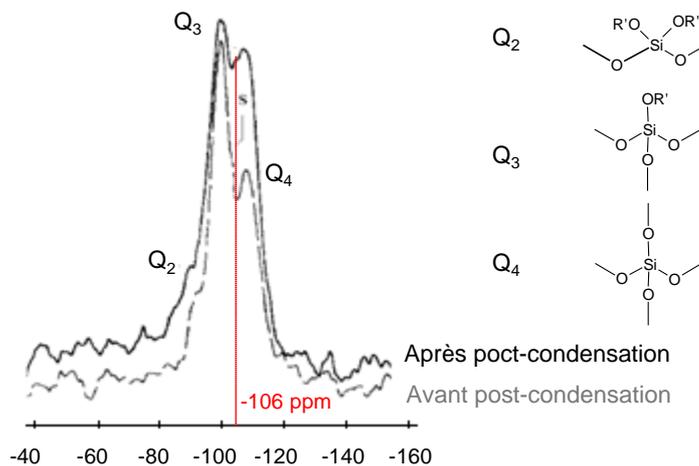
### 3.2.2. Hybrides de classe II

De nombreux travaux reportent l'élaboration de films et revêtements hybrides de classe II,<sup>41-43, 51, 99-101, 105-110, 120</sup> ceux-ci présentent une interface O/I plus forte que dans le cas des matériaux hybrides de classe I. Des liaisons covalentes entre phases organiques et inorganiques peuvent provenir de réactions entre (i) les espèces hydrolysées et les groupements réactifs du polymère, ou (ii) les groupements portés par des ligands organiques du précurseur et les groupements réactifs du polymère.

Dans le premier cas, des liaisons covalentes -Si-O-C- résultantes de la réaction de polycondensation entre les fonctions hydroxyle d'un polymère ou oligomère et les fonctions silanol du composé inorganique ont été démontrées.<sup>41, 60-62</sup> Par exemple, les travaux de Frings *et coll*<sup>7</sup> ont mis en évidence de tels couplages covalents interfaciaux pour des matériaux hybrides à base d'un polyester hydroxy téléchélique (synthétisé à partir de diacide isophtalique, d'acide adipique, de diol néopentylglycol et de triméthylolpropane) et de TEOS en milieu acide (acide para-toluènesulfonique : pTSA) sous forme de revêtement (polymérisation 1 h à 140°C puis 10 min à 200°C). La présence de couplages covalents -SiOC- a été mise en évidence par extraction par reflux dans le THF (1 nuit) d'une partie du

matériau hybride après une post-condensation (30 min à 200°C) dont la quantité de résidu augmente par rapport à celui suite à une extraction totale du polymère. Par ailleurs, ce type de couplage est sensible à l'hydrolyse (humidité ambiante) du fait d'une diminution de la quantité de résidu observée après extraction en fonction du temps.

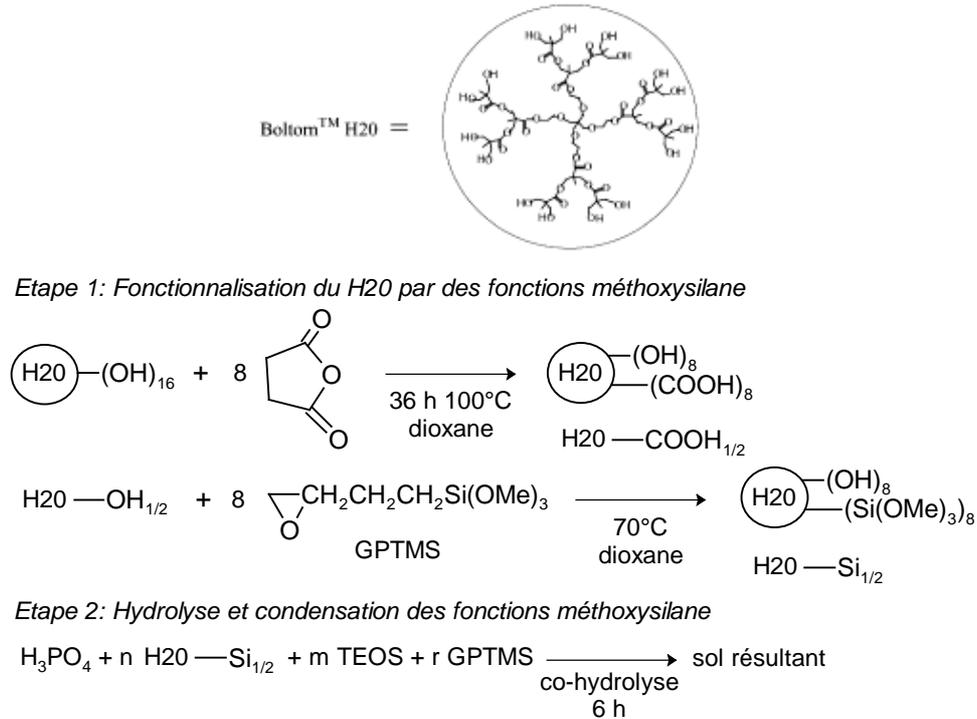
De même, Gev Hsu et coll.<sup>105</sup> ont démontré ce type de liaison sur un matériau hybride à base d'un polyester linéaire porteur de fonctions hydroxyle (HLP) et de TEOS (HLP/SiO<sub>2</sub> 84/16 en masse). Les auteurs ont mis en évidence, par FTIR, la formation d'interactions hydrogène entre les fonctions hydroxyle et carbonyle du polyester et le TEOS hydrolysé. Après un post-traitement thermique (150°C pendant 3 h), les liaisons hydrogène disparaissent au profit de couplages covalents –SiOC– entre les fonctions hydroxyle du polyester et les groupements silanol après déshydratation (RMN <sup>29</sup>Si CP-MAS) (Figure 8).<sup>121</sup>



**Figure 8 : Evolution de l'état de condensation des espèces inorganique (RMN <sup>29</sup>Si solide) du matériau hybride HPL/SiO<sub>2</sub> (84/16% massique) (--) avant et (—) après post-réticulation 3 h à 150°C<sup>105</sup>**

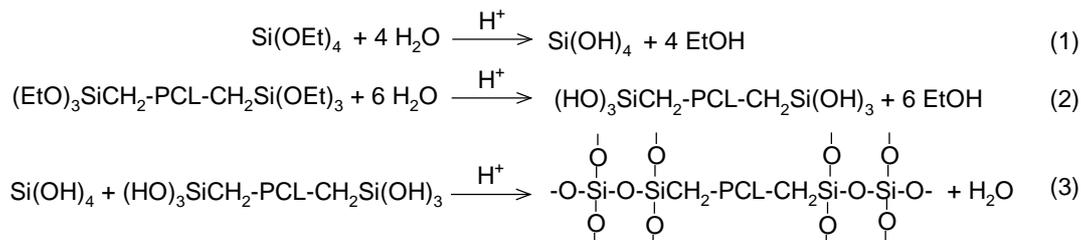
Des couplages covalents plus stables que les liaisons –SiOC– sont préférables dans l'élaboration de matériaux hybride de classe II. Ces couplages sont apportés grâce à l'utilisation d'agents de couplage interfaciaux qui sont alors des alcoxysilanes organiques de type R'<sub>4-n</sub>Si(OR)<sub>n</sub> qui sont porteurs de groupements organiques réactifs R'.<sup>8, 122</sup> L'alcoxysilane (OR) co-condense par réactions d'hydrolyse/condensation avec un précurseur inorganique comme ceux décrits précédemment. Le ligand porteur d'une fonction R' réactive (par exemple une fonction oxirane, amine, isocyanate, vinyl, ou méthacrylate) est choisi de façon à réagir avec la composante organique (polymère ou monomère). Les agents de couplage peuvent être additionnés au mélange réactionnel<sup>41, 42, 123, 124</sup> ou greffés de façon covalente au polymère<sup>71, 101, 103, 118, 123</sup>. Ainsi Shi et coll.<sup>123</sup> ont élaboré un système à base de

polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 partiellement fonctionnalisé par des fonctions méthoxysilane auquel du tétraéthoxysilane (TEOS), du 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et de l'acide phosphorique ont été additionnés pour co-réagir (Schéma 15). Ce mélange est mis en œuvre sous forme de membranes séchées suivant plusieurs étapes (de la température ambiante à 150°C).



**Schéma 15 : Synthèse d'un matériau hybride O/I à base d'un polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 partiellement fonctionnalisé méthoxysilane, de GPTMS et de TEOS avant d'être mis en forme et post-condensé**<sup>123</sup>

De la même manière des fonctions triéthoxysilane ont été greffées sur une PCL  $\alpha,\omega$ -hydroxylée par Jérôme et coll.<sup>101, 102</sup> afin de co-condenser avec le TEOS. La fonctionnalisation est réalisée par réaction du 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane sur les fonctions hydroxyle du PCL. Les réactions d'hydrolyse/condensation sont réalisées en présence de THF à température ambiante et en considérant une quantité stœchiométrique d'eau (par rapport au nombre de fonctions alcoxyde hydrolysables). Des films transparents ont ainsi été obtenus (Schéma 16).



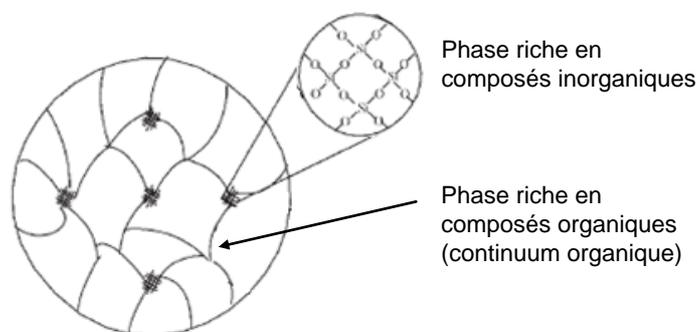
**Schéma 16 : Réactions d'hydrolyse/condensation durant l'élaboration des matériaux hybrides à base de PCL fonctionnalisé triéthoxysilane et de TEOS**<sup>101, 102</sup>

L'élaboration de matériaux de classe II est donc basée sur la formation d'un couplage covalent de type (i)  $-SiOC-$  par réaction à haute température ( $> 150^{\circ}C$ ) de fonctions hydroxyle du polymère avec les fonctions silanol du précurseur inorganique hydrolysé, mais ce couplage est néanmoins sensible à l'hydrolyse, ou (ii)  $-SiC-$  plus stable *via* l'addition d'un agent de couplage alcoxyasilane (agent interfacial) porteur de groupements organiques réactifs. Ce dernier couplage est le plus répandu<sup>49, 51, 55, 65 125</sup> et peut être activé par voie thermique et/ou photochimique faisant appel à différents types de chimie (condensation, polymérisation radicalaire ou cationique).

#### 4. MORPHOLOGIE FINALE DES REVETEMENTS HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES

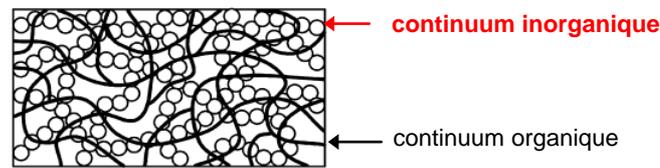
La formation des matériaux hybrides O/I est issue d'un mécanisme de séparation de phase lors des réactions d'hydrolyse et de condensation entre les domaines riches en espèces inorganiques et ceux riches en polymère. L'ensemble des paramètres décrits dans la partie 2 a une influence sur le mécanisme de formation de la morphologie organique/inorganique, ce qui permet d'accéder à une large gamme de morphologies finales et donc de propriétés.<sup>11, 67, 68</sup> En effet, tout paramètre ou caractéristique d'un constituant (précurseur inorganique, monomère ou polymère organiques, milieu de réaction, ...) influence ce mécanisme de séparation de phase induite par la réaction sol-gel (RIPS).

La phase riche en inorganique peut alors être générée sous forme de nanoparticules (Schéma 17) avec une interface faible ou covalente dans une matrice riche en polymère (continuum) (respectivement matériaux hybrides de Classe I ou II).



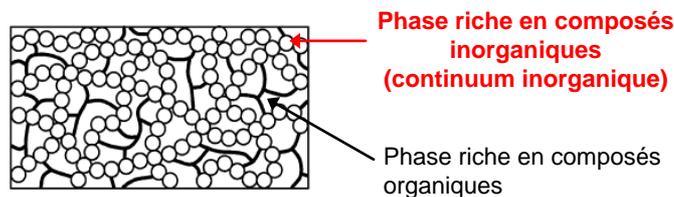
**Schéma 17 : Morphologie O/I de type nanoparticules dispersées au sein d'une matrice polymère (continuum)<sup>42</sup>**

La phase inorganique peut également former un réseau inorganique au sein d'un continuum organique pour conduire à la formation d'une structure co-continue O/I (Schéma 18).



**Schéma 18 : Morphologie O/I de type continuum organiques et inorganiques** <sup>126</sup>

Enfin, la phase riche en organique peut se trouver dispersée au sein d'un continuum riche en inorganique, on parle alors d'un phénomène d'inversion de phase (Schéma 19).



**Schéma 19 : Percolation des espèces inorganiques conduisant à une morphologie O/I de type continuum riche en espèces inorganiques** <sup>126</sup>

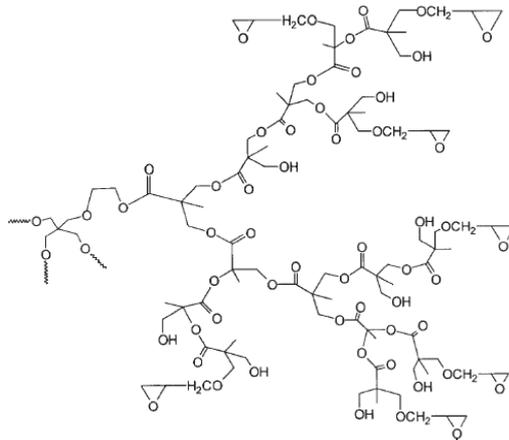
En effet, comme dans tout système généré à partir d'un mécanisme de séparation de phase, au-delà d'une fraction critique, la percolation de la phase inorganique intervient, le matériau O/I passe de la structure d'un polymère nanocomposite à un système inorganique fragile. La taille des domaines résultants de la structuration des deux phases peut s'étendre du nanomètre au micromètre suivant notamment les interactions (paramètres de solubilité  $\delta$  et d'interaction  $\chi$ ) et leur évolution. La prédiction des mécanismes de séparation de phase dans de tels systèmes reste difficile compte tenu de la multiplicité des espèces en présence en cours des réactions d'hydrolyse et de condensation. Son contrôle permet de répondre à des critères de filmabilité mais aussi de transparence finale dans l'élaboration de revêtements hybrides O/I. De plus, la présence de domaines de taille nanométrique voire moléculaire permet d'augmenter grandement l'interface O/I pour ainsi améliorer de façon optimale les propriétés finales du matériau hybride.<sup>8</sup>

La caractérisation des morphologies est donc un élément essentiel dans l'étude des matériaux hybrides O/I. La morphologie des matériaux hybrides est généralement observée par des techniques de microscopie électronique à balayage, à transmission, à champs proche ou par diffusion des rayons X.<sup>8</sup> Toutefois, le comportement viscoélastique en volume des matériaux hybrides O/I, caractérisé par analyse mécanique dynamique aux petites déformations (DMA)

et en particulier l'évolution du module élastique  $E'$  en fonction de la température permet d'accéder à certaines caractéristiques de la morphologie finale.<sup>31, 99, 127</sup> En outre, l'évolution de l'amortissement  $\tan \delta$  avec la température, qui met en évidence les mécanismes moléculaires dissipatifs au passage de la transition mécanique permet de mieux comprendre l'influence de la nature de l'interface entre les phases organiques et inorganiques sur la morphologie.<sup>99, 124</sup>

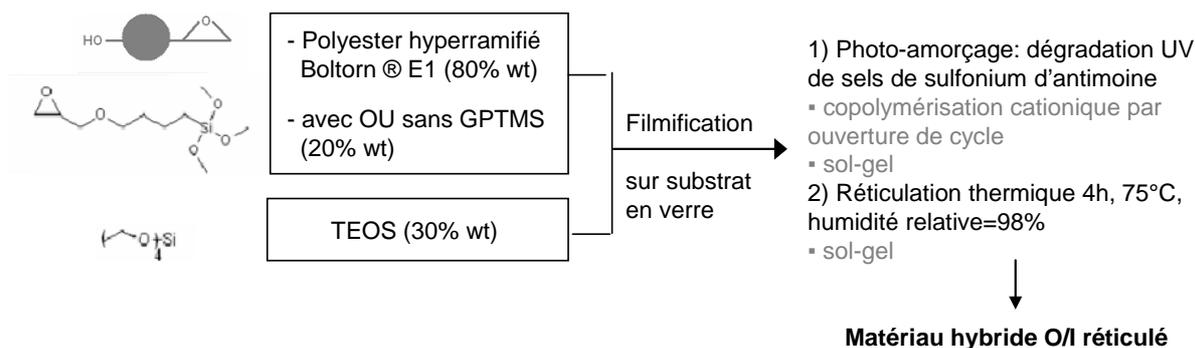
#### 4.1. Influence de la nature de l'interface organique/inorganique : classe I ou II

La nature de l'interface entre les deux phases joue un rôle non négligeable sur la structuration et donc sur la morphologie finale. L'étude réalisée par E. Sangermano et coll.<sup>41</sup> permet de comparer la morphologie obtenue sur des matériaux hybrides de classe I et II. Ces auteurs ont synthétisé deux matériaux hybrides à base de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> E1, partiellement fonctionnalisé par des groupements oxirane (Schéma 20) et de TEOS (30 % massique) en présence ou non d'un agent de couplage, le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS).



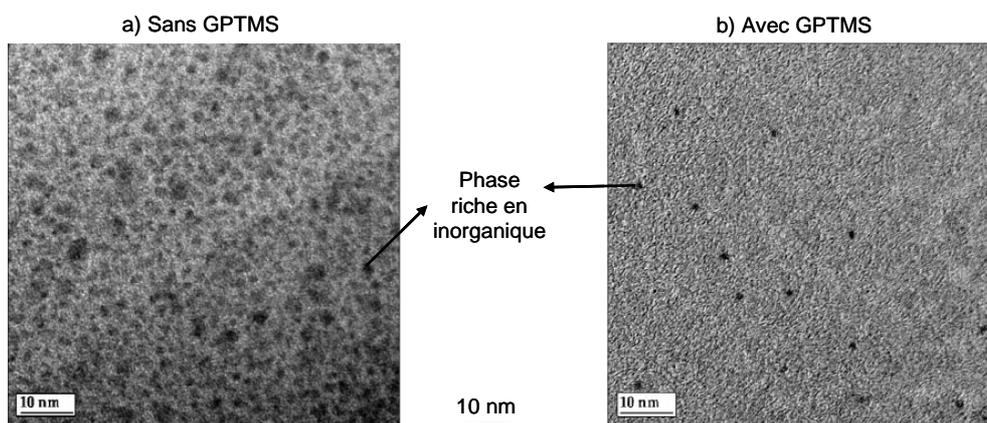
**Schéma 20 : Polyester hyperramifié partiellement fonctionnalisé oxirane (Boltorn<sup>®</sup> E1) anciennement commercialisé par Pertsorp**

Comme cela est expliqué sur le Schéma 21, le GPTMS est susceptible de co-réagir avec les fonctions oxirane du polyester Boltorn<sup>®</sup> E1 par copolymérisation cationique amorcée par voie photochimique (matériau O/I de classe II).



**Schéma 21 : Elaboration de revêtements hybrides O/I à base de polyester hyperramifié Boltorn® E1 / TEOS / avec ou sans GPTMS, obtenus par réticulation photochimique (UV) puis thermique <sup>41</sup>**

Les revêtements élaborés sont optiquement transparents, ce qui prouve que les domaines séparés ont des dimensions inférieures à 400 nm. De plus, par microscopie à transmission (Figure 9 b), il est montré qu'en présence de l'agent de couplage GPTMS, les phases organiques et inorganiques ont une interface diffuse avec des domaines riches en inorganique de taille nanométrique (2 à 3 nm).



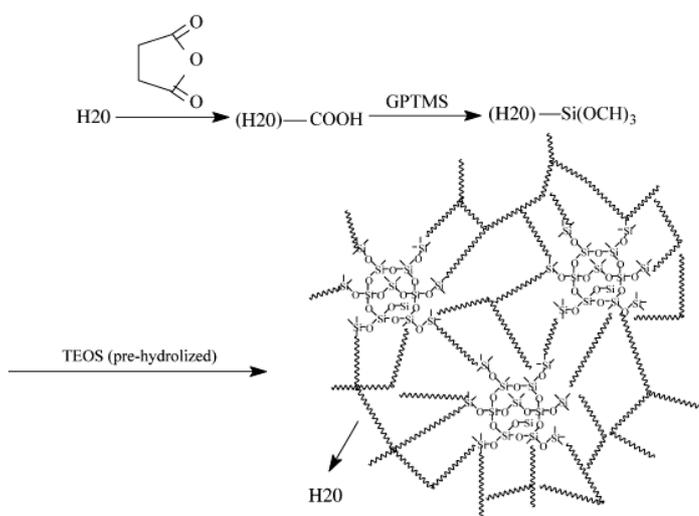
**Figure 9 : Clichés de MET de revêtements hybrides à base de Boltorn® E1 / TEOS a) avec et b) sans GPTMS <sup>41</sup>**

En revanche, la taille des domaines riches en inorganique augmente de façon significative en l'absence d'agent de couplage et traduit une tendance à l'agglomération des nanoparticules inorganiques formées (Figure 9 a). Les auteurs en déduisent que la présence d'un agent de couplage induisant des liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques limite la séparation de phase (effet tensio-actif).<sup>118</sup> La taille des domaines inorganiques en demeure réduite, ce qui peut générer des réseaux organiques et inorganiques interconnectés.

Les travaux de Frings et coll.<sup>7</sup> ont mis en évidence que seuls des matériaux hybrides transparents à base de polyester et de TEOS ont pu être obtenus en présence de groupements hydroxyle sur le polyester (et non d'acide carboxylique) et en milieu acide (et non basique). Les auteurs l'expliquent par la présence de fortes interactions entre les phases O/I limitant la

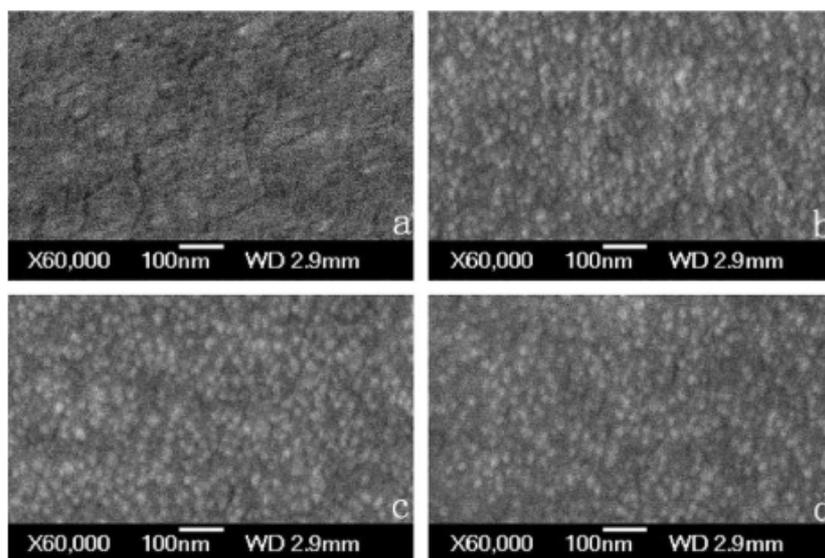
macroséparation de phase. Ces interactions seraient issues en partie des liaisons hydrogène entre les fonctions carbonyle du polyester et les fonctions silanol du TEOS hydrolysé et majoritairement par le couplage covalent –SiOC- formé par la polycondensation entre les fonctions hydroxyle du polyester et le silanol.

De même, Shi et coll.,<sup>43</sup> ont élaboré des matériaux hybrides de classe II à partir de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 fonctionnalisé par des groupements méthoxysilane - (OME)<sub>3</sub> (nommé H20-Si) et de TEOS préhydrolysé (Schéma 22).



**Schéma 22 : Elaboration de matériaux hybrides polyester hyperramifié fonctionnalisé méthoxysilane /TEOS<sup>43</sup>**

Des nanoparticules inorganiques d'environ 6 à 9 nm sont réparties de façon homogène au sein du polyester quelque soit la teneur en silicium, ce qui traduit le rôle important des couplages covalents –SiC- entre les deux phases lors de la synthèse du matériau hybride (Figure 10).

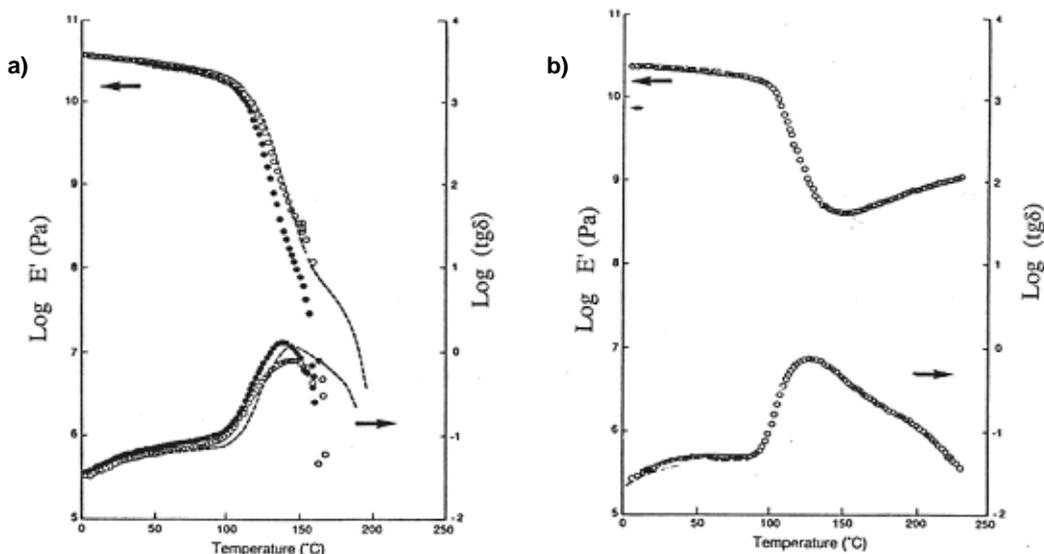


**Figure 10 : Clichés MEB du a) polyester H20-Si, et des hybrides H20-Si/TEOS contenant b) 12, c) 18 et d) 29% massique de silice<sup>43</sup>**

## 4.2. Influence de la teneur en composés inorganiques

Quand une composante inorganique est introduite au sein d'un polymère, un renforcement des propriétés mécaniques est attendu. S'il y a des interactions physiques et/ou covalentes entre les phases, des modifications de mobilité moléculaire doivent se traduire en particulier par une augmentation de la valeur de la transition mécanique (correspondant à la température pour laquelle une valeur maximale de  $\tan \delta$  est observée) et par la présence d'un plateau dans le domaine caoutchoutique pour le module d'élasticité  $E'$ , non observé dans le cas d'un polymère seul.<sup>31, 128</sup> En effet, un polymère thermoplastique voit ses propriétés mécaniques s'effondrer après le passage de  $T_\alpha$  c'est-à-dire dans le domaine caoutchoutique. Un plateau caoutchoutique caractéristique d'une percolation de liaisons peut être observé à partir d'une fraction critique en précurseurs inorganiques. La valeur du module au plateau caoutchoutique dépend des liaisons covalentes entre les phases inorganiques et organiques développées pendant la synthèse à la manière de sa dépendance avec la densité de réticulation (même si dans ce cas, la valeur du module ne peut permettre de calculer une densité de réticulation ou une masse entre nœuds *via* la loi de l'élasticité caoutchoutique).

Landry et coll.<sup>31</sup> illustrent ce phénomène en étudiant l'influence de la teneur massique en TEOS sur les propriétés mécaniques dynamiques d'un système hybride polyméthacrylate de méthyle (PMMA)/TEOS (Figure 11).

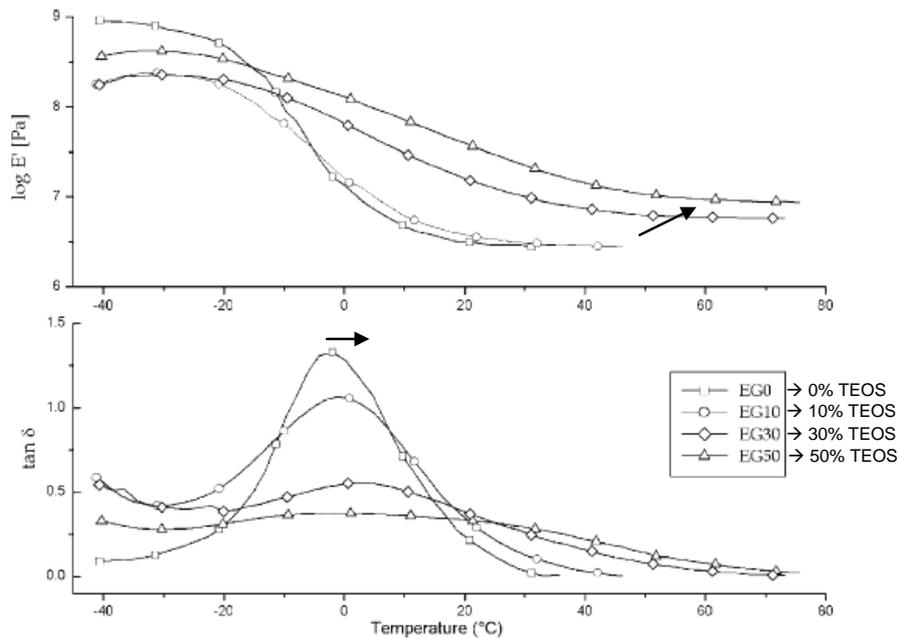


**Figure 11 : Influence de la teneur massique en TEOS a) (●) 11%, (○) 17%, (---) 24% et b) 53% sur l'évolution du module  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour un système hybride PMMA/TEOS<sup>31</sup>**

Lorsque la teneur en TEOS est faible le module  $E'$  s'effondre après  $T_\alpha$  (Figure 11 a), c'est-à-dire au passage de la transition vitreuse de la phase riche en PMMA, alors que pour des taux

de TEOS élevés le matériau présente un plateau caoutchoutique (Figure 11 b). Le système hybride se comporte alors comme un réseau tridimensionnel inorganique sans que la température  $T_{\alpha}$  du polymère ne soit modifiée même si des liaisons hydrogène existent aux interfaces.

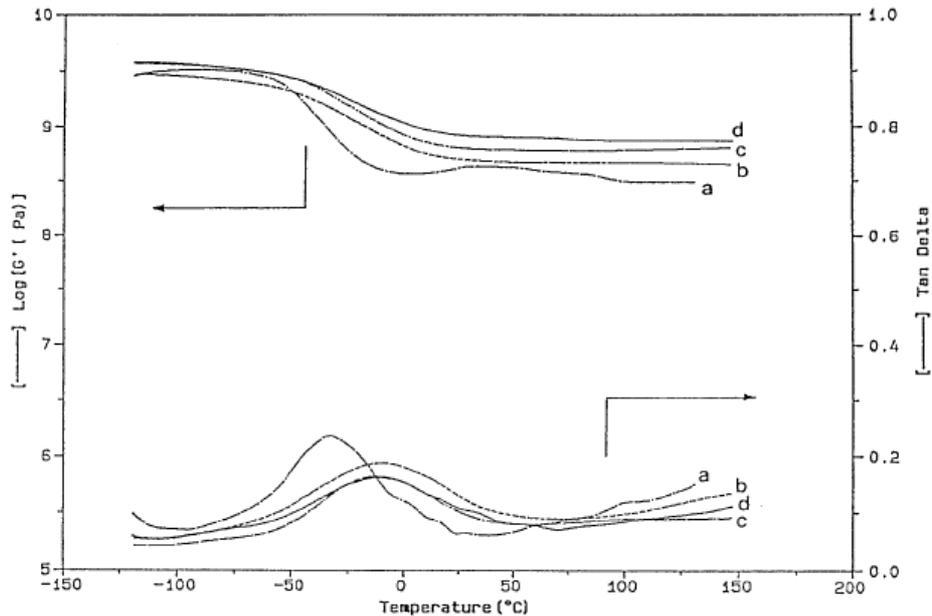
Dans l'étude précédemment citée (Sangermano et coll.),<sup>41</sup> il a été montré que l'augmentation de la teneur en TEOS a une influence significative sur les valeurs de  $T_{\alpha}$  (Figure 12). Dans ce cas, un plateau caoutchoutique est toujours présent, même pour des faibles fractions de TEOS, compte tenu de la présence de nombreuses fonctions réactives oxirane du polymère hyperramifié utilisé.



**Figure 12 : Influence de la teneur en TEOS ( $\square$ ) 0%, ( $\circ$ ) 10%, ( $\diamond$ ) 30%, ( $\Delta$ ) 50% sur l'évolution du module  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour un système hybride polyester hyperramifié fonctionnalisé oxirane/TEOS/GPTMS (1 Hz)<sup>41</sup>**

Les auteurs déduisent que les domaines riches en espèces inorganiques sont finement dispersés à une échelle moléculaire au sein de la matrice polymère avec de fortes interactions aux interfaces limitant la mobilité moléculaire du polymère. L'augmentation de  $T_{\alpha}$  avec la teneur en inorganique peut être reliée à l'augmentation du module  $E'$  au plateau caoutchoutique, s'expliquant d'après les auteurs par un plus grand nombre d'interactions coopératives entre les phases O et I. Les particules inorganiques formées durant le procédé sol-gel sont en effet plus denses et interconnectées au polymère *via* la présence de l'agent de couplage GPTMS ce qui augmente la 'densité de réticulation' apparente du matériau O/I final.

Comme on l'a vu, un continuum inorganique contenant la phase organique (inversion de phase) est obtenu lorsqu'une grande quantité de précurseur inorganique est introduite dans le système initial. Des matériaux O/I ont ainsi été élaborés à base de polyester polycaprolactone hydroxy téléchélique ( $\alpha,\omega$ -OH PCL) et de TEOS en proportion massique PCL/TEOS 80/20 à différents temps et températures.<sup>101</sup> Les valeurs de module d'élasticité  $E'$  observées dans le domaine caoutchoutique pour ces matériaux hybrides sont élevées ( $> 10^9$  Pa) indiquant la formation d'un continuum inorganique (Figure 13).



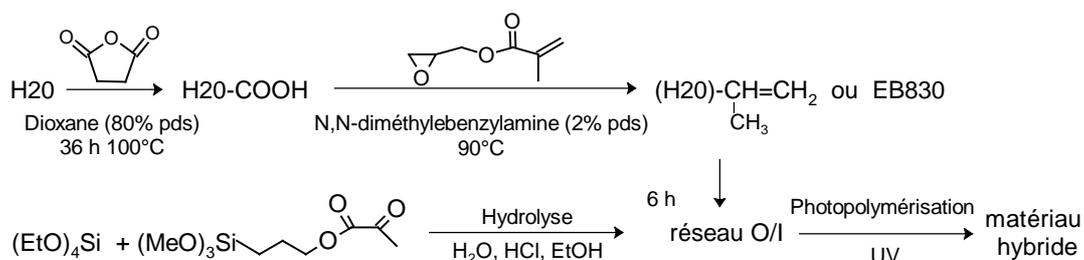
**Figure 13 : Influence du temps de condensation a) 25°C, b) 6 h à 100°C, c) 24 h à 100°C et d) 48 h à 100°C sur le module  $E'$  et  $\tan \delta$  des matériaux hybrides  $\alpha,\omega$ -OH PCL ( $M_n = 400$  g/mol) /TEOS à 20/80 (% massique) (0,5 Hz)<sup>101</sup>**

Le module  $E'$  au plateau caoutchoutique ainsi que la  $T_g$  varient peu avec le temps de condensation et peut s'expliquer par un phénomène de vitrification de la phase riche en inorganique qui limite la diffusion des espèces non réagies. Des analyses par extraction de la PCL non liée chimiquement au matériau hybride réticulé ont montré que la proportion de PCL extraite varie très peu après une étape de réticulation à 100°C, ce qui confirme ces hypothèses.

### 4.3. Influence de la microstructure du polymère

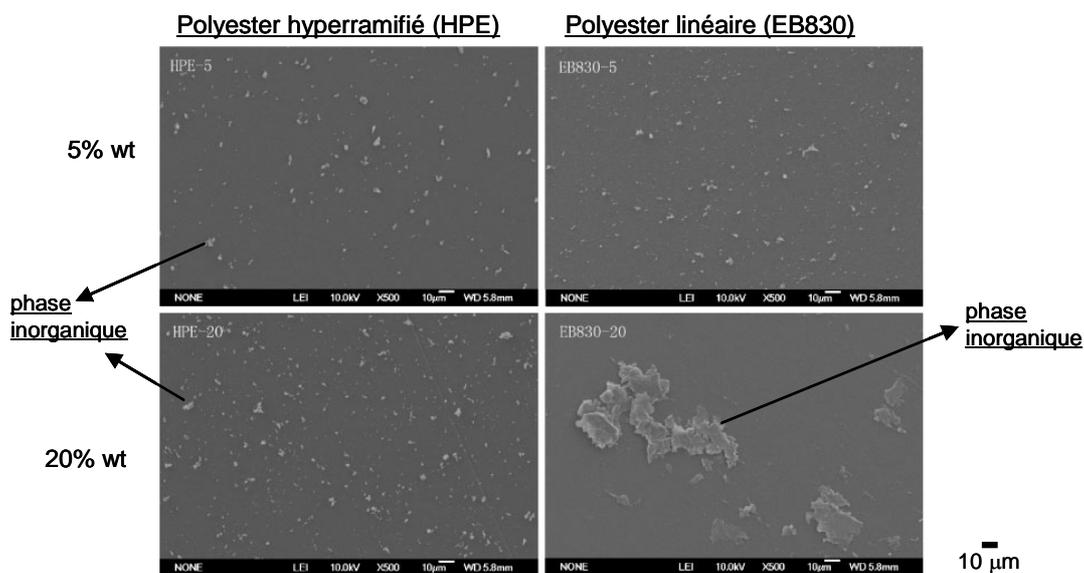
Les parties précédentes ont clairement mis en évidence que les interactions développées entre les espèces organiques et inorganiques lors de la synthèse du matériau hybride sont à l'origine de différentes morphologies qu'il est possible d'obtenir. Ainsi, la microstructure du polymère utilisé joue un rôle significatif. Pour illustrer ce rôle, nous pouvons citer comme

exemple les travaux de Shi et coll.<sup>42</sup> qui ont étudié l'influence de l'architecture moléculaire d'un polymère (ramifié ou linéaire) sur la morphologie et les propriétés finales d'un matériau hybride O/I élaboré par voie sol-gel. Les auteurs ont utilisé des polyesters de structure différente en tant que composante organique avec en particulier un polyester hyperramifié (HPE) Boltorn<sup>®</sup> H20 partiellement fonctionnalisé méthacrylate et un polyester linéaire hexaacrylate Ebecryl<sup>®</sup> 830 (E830 commercialisé par UCB) (Schéma 23).



**Schéma 23 : Elaboration de revêtements hybrides O/I à base de polyester hyperramifié (Boltorn<sup>®</sup> H20) et linéaire (EB830) / TEOS / TMSPM<sup>42</sup>**

La phase inorganique constituée de TEOS et de méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle (TMSPM) (proportion molaire 3/1) est préhydrolysée par un mélange H<sub>2</sub>O/éthanol/HCl (proportion molaire 4/1/0,01). Elle est ensuite mélangée aux polyesters en utilisant des proportions massiques polyester/phase inorganique variées (100/0 à 100/20). Le revêtement hybride O/I est obtenu après polymérisation radicalaire amorcée par voie photochimique. Les matériaux hybrides résultants sont transparents. Les images en microscopie électronique en balayage (Figure 14) révèlent la formation de particules inorganiques (1 à 5 μm) pour les deux matériaux contenant 5 % massique en composé inorganique.



**Figure 14 : Clichés de MEB des matériaux hybrides O/I à base de polyester hyperramifié (Boltorn<sup>®</sup> H20) et linéaire (EB830) / TEOS / TMSPM<sup>42</sup>**

Dans le cas des matériaux à base de HPE, l'augmentation de la teneur en composés inorganiques (de 5 à 20% massique) n'induit pas de variation de la taille des particules inorganiques, ce qui traduit une bonne compatibilité entre les deux phases (Figure 14, clichés de gauche). En revanche, pour les films à base du polyester linéaire (EB 830), des agglomérats de silice de taille variant de 40 à 100  $\mu\text{m}$  sont observés lorsque la teneur en inorganique augmente à 20% massique (Figure 14, clichés de droite). Les auteurs expliquent ces différences de morphologie par une moins bonne compatibilité chimique entre les phases organiques et inorganiques, dans le cas du polyester linéaire ce qui favorise la formation d'agrégats polymorphes de plus grosse taille.

L'analyse des propriétés mécaniques par DMA et en particulier l'évolution de la transition mécanique  $T\alpha$  en fonction de la température des deux matériaux hybrides à base de HPE et de polyester linéaire (Figure 15), et ce pour différentes teneurs en composé inorganique, confirme ces hypothèses (compatibilité chimique différente entre les phases O/I suivant la microstructure du polyester).

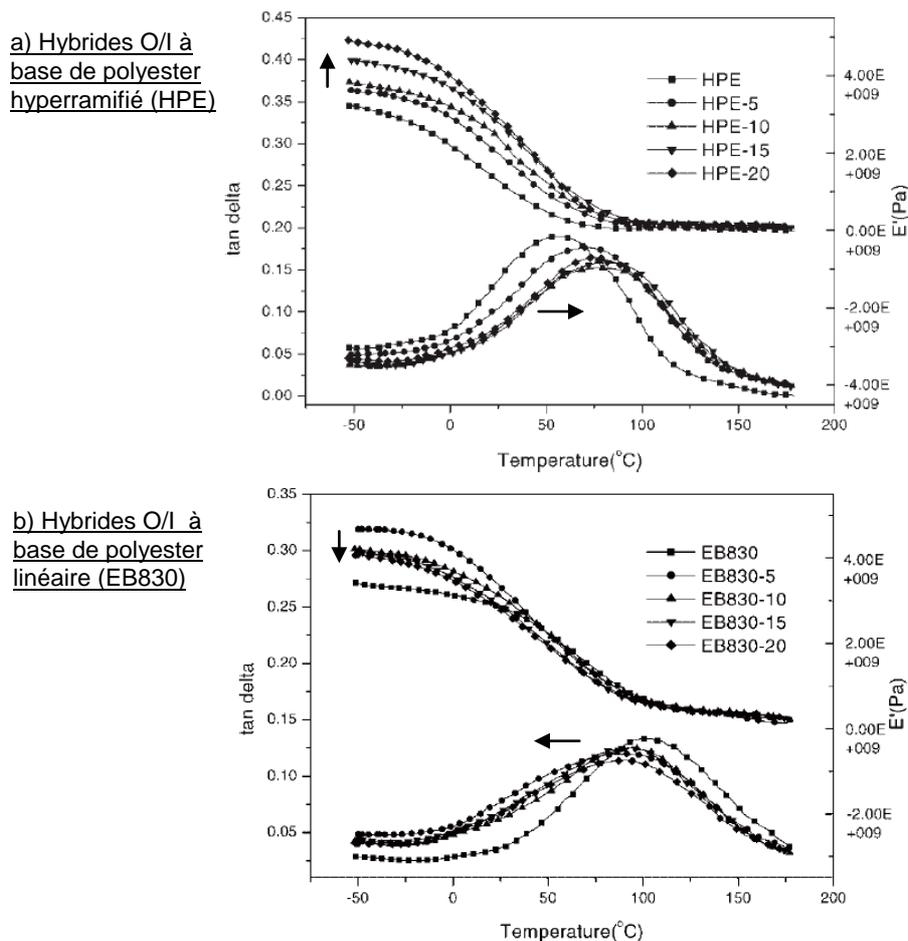


Figure 15 : Influence de la structure chimique du polyester utilisé : a) hyperramifié ou b) linéaire pour différentes teneurs en composés inorganiques (■) 0%, (●) 5%, (▲) 10%, (▼) 15%, (◆) 20% sur l'évolution du module  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz)<sup>42</sup>

En effet, pour des systèmes à base de polyester linéaire, la transition mécanique  $T\alpha$  diminue quand la teneur en composés inorganiques augmente, ce que les auteurs ont expliqué par la présence de domaines inorganiques de plus grosses tailles générés par une moins bonne compatibilité entre les phases organiques et inorganiques et conduisant ainsi à une plus grande mobilité des chaînes polyester. A l'inverse, les systèmes à base de polyester hyperramifié HPE voient leur  $T\alpha$  augmenter. Ce phénomène a été interprété comme étant lié à l'architecture particulière pseudo sphérique du polyester HPE qui conduit à la présence de nombreux groupements fonctionnels méthacrylate en surface augmentant ainsi la compatibilisation interfaciale.

#### 4.4. Bilan

La morphologie finale d'un matériau hybride O/I est principalement conditionnée par la compatibilité chimique entre les composés organiques et inorganiques, compatibilité qui est modifiée en cours des réactions d'hydrolyse et de condensation. Si les phases interagissent fortement, la séparation de phase sera limitée et une morphologie à l'échelle nanométrique sera générée. L'interface O/I peut donc être modulée en partie (*i*) en modifiant la nature chimique des groupements le long ou en fin de chaîne macromoléculaire ou du précurseur inorganique, ou (*ii*) en modifiant les paramètres liés aux réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique pour gérer la présence d'espèces inorganiques hydrolysées, réactives avec les autres espèces inorganiques mais aussi avec le polymère.

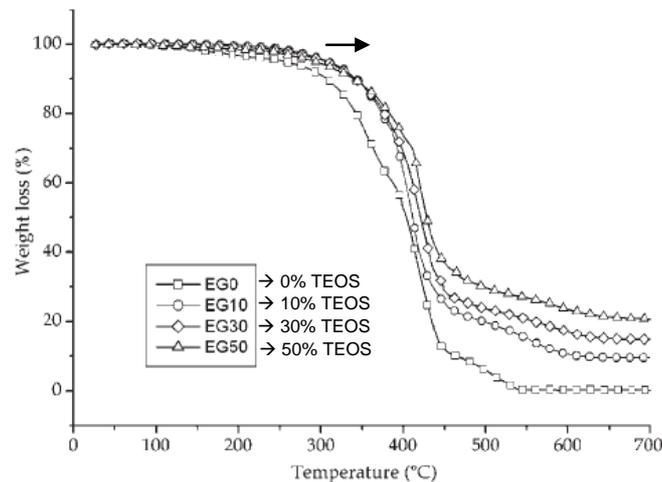
## 5. PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES

Les propriétés finales des matériaux hybrides O/I sont intimement liées à la structuration des deux phases durant leur synthèse.<sup>98</sup> Cette dernière partie du chapitre bibliographique vise à décrire les travaux qui traitent de l'influence de la morphologie finale sur deux propriétés particulières des revêtements hybrides O/I à savoir (*i*) la stabilité thermique et (*ii*) de bonnes propriétés mécaniques de surface dans la mesure où l'obtention de ces deux propriétés constitue un des objectifs de ce travail de thèse.

## 5.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique est généralement quantifiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Dans ce sens, la température de décomposition de la phase organique au sein du matériau hybride O/I est souvent comparée à celle du polymère seul. Au sein d'un matériau hybride, la nature chimique du polymère conditionne toujours fortement la dégradation, cependant, la présence de domaines inorganiques de taille nanométrique agit comme une barrière isolante limitant le départ des composés organiques volatiles générés durant la dégradation.<sup>129-131</sup> De plus, dans le cas où de fortes interactions physiques ou covalentes existent entre les deux phases, la tenue en température de la phase organique peut s'en trouver améliorée.<sup>41, 42, 101</sup>

Sangermano et coll.<sup>41</sup> ont étudié la stabilité thermique des matériaux hybrides à base de polyester hyperramifié fonctionnalisé par des fonctions oxirane en présence de TEOS et de GPTMS (Figure 16) et mettent clairement en évidence que l'augmentation de la teneur en composés inorganiques améliore la tenue thermique de la composante organique.<sup>101, 131, 132</sup>

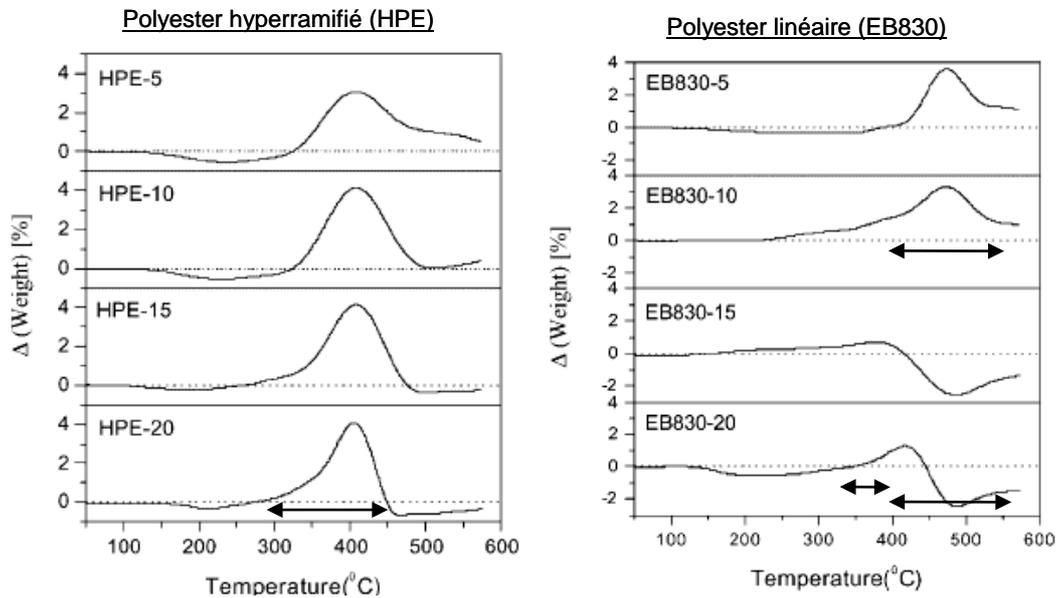


**Figure 16 : Influence de la teneur massique en TEOS ( $\square$ ) 0%, ( $\circ$ ) 10%, ( $\diamond$ ) 30%, ( $\Delta$ ) 50% sur la dégradation de la phase organique d'un système hybride polyester hyperramifié fonctionnalisé oxirane /TEOS/GPTMS<sup>41</sup>**

Par ailleurs, Shi et coll.<sup>42</sup> ont étudié l'influence à la fois de la teneur en phase inorganique synthétisée à partir d'un mélange TEOS/TMSPM (0 à 20% massique) et de la microstructure du polyester (hyperramifié ou linéaire) sur la dégradation par ATG des matériaux hybrides résultants. Pour mettre en exergue le rôle des interactions entre les deux phases, les auteurs ont soustrait la perte de masse expérimentale du matériau hybride ( $M_{\text{exp hybride}}$ ) à celle théorique ( $M_{\text{exp hybride}}$ ) qui est calculée en additionnant la perte de masse du polyester et à celle

du composé inorganique en fonction de leur rapport massique (x et y respectivement) (Figure

$$17) : \Delta M_{\text{hybride}} = M_{\text{exp hybride}} - (x M_{\text{exp polyester}} + y M_{\text{exp inorganique}}) = M_{\text{exp hybride}} - M_{\text{théo hybride}}$$



**Figure 17 : Influence de la teneur en composés inorganiques (TEOS et TMSPM) 0, 5, 10, 15 et 20% massique, et de la microstructure du polyester (hyperramifié ou linéaire) sur différence de perte de masse expérimentale par rapport à celle théorique du matériau hybride <sup>42</sup>**

Pour les matériaux hybrides à base de polyester hyperramifié (HPE), la différence de perte de masse est stable puis positive (entre 300 et 450°C), et ce quelque soit la teneur massique en phase inorganique, ce qui indique que la stabilité thermique du HPE au sein des matériaux hybrides est améliorée. Ces résultats ont été mis en relation avec la morphologie finale (Figure 14) constituée de domaines inorganiques dispersés de façon homogène au sein du polyester dû à la bonne compatibilité chimique entre les deux phases. Les fortes interactions entre les deux phases permettent d'augmenter la 'densité de réticulation' du matériau hybride conduisant à l'amélioration de sa tenue thermique. En revanche, pour les matériaux hybrides à base de polyester linéaire EB380, la différence de perte de masse devient négative à partir de 450°C pour des teneurs en composé inorganique de 15 et 20% massique. Ce comportement s'explique par la moins bonne compatibilité chimique entre les phases organiques et inorganiques, traduite comme il a été montré sur la Figure 14 par une agglomération des domaines inorganiques et par une diminution de la température de transition mécanique  $T\alpha$  (Figure 15).

La présence d'interactions fortes entre les phases riches en composés organiques et inorganiques permet de retarder la séparation des phases O/I durant l'élaboration des matériaux hybride et favorise l'obtention de morphologies à l'échelle nanoscopique dont les

phases sont intimement liées. Dans ces conditions, la dégradation thermique de la composante organique est retardée de façon non négligeable.

## 5.2. Propriétés mécaniques de surface

Une des exigences pour le développement de nouveaux revêtements hybrides concerne la résistance à la rayure et à l'abrasion. L'incorporation de domaines inorganiques *via* l'addition de nanocharges préformées ou synthétisés *in-situ* par des réactions d'hydrolyse et condensation de précurseurs inorganiques au sein d'une matrice organique est alors une voie très souvent usitée.<sup>7, 133-141</sup> Ainsi, des études relative à la compréhension des phénomènes de rayure et d'abrasion ont été développées grâce, notamment au développement de nouveaux instruments d'analyse plus performants et fiables, permettant une observation plus fine à l'échelle micro et nanométrique.<sup>137, 142-144</sup> Dans cette partie, les approches théoriques sur le comportement mécanique des revêtements ou film minces sur substrat ne sont pas rapportées. De plus, nous avons limité l'étude à des revêtements hybrides O/I synthétisés *in-situ* par voie sol-gel. Afin d'avoir une approche globale de l'influence de la composante organique sur les propriétés mécaniques de surface de ces matériaux hybrides, une approche expérimentale macrométrique (dureté, abrasion 'Taber', brillance ...) ainsi qu'une approche micrométrique et nanométrique *via* des techniques expérimentale d'indentation (profondeur de pénétration, coefficient de friction, module d'élasticité, recouvrance élastique) sont présentées dans les paragraphes suivants.

### 5.2.1. Approches expérimentales à l'échelle macroscopique

Des tests de dureté (crayon, pendule) et d'abrasion Taber, souvent couplés à des analyses de brillance ('glossmeter') avant et après abrasion des surfaces, conduisent à des études à l'échelle macroscopique.<sup>42, 43, 135, 136, 138, 141, 145-151</sup> La littérature montre essentiellement que l'apport d'une phase inorganique générée *in-situ* qui peut augmenter la densité de réticulation du polymère, permet d'augmenter la dureté de surface et la résistance à l'abrasion.

Par exemple, Shi et coll.<sup>42</sup> ont étudié la résistance à l'abrasion de revêtements hybrides (75  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur substrats de verre), à base de polyesters (hyperramifiés ou linéaires)

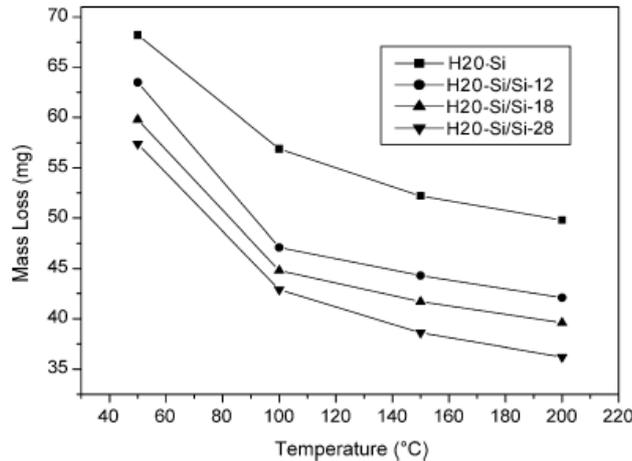
fonctionnalisés méthacrylate et d'un mélange TEOS/TMSPM, en suivant leur perte de masse et leur dureté (test pendule) (Tableau 4).

Phase organique	Précurseur [%en masse]	Résistance à l'abrasion [mg]	Dureté [s]
Polyester linéaire EB830	0	32	266
	5	23	282
	10	17	293
	15	22	299
	20	28	305
Polyester hyperramifié HPE	0	42,5	181
	5	30	197
	10	27	222
	15	21	259
	20	14	285

**Tableau 4 : Influence de la teneur en TEOS et de la nature du polyester linéaire (EB830) ou hyperramifié (HPE) sur les propriétés de résistance à l'abrasion, de dureté**<sup>42</sup>

Pour les revêtements hybrides à base de polyester linéaire, la résistance à l'abrasion diminue lors de l'ajout de phase inorganique dans le matériau, contrairement aux revêtements hybrides à base de polyester hyperramifié. Comme cela a été montré (Figure 14), la morphologie finale de ces deux types d'hybrides est différente et les propriétés mécaniques de surface et en volume sont améliorées si la séparation de phase est limitée par la présence de fortes interactions entre les deux phases.<sup>138</sup> La dureté 'pendule' dépend de la composition mais aussi de la 'densité de réticulation' du revêtement hybride. Pour le matériau à base de polyester linéaire et contenant 20% massique de composés inorganiques, la dureté augmente faiblement par rapport au polyester seul. Dans le cas des revêtements hybrides à base de polyester hyperramifié, la morphologie plus fine et notamment les domaines inorganiques dispersés au sein du polyester, contribue à augmenter la dureté pour cette même fraction de composés inorganiques.

Par ailleurs, Shi et coll.<sup>43</sup> ont étudié l'influence de la teneur en TEOS (12 à 28% massique) au sein d'un polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 fonctionnalisé par des groupements méthoxysilane (-OMe)<sub>3</sub> et l'influence de la température de réticulation sur la résistance à l'abrasion des revêtements hybrides O/I (Figure 18).



**Figure 18 : Influence de la teneur en TEOS sur l'évolution de la perte de masse (révélant la résistance à l'abrasion) en fonction de la température de réticulation pour des revêtements hybrides à base de polyester hyperramifié fonctionnalisé méthoxysilane /TEOS <sup>43</sup>**

La résistance à l'abrasion est améliorée quand la teneur en espèces inorganiques au sein du revêtement hybride augmente, ce qui s'explique par la taille nanométrique des domaines riches en phase inorganique (6-9 nm, Figure 10) répartis de façon homogène dans la matrice polyester et la densification de ces derniers par l'augmentation de la teneur en TEOS. L'augmentation de la température de réticulation des matériaux hybride améliore également la résistance à l'abrasion du part la densification des espèces inorganiques.

Cependant, une augmentation trop importante de la rigidité par l'incorporation d'une composante inorganique dense au sein d'une matrice polymère peut affaiblir la résistance à la rayure.<sup>7, 125, 135, 136, 140, 144</sup>

### 5.2.2. Approches à l'échelle micrométrique et nanométrique

Des analyses de surface plus adaptées sont maintenant effectuées sur des revêtements hybrides *via* l'utilisation d'instruments dédiés tels que le nano-indenteur<sup>7, 127, 134, 137, 144, 152-159</sup> ou encore le microscratch tester<sup>7, 137, 140, 160</sup> qui consistent à appliquer une charge à la surface des matériaux analysés. L'utilisation d'un scratch-tester est moins développée en partie du fait que la force de friction appliquée est généralement croissante rendant plus complexe l'analyse de l'essai mais elle reste néanmoins une excellente méthode d'analyse comparative.

Le principe consiste à appliquer une force constante, progressive ou incrémentale à la surface d'un revêtement à l'aide d'un indenteur et de le déplacer de telle manière à simuler une rayure (Figure 19).<sup>137</sup>

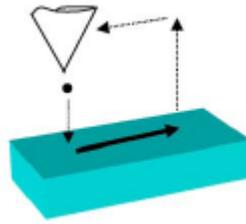


Figure 19 : Simulation d'une rayure à la surface d'un revêtement <sup>160</sup>

Un indenteur pénètre dans le revêtement en induisant des déformations locales élastiques et plastiques en fonction, entre autre, de la rigidité du matériau. Par exemple, le profil de pénétration, le coefficient de friction entre l'indenteur et la surface du revêtement sont mesurés au cours de la rayure. Une fois que la rayure est effectuée, les dommages visibles à l'échelle microscopique sont observés par microscopie optique.<sup>137</sup>

Dans la suite du paragraphe, nous avons choisi d'illustrer le comportement mécanique de revêtements hybrides O/I de structure chimique proche de ceux élaborés dans le cadre de ce travail de thèse et caractérisés par un microscratch testeur. Par exemple, les travaux de Messori et coll.<sup>139</sup> ont consisté à analyser le comportement face à la rayure de revêtements hybrides ( $100 \pm 10 \mu\text{m}$  d'épaisseur sur un substrat en verre), photoréticulés puis polycondensés, à base d'un prépolymère réactif le diméthacrylate d'éthoxylate de bisphénol A (BEMA) mélangé avec le TEOS et le 3-(méthacryloyloxy)propyltriméthoxysilane (MEMO), utilisé en tant qu'agent de couplage. Ces revêtements ont été comparés à ceux élaborés par l'addition de nanoparticules de silice préformée (Aerosil TT600) au BEMA. Au cours de la rayure (0,1 à 10 N), la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le revêtement a été suivie (Figure 20) et les profils des dommages occasionnés après la rayure à la surface des différents revêtements ont été analysés et comparés par microscopie optique (Figure 21).

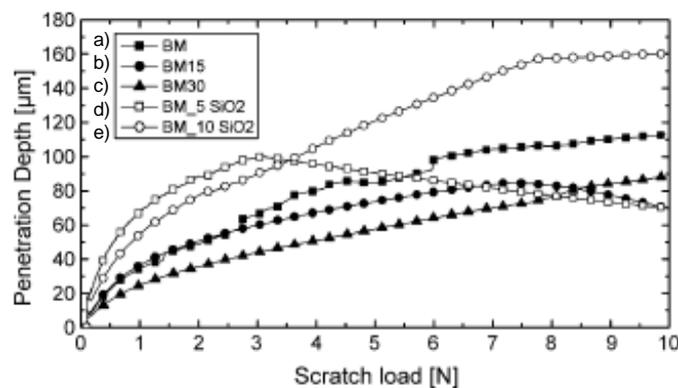
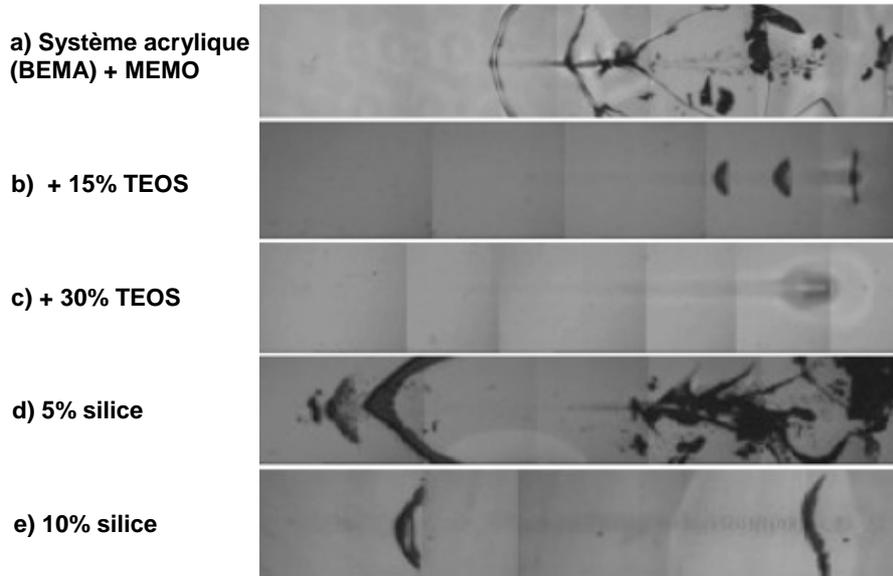


Figure 20 : Profondeur de pénétration lors de la rayure (force croissante) sur des revêtements hybrides à base de l: a) BEMA / MEMO, b) BEMA / MEMO / 15% TEOS, c) BEMA / MEMO / 30% TEOS, d) BEMA / 5% SiO<sub>2</sub>, e) BEMA / 10% SiO<sub>2</sub> <sup>139</sup>



**Figure 21 : Images par microscopie optique de l'état de surface après rayure en fonction de la teneur en composés inorganiques et de la stratégie d'élaboration (addition de nanocharges préformées *versus* procédé sol-gel) des différents revêtements hybrides O/I** <sup>139</sup>

Les valeurs des charges critiques pour lesquelles le revêtement est fissuré ( $L_{c1}$ ) puis détaché du substrat ( $L_{c2}$ ) sont déterminées *via* la visualisation optique de la rayure reliée à la force appliquée (Figure 21).<sup>137, 161</sup> Le coefficient de friction à l'interface indenteur/revêtement durant la rayure est également reporté Tableau 5.

First and second critical loads ( $L_{c1}$ and $L_{c2}$ ) and friction coefficients			
Sample	$L_{c1}$ (N)	$L_{c2}$ (N)	Friction coefficient
BM	$2.2 \pm 0.5$	$4.6 \pm 1.4$	$3.38 \pm 0.3$
BM <sub>5%</sub> SiO <sub>2</sub>	$0.1 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.1$	$4.15 \pm 0.6$
BM <sub>10%</sub> SiO <sub>2</sub>	$0.2 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$	$3.93 \pm 0.1$
BM15	$6.9 \pm 0.4$	$8.9 \pm 0.5$	$2.28 \pm 0.47$
BM30	$8.2 \pm 0.6$	Not observed	$1.31 \pm 0.3$
BM40	$5.8 \pm 0.6$	Not observed	$0.06 \pm 0.01$
BM50	$6.4 \pm 0.2$	Not observed	$0.04 \pm 0.02$
BM60	$5.4 \pm 0.3$	Not observed	$0.07 \pm 0.03$

**Tableau 5 : Valeurs des charges critiques  $L_{c1}$  et  $L_{c2}$  et des coefficients de frictions au cours d'une rayure effectuée sur différents revêtements hybrides O/I** <sup>139</sup>

Les forces de friction sont étroitement liées au mécanisme de rupture du revêtement.<sup>161, 162</sup> Elles ont pour effet d'ajouter des contraintes 'compressives' sur la surface en contact à l'avant de l'indenteur et intensifie les contraintes de rupture à l'arrière de l'indenteur.<sup>163</sup>

L'addition de silice préformée (5 ou 10% massique) détériore les propriétés de résistance à la rayure en augmentant la profondeur de pénétration (Figure 20). Ce résultat peut s'expliquer (*i*) par la présence de charges qui augmente la concentration de fortes contraintes et fragilise le revêtement et (*ii*) par le fait que les contraintes peuvent se localiser préférentiellement à

l'interface charge/matrice de part les faibles interactions interfaciales. Ces deux phénomènes mènent à la décohésion et à la formation de dommages localisés autours des particules inorganiques et sont responsables de la mauvaise résistance à la rayure du revêtement hybride.

En revanche, les résultats (Tableau 5) montrent que la résistance à la pénétration est considérablement améliorée pour les revêtements dont la phase inorganique est élaborée *in-situ* par réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs inorganiques. L'augmentation de la proportion de silice apporte une meilleure résistance à la rayure et ainsi peu de dommages en surface du revêtement sont observés. En effet, les auteurs ont mis en évidence que l'augmentation de la teneur en TEOS implique une augmentation de la valeur de transition mécanique  $T\alpha$ , du module élastique  $E'$  (DMA) et de la dureté de surface, ceci en raison de la formation d'une interface forte (covalente) entre les phases organiques et inorganiques ce qui est d'autant plus marqué en présence de l'agent de couplage. La 'densité de réticulation' apparente est ainsi plus élevée, ce qui améliore les propriétés mécaniques de surface du revêtement hybride.

Pour les revêtements renforcés par de la silice préformée (5 et 10%  $\text{SiO}_2$ ), les premiers dommages occasionnés au revêtement par l'application d'une rayure apparaissent à de faibles valeurs de charges critiques (0,1 et 0,2 N), valeurs plus faibles que celles déterminées pour la matrice organique sans silice. Pour ce type de système, l'addition de nanocharges préformées ne semble donc pas être un moyen efficace pour améliorer la résistance à la rayure. Les revêtements à base de TEOS élaborés par voie sol-gel apparaissent nettement plus résistants et en particulier, à partir de 30% massique en TEOS, la délamination des revêtements n'est plus observés ( $Lc_2 > 10$  N).

Par ailleurs, de plus faibles forces de friction sont mesurées pour les revêtements hybrides élaborés à partir de TEOS et sont augmentées par l'augmentation de la teneur en silice, ce qui confirme les résultats précédents.

Il est donc important d'avoir une dispersion inorganique à l'échelle nanométrique afin d'augmenter le nombre d'interfaces O/I ainsi que de nombreux domaines viscoélastiques apportés par le polymère et de la dureté apportée par la composante inorganique. <sup>164</sup>

## 6. CONCLUSIONS

Le procédé sol-gel basé sur des réactions d'hydrolyse et condensation d'un précurseur inorganique apparaît comme une approche de choix pour synthétiser des matériaux hybrides O/I aux propriétés spécifiques. Les réactions sont initiées par la présence d'eau et d'un catalyseur (acide ou basique) dans des conditions douces généralement variant de la température ambiante à 200°C ce qui facilite l'élaboration de matériaux mixtes O/I bien définis.

De nombreux paramètres jouent un rôle important sur les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation. Afin d'obtenir des matériaux hybrides optiquement transparents, il est préférable d'avoir des réactions d'hydrolyse rapides par rapport à la condensation. Pour ce faire, il est préférable de travailler en catalyse acide pour obtenir des espèces inorganiques linéaires ramifiées plutôt que des espèces fortement condensées sous catalyse basique. De même, l'addition d'eau en quantité demi-stœchiométrique par rapport à la quantité de groupements alcoxy ( $R = 2$ ) suffit pour hydrolyser l'ensemble des groupements alcoxysilane (dans le cas du TEOS par exemple) du précurseur inorganique, permettant ainsi les réactions de condensation. Il est important de choisir le solvant de réaction en tenant compte des interactions avec le précurseur inorganique, le précurseur hydrolysé et le solvant. Les solvants polaires/protiques et polaires/aprotiques peuvent intervenir sur les mécanismes réactionnels et ainsi ralentir les réactions d'hydrolyse et de condensation. Enfin, la présence des groupements organiques portés par l'alcoxyde métallique peut influencer les cinétiques des réactions d'hydrolyse/condensation sous catalyse acide, dépendamment de leur encombrement stérique.

La présence d'une composante organique lors des étapes d'hydrolyse et de condensation des précurseurs complexifie le système puisque la morphologie (recherchée à l'échelle nanométrique) est issue d'un processus de séparation de phase induite par les réactions. L'interface qui résultera d'une structure biphasée, c'est-à-dire la nature des interactions interfaciales, jouera un rôle essentiel sur les propriétés physiques du matériau hybride O/I. Il est alors possible d'élaborer des matériaux O/I dont les phases de nature différente interagissent par des interactions secondaires non-covalentes (type van der Waals ou interactions hydrogène) pour former ce que l'on appelle des matériaux hybrides de classe I. La formation de liaisons covalentes aux interfaces conduit aux matériaux hybrides nommés

de classe II. Ils sont généralement obtenus par l'utilisation d'un agent de couplage ou agent interfacial introduit dans le système réactionnel initial ou par l'introduction sur les composantes organiques et/ou inorganiques de groupements réactifs judicieusement choisis. Des couplages covalents de type –SiOC- peuvent être également obtenus par la réaction entre des fonctions hydroxyle et silanol au-delà de 150°C, mais ces ponts présentent une forte sensibilité à l'hydrolyse.

L'élaboration des matériaux hybrides résulte donc d'un mécanisme de séparation de phase conduisant à une morphologie constituée de domaines riches en inorganique et riches en polymère. Les morphologies finales sont alors très variées. On peut citer comme exemple l'obtention de nanodomains dispersés au sein d'une matrice polymère ou encore des phases organiques et inorganiques co-continues. D'après les différents travaux issus de la littérature et comme attendu pour un phénomène de séparation de phase induite par réaction au-delà d'une fraction de précurseur inorganique, une inversion de phase est attendue qui a pour conséquence d'induire un module au plateau caoutchoutique élevé puisque la phase inorganique gouverne alors le comportement mécanique (percolation). Cette caractéristique reflète une dispersion homogène de la phase inorganique qui est de plus interconnectée à la phase organique. Dans ces conditions, la mobilité moléculaire diminue de façon progressive par (i) la 'densification', apportée par l'augmentation de la teneur en inorganique ou l'augmentation du degré d'avancement de la réaction de condensation, ou par (ii) la formation de liaisons covalentes à l'interface entre les phases organiques et inorganiques. Cette inversion de phase menant à un continuum inorganique contenant la phase organique est généralement atteinte pour de fortes teneurs en composés inorganiques (25/75 en proportion massique de polymère/précurseur inorganique) quand une voie de synthèse considérant un polymère organique préformé est adoptée.

Les propriétés de stabilité thermique dépendent de la microstructure du polymère et sont exacerbées principalement par la présence de fortes interactions à l'interface entre les deux phases.

Les propriétés mécaniques de surface peuvent être appréhendées *via* la mesure de la dureté ou encore de la résistance à l'abrasion. Plus récemment, l'analyse des propriétés de surface à plus petite échelle a été rendue possible par le développement d'instruments spécialisés tels que le nano-indenteur ou le microscratch tester. L'addition de composés inorganiques préformés ou la génération de domaines inorganiques par réaction d'hydrolyse

condensation améliorent la dureté de surface du revêtement, ceci d'autant plus que le réseau inorganique est dense. Cependant, si la dispersion de la phase inorganique n'est pas homogène ou développe peu d'interactions avec la phase organique, les propriétés de résistance à la rayure s'en trouvent fortement amoindries. La morphologie finale au sein des revêtements hybrides doit donc être finement contrôlée afin d'améliorer de manière significative les propriétés mécaniques de surface.

## 7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Yoldas, B. E., Preparation of glass and ceramics from metal organic compound. *Journal of Material Science* **1977**, 12, (6), 1203-1208.
2. Nogami, M.; Moriva, Y., Glass formation of the SiO<sub>2</sub>--B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by the sol-gel process from metal. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, 48, (2-3), 359-366.
3. Mackenzie, J. D., Editorial. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1981**, 48, (1).
4. Sakka, S.; Kamiya, K., Glasses from metal alcoholates. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1980**, 42, (1-3), 403-421.
5. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A., Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chemistry Materials* **1995**, 7, 2010-2027.
6. Osterholz, F. D.; Pohl, E. R., Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review, in silanes and other coupling agents **1992**, 6, (1), 127-149
7. Frings, S. Organic-inorganic hybrid coatings based on polyester resins and *in-situ* formed silica. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1999.
8. Zou, H.; Wu, S.; Shen, J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (9), 3893-3957.
9. Iler, R. K., The chemistry of silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. *John Wiley & Sons Inc.* **1979**.
10. Sanchez; Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry* **1994**, 18, (10), 1007-1047.
11. Wilkes, W., Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Journal of American Chemical Society* **1996**, 8, 1667-1681.
12. Wang, D.; Bierwagen, G. P., Sol-gel coatings on metals corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, 327-338.
13. Pohl, E. R.; Osterholtz, F. D., *Molecular characterization of composite interfaces*. New-York, 1985.
14. Khimich, N. N., Synthesis of silica gels and organic-inorganic hybrids on their base. *Glass physics and chemistry* **2004**, 30, (5), 430-442.
15. Sanchez, C., *Matériaux hybrides*. MASSON ed.; 1996.
16. Gomme, C. J.; Goderis, B.; Pirard, J.-P.; Blacher, S., Branching, aggregation, and phase separation during the gelation of tetraethoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353, (24-25), 2495-2499.

17. Kaddami, H. Nanocomposites hybrides organiques-inorganiques avec différentes matrices organiques. Relation: voie de synthèse, comportement rhéologique au cours de la réticulation, morphologie et propriétés finales. Thèse, Cadi Ayyad de Marrakech, 1999.
18. Appaw, C.; Gilbert, R. D.; Khan, S. A.; Kadla, J. F., Viscoelastic Behavior of Cellulose Acetate in a Mixed Solvent System. *Biomacromolecules* **2007**, 8, (5), 1541-1547.
19. Belmares, M.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Ross, R. B.; Caldwell, G.; Chou, S. H.; Pham, J.; Olofson, P. M.; Thomas, C., Hildebrand and Hansen solubility parameters from Molecular Dynamics with applications to electronic nose polymer sensors. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, 25, (15), 1814-1826.
20. Dritsas, G. S.; Karatasos, K.; Panayiotou, C., Investigation of thermodynamic properties of hyperbranched aliphatic polyesters by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, **2009**, 1216, (51), 8979-8985.
21. Koenhen, D. M.; Smolders, C. A., The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. *Journal of Applied Polymer Science* **1975**, 19, 1163-1179.
22. Sanchez, C.; Babonneau, F., *Matériaux hybrides. II Stratégie de synthèse des matériaux hybrides A. Chimie des matériaux hybrides élaborés par la méthode sol-gel.* MASSON ed.; Paris, 1996.
23. Novak, B. M., Hybrid Nanocomposite materials between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials* **1993**, 5, 422-433.
24. Pascault, J.-P., *Matériaux hybrides. II Stratégie de synthèse des matériaux hybrides A. Polymères et hybrides organiques-inorganiques.* MASSON ed.; Paris, 1996.
25. Surivet, F.; Lam Thanh, M.; Pascault, J. P.; Pham Quang, T., Organic-inorganic hybrid materials. 1. Hydrolysis and condensation mechanisms involved in alkoxy-silane-terminated macromonomers. *Macromolecules* **1992**, 25, (17), 4309-4320.
26. Surivet, F.; Thanh My, L.; Pascault, J. P.; Mai, C., Organic-inorganic hybrid materials. 2. Compared structures of polydimethylsiloxane and hydrogenated polybutadiene based ceramers. *Macromolecules* **1992**, 25, (21), 5742-5751.
27. Kaddami, H.; Surivet, F.; Gérard, J. F.; Lam, T. M.; Pascault, J. P., Hybrid organic-inorganic materials synthesized by reaction with alkoxy-silanes: Effect of the acid-to-alkoxide ratio on morphology. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1994**, 4, (2), 183-198.
28. Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J. P., Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites. *Advanced Materials* **2003**, 15, (23), 1969-1994.
29. Ning, Y. P.; Mark, J. E., Treatment of filler-reinforced silicone elastomers to maximize increases in ultimate strength. *Polymer Bulletin* **1984**, 12, (5), 407-411.
30. Yoldas, B. E., Monolithic glass formation by chemical polymerization. *Journal of Materials Science* **1979**, 14, (8), 1843-1849.

31. Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K.; Wesson, J. A.; Zumbulyadis, N.; Lipper, J. L., In-situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers. Chemical nature of the interaction. *Polymer* **1992**, 33, (7), 1496-1506.
32. Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K.; Landry, M. R.; Fitzgerald, J. J.; Long, V. K., Poly(vinyl acetate)/silica-filled materials: material properties of in situ vs fumed silica particles. *Macromolecules* **1993**, 26, (14), 3702-3712.
33. Mauritz, K. A.; Jones, C. K., Novel poly(n-butyl methacrylate)/titanium oxide alloys produced by the sol-gel process for titanium alkoxides. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 40, (7-8), 1401-1420.
34. Girard-Reydet, E.; Lam, T. M.; Pascault, J. P., In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(vinyl acetate). *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, 195, (1), 149-158.
35. Toki, M.; Chow, T. Y.; Ohnaka, T.; Samura, H.; Saegusa, T., Structure of poly(vinylpyrrolidone)-silica hybrid. *Polymer Bulletin* **1992**, 29, (6), 653-660.
36. Noell, J. L. W.; Wilkes, G. L.; Mohanty, D. K.; McGrath, J. E., The preparation and characterization of new polyether ketone-tetraethylorthosilicate hybrid glasses by the sol-gel method. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, 40, (7-8), 1177-1194.
37. Hsu, Y. G.; Lin, F. J., Organic-inorganic composite materials from acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS) and silica through an in situ sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 75, (2), 275-283.
38. Huang, H.-H.; Wilkes, G. L.; Carlson, J. G., Structure-property behaviour of hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with multifunctional poly(tetramethylene oxide). *Polymer* **1989**, 30, (11), 2001-2012.
39. Huang, H.-H.; Wilkes, G. L., Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric poly(tetramethylene oxide) with inorganic silicates by a sol-gel process. *Polymer Bulletin* **1987**, 18, (5), 455-462.
40. Mark, J. E.; Jiang, C. Y.; Tang, M. Y., Simultaneous curing and filling of elastomers. *Macromolecules* **1984**, 17, (12), 2613-2616.
41. Amerio, E.; Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Rizza, C., Preparation and characterization of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1287-1292.
42. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W., Preparation and characters of hyperbranched polyester-based organic-inorganic hybrid material compared with linear polyester. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16, 55-60.
43. Zou, J.; Shi, W.; Hong, X., Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process. *Composites* **2005**, Part A: 36, 631-637.

44. Novak, B. M.; Davies, C., "Inverse" organic-inorganic composite materials. 2. Free-radical routes into nonshrinking sol-gel composites. *Macromolecules* **1991**, 24, (19), 5481-5483.
45. Ellsworth, M. W.; Novak, B. M., Mutually interpenetrating inorganic-organic networks. New routes into nonshrinking sol-gel composite materials. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (7), 2756-2758.
46. Xu, C.; Eldada, L.; Wu, C.; Norwood, R. A.; Shacklette, L. W.; Yardley, J. T.; Wei, Y., Photoimageable, Low Shrinkage Organic-Inorganic Hybrid Materials for Practical Multimode Channel Waveguides. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (12), 2701-2703.
47. Yano, S.; Nakamura, K.; Kodomari, M.; Yamauchi, N., Preparation and properties of poly(vinyl acetate)/silica-gel microhybrids. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 54, (2), 163-176.
48. Jang, J.; Park, H., In situ sol-gel process of polystyrene/silica hybrid materials: Effect of silane-coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85, (10), 2074-2083.
49. Ellsworth, M. W.; Novak, B. M., "Inverse" organic-inorganic composite materials. 3. High glass content "nonshrinking" sol-gel composites via poly(silicic acid esters). *Chemistry of Materials* **1993**, 5, (6), 839-844.
50. Jackson, C. L.; Bauer, B. J.; Nakatani, A. I.; Barnes, J. D., Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials from Interpenetrating Polymer Network Chemistry. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (3), 727-733.
51. Sangermano, M.; Amerio, E.; Epicoco, P.; Priola, A.; Rizza, G.; Malucelli, G., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite Coatings by Cationic UV-Curing and the Sol-Gel Process of a Vinyl Ether Based System. *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, 292, 634-640.
52. Du, J.; Chen, Y., Preparation of Organic/Inorganic Hybrid Hollow Particles Based on Gelation of Polymer Vesicles. *Macromolecules* **2004**, 37, (15), 5710-5716.
53. Koh, K.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., Synthesis of well-defined polymers with protected silanol groups by atom transfer radical polymerization and their use for the fabrication of polymeric nanoparticles. *European Polymer Journal* **2004**, 40, (12), 2665-2670.
54. Du, J.; Chen, Y., Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles with a Complex Hollow Structure. *Angewandte Chemie* **2004**, 116, (38), 5194-5197.
55. Zhang, K.; Gao, L.; Chen, Y., Smart Organic/Inorganic Hybrid Nanoobjects with Controlled Shapes by Self-Assembly of Gelable Block Copolymers. *Macromolecules* **2008**, 41, (5), 1800-1807.
56. Zhang, K.; Gao, L.; Chen, Y., Organic-Inorganic Hybrid Materials by Self-Gelation of Block Copolymer Assembly and Nanoobjects with Controlled Shapes Thereof. *Macromolecules* **2007**, 40, (16), 5916-5922.
57. Mellon, V. r.; Rinaldi, D.; Bourgeat-Lami, E.; D'Agosto, F., Block Copolymers of  $\beta$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane and Methyl Methacrylate by RAFT Polymerization. A

- New Class of Polymeric Precursors for the Sol-Gel Process. *Macromolecules* **2005**, 38, (5), 1591-1598.
58. Asif, A.; Shi, W., Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyester. *European Polymer Journal* **2003**, 39, 933-938.
59. Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F., Hydrolysis of ethyl silicate. *Journal of American Chemical Society* **1950**, 72, (12), 5705-5712.
60. Artaki, I.; Bradley, M.; Zerda, T. W.; Jonas, J., NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol-gel processes. *Journal of Physical Chemistry* **1985**, 89, (20), 4399-4404.
61. Kaufmann, V. R.; Avnir, D., Water consumption during the early stages of the sol-gel tetramethylorthosilicate polymerization as probed by excited state proton transfer. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 99, (2-3), 379-386.
62. 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.
63. Chen, K. C.; Tsuchiya, T.; Mackenzie, J. D., Sol-gel processing of silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 81, (1-3), 227-237.
64. Curran, M. D.; Stiegman, A. E., Morphologie and pore structure of silica xerogels made at low pH. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 249, (1), 62-68.
65. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press: San Diego, 1990.
66. Yamane, M.; Inoue, S.; Yasumori, A., Sol-gel transition in the hydrolysis of silicon methoxide. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63, (1-2), 13-21.
67. Livage, J.; Sanchez, C., Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 145, 11-19.
68. Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A., Principle of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 65, 1-11.
69. Frings, S.; Meinema, H. A.; Nostrum, C. F. v.; Linde, R. v. d., Organic-inorganic hybrid coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxysilane. *Progress in Organic Coatings* **1998**, 33, 126-130.
70. Petrovskii, G. T.; Shashkin, V. S.; Yakhkind, A. K., The sol-gel synthesis of optical vitreous materials from colloidal silicas: Basic methods and prospects for applications. *Glass Physics and Chemistry* **1997**, 23, (1), 27-35.
71. Zhao, Y.; Zou, J.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and characterization of mesoporous silica spheres with bimodal pore structure from silica/hyperbranched polyester nanocomposites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 92, 251-258.
72. Brinker, C. J., Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31-50.

73. Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D., Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 87, (1-2), 185-198.
74. Hench, L. L.; West, J. K., The sol-gel process. *Chemical Review* **1990**, 90 33–72.
75. Andrianov, K. A., *Metal organic polymers*. New-York, 1965.
76. Mozzi, R. L.; Warren, B. E., The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 164-172.
77. Collignon, F. *Cahier technologique - Sol-Gel*; CERTECH: 2008; p 139.
78. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18, (4), 259-341.
79. Beek, J. J. V.; Seykens, D.; Jansen, J. B. M.; Schuiling, R. D., Incipient polymerization of SiO<sub>2</sub> in acid-catalysed TMOS sol-gel systems with molar water/alkoxide ratio between 0.5 and 32. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 134, (1-2), 14.
80. Hook, R. J., A <sup>29</sup>Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 195, (1-2), 1-15.
81. Sefcik, J.; McCormick, A. V., Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. *Catalysis Today* **1997**, 35, (3), 205-223.
82. Brochier Salon, M.-C.; Bayle, P.-A.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N., Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 312, (2-3), 83-91.
83. Kickelbick, G., *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007; Vol. Chapter 1.
84. Glaser, R. H.; Wilkes, G. L.; Bronnimann, C. E., Solid-state <sup>29</sup>Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, 113, (1), 73-87.
85. Peeters, M. P. J.; Wakelkamp, W. J. J.; Kentgens, A. P. M., A <sup>29</sup>Si solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of TEOS-based hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 189, (1-2), 77-89.
86. Babonneau, F.; Thorne, K.; Mackenzie, J. D., Dimethyldiethoxysilane/tetraethoxysilane copolymers: precursors for the silicon-carbon-oxygen system. *Chemistry of Materials* **1989**, 1, (5), 554-558.
87. Alam, T. M.; Assink, R. A.; Loy, D. A., Hydrolysis and Esterification in Organically Modified Alkoxysilanes: A <sup>29</sup>Si NMR Investigation of Methyltrimethoxysilane. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (9), 2366-2374.
88. Young, S. K.; Jarrett, W. L.; Mauritz, K. A., Nafion®/ORMOSIL nanocomposites via polymer-in situ sol-gel reactions. 1. Probe of ORMOSIL phase nanostructures by <sup>29</sup>Si solid-state NMR spectroscopy. *Polymer* **2002**, 43, (8), 2311-2320.

89. Glaser, R. H.; Wilkes, G. L., Structure property behavior of polydimethylsiloxane and poly(tetramethylene oxide) modified TEOS based sol-gel materials. *Polymer Bulletin* **1988**, 19, (1), 51-57.
90. Klein, L. C., Sol-Gel Processing of Silicates. *Annual Review of Materials Science* **1985**, 15, 227-248.
91. Boonstra, A. H.; Bernards, T. N. M.; Smits, J. J. T., The effect of formamide on silica sol-gel processes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, 109, (2-3), 141-152.
92. Loy, D. A.; Baugher, B. M.; Baugher, C. R.; Schneider, D. A.; Rahimian, K., Substituent Effects on the Sol-Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (12), 3624-3632.
93. Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F., The hydrolysis and polycondensation of tetraalkoxysilane. *Recueil travaux chimiques des Pays-Bas* **1950**, 69, (1), 61-75
94. Taft, R. W., Steric effects in organic chemistry. In Newman, M. S., Ed. John Wiley: New-York, 1956.
95. Kaddami, H. Etude de matériaux hybrides organiques-inorganiques relation voie de synthèse-gélification-morphologie finale. Thèse IMP@INSA, INSA Lyon, 1995.
96. Livage, J.; M.Henry; Sanchez, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18, (3), 249-341.
97. Chen, K. C.; Tsuchiya, T.; Mackenzie, J. D., Sol-gel processing of silica: I. The role of the starting compounds. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 81, (1-2), 227-237.
98. Gao, Y.; Choudhury, N. R., Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites. In Nalwa, H. S., Ed. American Scientific Publisher: Stevenson Ranch CA, 2003; Vol. 1, pp 271-293.
99. Mammeri, F.; Bourhis, E. L.; Rozes, L.; Sanchez, C., Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Material Chemistry* **2005**, 15, 3787-3811.
100. Kickelbick, G., The search of a homogeneously dispersed material-the art of handling the organic polymer/metal oxide interface. *Journal of Sol-Gel Science* **2008**, 46, 281-290.
101. Tian, D.; Dubois, P.; Jérôme, R., Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials. I. Syntheses and characterization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry* **1997**, 35, (11), 2295.
102. Tian, D.; Dubois, P.; Jérôme, R., A new poly-( $\epsilon$ -caprolactone) containing hybrid ceramer prepared by the sol-gel process. *Polymer* **1996**, 37, (17), 3983-3987.
103. Tian, D.; Blacher, S.; Jérôme, R., Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials: 4. Effect of acid content and water content on the incorporation of aliphatic polyesters into silica by sol-gel process. *Polymer* **1999**, 40, 951-957.
104. Huang, S.-L.; Chin, W.-K.; Yang, W. P., Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing

colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA. *Polymer* **2005**, 46, (6), 1865-1877.

105. Hsu, Y. G.; Chiang, I. L.; Lo, J. F., Properties of Hybrid Materials Derived from Hydroxy-Containing Linear Polyester and Silica Through Sol–Gel Process. I. Effect of Thermal Treatment. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, (6), 1179–1190.

106. Nebioglu, A.; Teng, G.; Soucek, M. D., Dual-Curable Unsaturated Polyester Inorganic/Organic Hybrid Films. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, 115–126.

107. Kahraman, M. V.; Kugu, M.; Menciloglu, Y.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A., The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic–inorganic hybrid coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 2143–2151.

108. Karataş, S.; Hoşgör, Z.; Apohan, N.-K.; Güngör, A., Preparation and characterization of photopolymerizable organic–inorganic hybrid materials by the sol-gel method. *Journal of Polymer Research* **2010**, Short Communication.

109. Wouters, M. E. L.; Wolfs, D. P.; Linde, M. C. v. d.; 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), 313-319.

110. 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.

111. Hajji, P.; David, L.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Vigier, G., Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer–Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1999**, 37, 3172–3187.

112. Bandyopadhyay, A.; Sarkar, M.; Bhowmick, A., Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties. *Journal of Materials Science* **2005**, 40, (19), 5233-5241.

113. Jang, J.; Park, H., Formation and structure of polyacrylamide–silica nanocomposites by sol–gel process. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, (8), 1817-1823.

114. Lai, S. M.; Wang, C. K.; Shen, H. F., Properties and preparation of thermoplastic polyurethane/silica hybrid using sol–gel process. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, (3), 1316-1325.

115. Takahashi, R.; Nakanishi, K.; Soga, N., Aggregation Behavior of Alkoxide-Derived Silica in Sol-Gel Process in Presence of Poly(ethylene oxide). *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, 17, (1), 7-18.

116. Chen, Y.; Zhou, S.; Chen, G.; Wu, L., Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 54, 120-126.

117. Kuraoka, K.; Nanbu, S.; Kawasaki, N., Preparation of novel silica/poly(butylene succinate-co-adipate) organic-inorganic hybrid biodegradable material via sol-gel method. *Journal of Polymer Research* **2010**, Short communication.

118. Huang, Z. H.; Qiu, K. Y., The effects of interactions on the properties of acrylic polymers/silica hybrid materials prepared by the in situ sol-gel process. *Polymer* **1997**, 38, (3), 521-526.
119. Chujo, Y.; Ihara, G.; Kune, S.; Saegusa, T., Synthesis of triethoxysilyl-terminated polyoxazolines and their cohydrolysis polymerization with tetraethoxysilane. *Macromolecules* **1993**, 26, (21), 5681.
120. Sangermano, M.; Colucci, G.; Fragale, M.; Rizza, G., Hybrid organic-inorganic coatings based on thiol-ene systems. *Reactive & Functional Polymers* **2009**, 69, 719-723.
121. Surivet, F. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques: les cerameres. Thèse IMP@INSA, INSA Lyon, 1992.
122. Blum, F. D., In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons: Hoboken, Ed. J. I. Kroschwitz: NY, 2004; Vol. 8, pp 38-50.
123. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and properties of proton conducting organic-inorganic hybrid membranes base don hyperbranched aliphatic polyester and phosphoric acid. *Journal of Membrane Science* **2004**, 245, 35-40.
124. Kaddami, H.; Becker-Willinger, C.; Schmid, H., Monitoring morphology and properties of hybrid organic-inorganic materials from in situ polymerization of tetraethoxysilane in polyimide polymer: 1) effect of the coupling agent on the microstructure and interfacial interaction. *e-polymers* **2006**, no. 10, 1-14.
125. Zou, K.; Soucek, M. D., UV-Curable organic-inorganic hybrid film coatings based on epoxidized cyclohexene derivatized linseed oil. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, 2032-2039.
126. Kickelbick, G., Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 83-114.
127. Mammeri, F. Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de film minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel. Thèse CMP, LMP, SGR, Université Paris VI, 2003.
128. Wilkes, G. L.; Schaefer, D. W.; Mark, J. E., The synthesis, structure and property behavior of organic-inorganic hybrid network materials prepared by sol-gel process. In *Material research society symposium processings*, Boston, 1990; Vol. 71, pp 15-29.
129. Malucelli, G.; Priola, A.; Sangermano, M.; Amerio, E.; Zini, E.; Fabbri, E., Hybrid nanocomposites containing silica and POE segments: preparation through dual-curing process and characterization. *Polymer* **2005**, 46, 2872-2879.
130. Jena, K. K.; Raju, K. V. S. N., Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyurethane-Urea/Silica Based Hybrid Coatings. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 6408-6416.
131. Jena, K. K.; Raju, K. V. S. N., Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyurethane Hybrids Using Tetraethoxysilane (TEOS) As Cross-Linker. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 9214-9224.

132. Kuraoka, K.; Nanbu, S.; Kawasaki, N., Preparation of novel silica/poly(butylene succinate-co-adipate) organic-inorganic hybrid biodegradable material via sol-gel method. *Journal of Polymer Research*, 1-4.
133. Chemin, N.; Rozes, L.; Chaneïac, C.; Cassaignon, S.; Bourhis, E. L.; Jolivet, J. -P.; Spalla, O.; Barthel, E.; Sanchez, C. m., Structure and Mechanical Properties of Mesostuctured Functional Hybrid Coatings Based on Anisotropic Nanoparticles Dispersed in Poly(hydroxyethyl methacrylate). *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (14), 4602-4611.
134. 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.
135. Zong, Z.; He, J.; Soucek, M. D., UV-curable organic-inorganic hybrid films based on epoxynorbbornene linseed oils. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 53, 83-90.
136. Lach, R.; Kim, G.-M.; Michler, G. H.; Grellmann, W.; Albrecht, K., Indentation Fracture Mechanics for Toughness Assessment of PMMA/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, (3), 263-271.
137. Malzbender, J.; den Toonder, J. M. J.; Balkenende, A. R.; de With, G., Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, 36, (2-3), 47-103.
138. Nebioglu, A.; Teng, G.; Soucek, M. D., Dual-curable unsaturated polyester inorganic/organic hybrid films. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, (1), 115-126.
139. Amerio, E.; Fabbri, P.; Malucelli, G.; Messori, M.; Sangermano, M.; Taurino, R., Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 129-133.
140. Belon, C.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Rigolet, S.; Houerou, V. L.; Gauthier, C., Combination of Radical and Cationic Photoprocesses for the Single-Step Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Films. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 4150-4158.
141. Fogelström, L.; Antoni, P.; Malmström, E.; Hult, A., UV-curable hyperbranched nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings* **2006**, 55, (3), 284-290.
142. Wong, M.; Lim, G. T.; Moyse, A.; Reddy, J. N.; Sue, H.-J., A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers. *Wear* **2004**, 256, 1214-1227.
143. Lim, G.; Wong, M.; Reddy, J.; Sue, H., An integrated approach towards the study of scratch damage of polymer. *Journal of Coatings Technology and Research* **2005**, 2, (5), 361-369.
144. Bautista, Y.; Gómez, M. P.; Ribes, C.; Sanz, V., Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings* In Press, Corrected Proof.

145. He, J.; Zhou, L.; Soucek, M. D.; Wollyung, K. M.; Wesdemiotis, C., UV-curable hybrid coatings based on vinylfunctionlized siloxane oligomer and acrylated polyester. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, (4), 2376-2386.
146. Gläsel, H.-J.; Bauer, F.; Ernst, H.; Findeisen, M.; Hartmann, E.; Langguth, H.; Mehnert, R.; Schubert, R., Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles, 2 Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, 201, (18), 2765-2770.
147. Groenewolt, M., Highly scratch resistant coatings for automotive applications. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 61, 106-109.
148. Frings, S.; van Nostrum, C.; van der Linde, R.; Meinema, H.; Rentrop, C., Morphology of hybrid coatings based on polyester, melamine resin, and silica and the relation with hardness and scratch resistance. *Journal of Coatings Technology* **2000**, 72, (901), 83-89.
149. Li, C.; Jordens, K.; Wilkes, G. L., Abrasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane. *Wear* **2000**, 242, 152-159.
150. Chen, J.-I.; Chareonsak, R.; Puengpipat, V.; Marturunkakul, S., Organic/Inorganic Composite Materials for Coating Applications. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 1341-1346.
151. Li, C.; Jordens, K.; Wilkes, G. L., Abrasion-resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol-gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane. *Wear* **2000**, 242, (1-2), 152-159.
152. 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), 291-295.
153. Innocenzi, P.; Esposito, M.; Maddalena, A., Mechanical Properties of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane Based Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2001**, 20, (3), 293-301.
154. Etienne, P.; Phalippou, J.; Sempere, R., Mechanical properties of nanocomposite organosilicate films. *Journal of Materials Science* **1998**, 33, (15), 3999-4005.
155. Kaupp, G., Nanoscratching. In *Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching*, Springer Berlin Heidelberg: 2006; pp 229-277.
156. špírková, M.; Brus, J.; Hlavatá, D.; Kamišová, H.; Matějka, L.; Strachota, A., Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic epoxide-based films and coatings prepared by the sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, (2), 937-950.
157. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C.; Huignard, A.; Lefevre, D., Time dependence of the indentation behavior of hybrid coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 345-346, 610-614.

158. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate). *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, (3), 259-266.
159. Mammeri, F.; Rozes, L.; Bourhis, E. L.; Sanchez, C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid materials. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, (3), 267-272.
160. Mezlini, S.; Kapsa, P.; Abrya, J. C.; Henonb, C.; Guillemenet, J., Effect of indenter geometry and relationship between abrasive wear and hardness in early stage of repetitive sliding. *Wear* **2006**, 260, 412–421.
161. Blees, M. H.; Winkelman, G. B.; Balkenende, A. R.; den Toonder, J. M. J., The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol-gel coating on polypropylene. *Thin Solid Films* **2000**, 359, (1), 1-13.
162. Malzbender, J.; de With, G., Analysis of scratch testing of organic-inorganic coatings on glass. *Thin Solid Films* **2001**, 386, (1), 68-78.
163. Krupicka, A.; Johansson, M.; Hult\*, A., Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings. *Progress in Organic Coatings* **2003**, 46, 32–48.
164. Gauthier\*, C.; Durier, A.-L.; Fond, C.; Schirrer, R., Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution. *Tribology International* **2006**, 39, 88-98.

# CHAPITRE 2

---

## **SYNTHESE ET ELABORATION DE MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES A BASE DE POLYESTERS**



## SOMMAIRE

<b>1. Démarche scientifique adoptée .....</b>	<b>71</b>
<b>2. Voie 1 : système hybride polyester-polysiloxane .....</b>	<b>72</b>
2.1. Bibliographie .....	72
2.2. Caractérisations chimiques et physico-chimiques.....	75
2.2.1. Détermination de la teneur en composés inorganiques .....	75
2.2.2. Microstructure .....	76
2.2.2.1. Système initial réactif.....	76
2.2.2.2. Matériau final (après post-condensation).....	78
2.3. Bilan et limitations .....	79
<b>3. Voie 2 : développement de nouveaux systèmes hybrides à base de polyester et de tétraéthoxysilane.....</b>	<b>80</b>
3.1. Composés organiques de type polyesters hyperramifiés.....	80
3.1.1. Description .....	80
3.1.2. Caractérisations physico-chimiques .....	83
3.1.2.1. Architecture moléculaire .....	83
3.1.2.2. Caractère hygroscopique / Polarité.....	88
3.1.2.3. Caractéristiques thermiques .....	89
3.2. Composés organiques de type oligoesters.....	90
3.2.1. Oligoesters aliphatiques .....	90
3.2.1.1. Architecture moléculaire .....	90
3.2.1.2. Caractéristiques thermiques .....	91
3.2.2. Oligoesters aromatiques et ramifiés .....	92
3.2.2.1. Architecture moléculaire .....	93
3.2.2.2. Caractéristiques thermiques .....	93
3.3. Protocole d'élaboration des systèmes hybrides polyester/tétraéthoxysilane.....	95
3.3.1. Etape d'hydrolyse et pré-condensation (étape 1) .....	96
3.3.1.1. Suivi cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation .....	97
3.3.1.2. Stabilité chimique du polyester .....	99

3.3.2. Etape de post-condensation (étape 2).....	100
3.3.2.1. Caractérisation du film en fonction du temps de post-condensation.....	101
3.3.2.2. Teneur finale en composés inorganiques au sein des matériaux hybrides organiques/inorganiques.....	106
3.3.3. Présentation des différents matériaux hybrides élaborés .....	108
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>111</b>
<b>5. Références bibliographiques .....</b>	<b>113</b>

## 1. DEMARCHE SCIENTIFIQUE ADOPTEE

Les revêtements développés dans le cadre de ce travail de thèse doivent répondre à un cahier des charges dont les exigences prioritaires sont la haute stabilité thermique telle que celle requise pour résister à une flamme. La seconde exigence est l'amélioration de la résistance à la rayure et l'abrasion. Enfin, il est souhaité que le revêtement soit facilement emboutissable. L'utilisation d'un revêtement inorganique semble idéale pour répondre aux critères de tenue en température et de résistance à la rayure mais ne semble pas judicieuse pour répondre au critère d'emboutissabilité. En effet, les revêtements inorganiques sont connus pour leur comportement fragile, qui se traduit par une très faible déformation à la rupture. La combinaison d'une phase inorganique avec une phase organique pour générer des revêtements nommés hybrides semble être une alternative de choix pour pallier cet inconvénient majeur des revêtements inorganiques. Deux voies sont envisagées pour répondre à ces attentes.

La première voie consiste à utiliser des formulations commerciales dont celle développée par Tego-Degussa (SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL) pour des revêtements à haute tenue thermique. Cette formulation est constituée d'un prépolymère réactif à base de polyester-polysiloxane en milieu solvant. Elle constitue la base de revêtements destinés à des articles culinaires, appareils électroménagers et appareil de chauffage ayant une tenue constatée de 220°C.<sup>1</sup> La formulation SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL a été étudiée dans le cadre de ce travail de thèse.

La deuxième voie, qui constitue le cœur de ce travail, vise à développer de nouveaux systèmes hybrides organiques/inorganiques. En ce qui concerne la phase organique, différents types de polyesters saturés ont été sélectionnés pour les raisons suivantes : (i) une large gamme de polyesters de microstructures variées est accessible commercialement, (ii) les polyesters sont des candidats adéquates pour réaliser des revêtements, en particulier pour des applications de coil-coating, (iii) la littérature récente, décrite dans le chapitre précédent, a montré un potentiel intéressant de revêtements hybrides obtenus à partir de polyesters. La phase inorganique peut être générée par deux stratégies : la première consiste à incorporer dans la matrice polymère des nanocharges inorganiques préformées telles que de la silice pyrogénée, des argiles lamellaires, des particules d'oxydes métalliques ...,<sup>2-6</sup> la seconde consiste à générer la phase inorganique *in-situ* au sein de la matrice polymère à partir de précurseurs du type alcoxyde métallique à travers un procédé de type « sol-gel » basé sur des

réactions d'hydrolyse/condensation.<sup>6, 7</sup> Cette seconde stratégie a été privilégiée dans ce travail de thèse en s'intéressant à des composés organiques polymères pouvant, avec ou sans (haute température dans ce cas) agent de couplage (agent interfacial), conduire à des hybrides O/I de type II, c'est-à-dire présentent des liaisons covalentes aux interfaces entre la phase organique et inorganique. Plus précisément les polyesters sélectionnés sont à terminaisons hydroxyle. Le polymère qui constituera notre système de référence est un polyester hyperramifié commercialisé sous le nom de Boltorn<sup>®</sup> (vendu par Perstorp), connu pour ses nombreuses fonctions hydroxyle et sa faible viscosité<sup>8, 9</sup> facilitant sa mise en œuvre. D'autres polyesters tels que des oligoesters aliphatiques ainsi que des polyols aromatiques ont également été étudiés. La phase inorganique est obtenue par des réactions d'hydrolyse et de condensation du tétraéthoxysilane (TEOS).

## 2. VOIE 1 : SYSTEME HYBRIDE POLYESTER-POLYSILOXANE

Le système polyester-polysiloxane, commercialisé sous le nom de SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL, est développé pour des applications revêtements à haute tenue thermique pour des fins décoratives et protectrices d'articles culinaires. Sa microstructure, à la fois organique et inorganique, est toutefois mal identifiée ce qui limite fortement la compréhension du système hybride ; cette microstructure qui comme pour la plupart des matériaux hybrides O/I est à l'origine des propriétés finales observées. Dans un premier temps, une étude bibliographique a alors été effectuée pour obtenir des informations sur la synthèse et la structure chimique de dérivés polyester-polysiloxane relativement similaires. Dans un deuxième temps, des caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur la formulation commerciale afin de mieux comprendre sa microstructure et par la suite ses propriétés intrinsèques.

Notons que ce système hybride commercial, distribué dilué dans un mélange de solvants, est un système réactif qui par 'réticulation' des composantes organiques et inorganiques atteint ses propriétés finales.

### 2.1. Bibliographie

Des systèmes hybrides O/I à base de polyester-polysiloxane existent industriellement et sont commercialisés sous le nom de SILIKOFTAL<sup>®</sup> (Tego-Degussa), MIRASOL<sup>®</sup> (CCP),

ou encore KR-5235<sup>®</sup> (Shin Etsu). Ces systèmes sont développés depuis de nombreuses années comme l'illustre le brevet déposé par GOLDSCHMIDT A.G. en 1972.<sup>10</sup> L'invention concerne le procédé de préparation d'un matériau mixte O/I par copolymérisation par condensation d'un polyester hydroxylé avec une matrice silicone possédant des fonctions alcoxysilane. Parmi les matériaux O/I décrits, l'exemple qui suit permet d'appréhender la structure obtenue pour ce type de système.

Les auteurs expliquent qu'un composé silico-organique est préparé à partir de chlorosilanes fonctionnalisés phényle et/ou méthyle, de méthanol et méthylepropane-2-ol (Schéma 1).

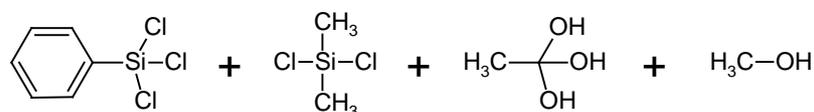


Schéma 1 : Précurseurs de la phase silico-organique<sup>10</sup>

Lors de la synthèse, les composés chlorosilanes sont hydrolysés (-SiCl en -SiOH) puis réagissent par condensation avec les alcools pour former des groupements méthoxysilane (-SiOMe). Après 1 h de réaction à une température entre 25°C et 30°C, les chlorures et le méthanol non réagis sont extraits par distillation, le produit silico-organique obtenu contient 14,5% de groupements terminaux méthoxy liés au silicium (-SiOMe).

Le polyester constituant la phase organique est synthétisé par estérification d'un d'acide isophthalique avec un mélange d'éthylène glycol et de triméthylolpropane (Schéma 2).

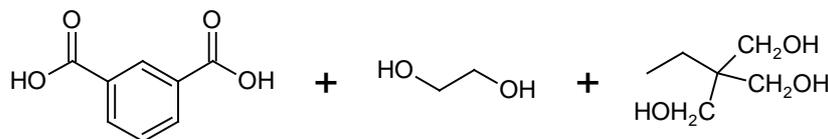


Schéma 2 : Monomères constituant le polyester hydroxylé<sup>10</sup>

Le polyester fonctionnalisé hydroxyle et le polysiloxane fonctionnalisé -SiOMe sont ensuite mélangés en solution (50% en masse dans un mélange xylène/cyclohexanone). Le système est laissé 1 h à 150°C (Schéma 3), en présence d'un catalyseur (titanate de butyle) permettant de faire réagir par condensation les fonctions silanol (résultant du -SiOMe hydrolysé) du polysiloxane et hydroxyle du polyester pour ainsi conduire à des liaisons covalentes du type -SiOC-.

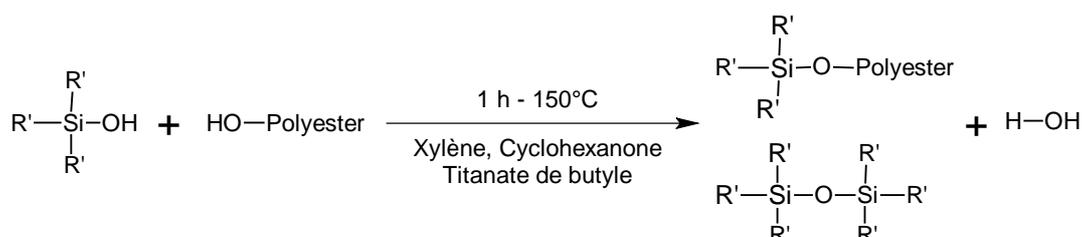


Schéma 3 : Elaboration d'un matériau mixte organique/ inorganique par polycondensation entre fonctions silanol et co-condensation silanol – hydroxyle du polyester<sup>10</sup>

Des oligomères hybrides O/I sont ainsi obtenus et commercialisés en milieu organique à ce stade de condensation qui ne peut être défini précisément compte tenu de la grande polydispersité des espèces obtenues par ce type de chimie. La formation du réseau O/I final résulte d'une post-condensation à haute température, étape nécessaire pour évaporer les solvants résiduels et atteindre un degré de condensation maximal (condensation des espèces inorganiques et couplage entre les deux phases) indispensable pour l'obtention des propriétés finales. Les auteurs du brevet ont étudié l'influence de la nature du polyester-polysiloxane en modifiant la proportion des deux phases ainsi que leur microstructure ; ceci afin de moduler les propriétés finales du matériau hybride. D'un point de vue général, ils revendiquent les propriétés des matériaux hybrides en termes de bonne stabilité thermique et de résistance aux agressions extérieures (corrosion, rayonnement UV, ...) mais également de bonnes propriétés de tendu, d'adhérence au substrat, de résistance au jaunissement, et d'aptitude à la déformation. Cette dernière propriété est citée mais n'est pas présentée comme l'invention originale revendiquée par le brevet.

La SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL, objet d'une partie de l'étude de ce travail de thèse, est décrite comme étant un système polyester-polysiloxane (50/50 en masse) de méthyle-phényle synthétisé de façon similaire au système décrit dans le brevet dont l'étape de post-condensation préconisée par Tego-Degussa est de 30 min à 250°C ou 15 min à 270°C (Schéma 4), c'est-à-dire une température relativement haute permettant une condensation importante des espèces.

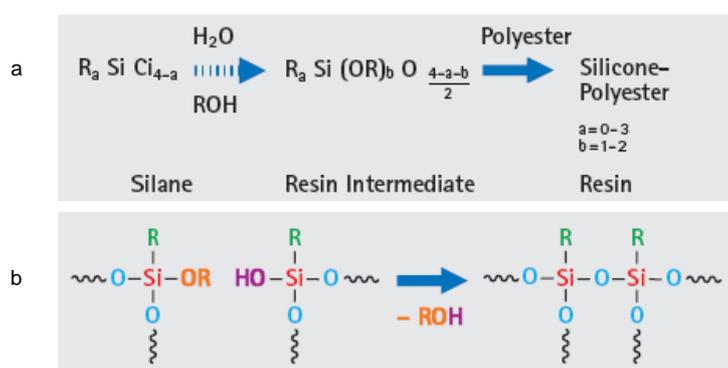


Schéma 4 : (a) Synthèse et (b) post-condensation du système hybride O/I SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL<sup>1</sup>

## 2.2. Caractérisations chimiques et physico-chimiques

La proportion massique des composantes organiques et inorganiques ainsi que leur microstructure chimique ont été analysées avant (état liquide) et après (état solide) l'étape de post-condensation. A l'état solide, des films auto-supportés ou nommés films libres ont été réalisés par dépôt de la formulation hybride sur un substrat recouvert de polytétrafluoroéthylène (PTFE) suivie d'une étape d'évaporation d'une partie des solvants (20 min à 80°C) et de post-condensation (15 min à 270°C). Cette dernière étape conduit, comme mentionné dans les parties précédentes, à la condensation optimale des composantes inorganiques et des phases O/I par réaction entre les fonctions silanol et les fonctions hydroxyle du polyester. Les données fournisseurs précisent que la formulation SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL est constituée de 40% massique de solvants, mélange de xylène, cyclohexanone et méthanol (23%, 16% et 1% en masse respectivement) ; sa viscosité est de 1,2 Pa.s à 25°C.

### 2.2.1. Détermination de la teneur en composés inorganiques

La proportion massique respective de composés organiques et inorganiques a été déduite par analyse thermogravimétrique (Figure 1), *via* les pertes de masse caractéristiques d'une phase organique en fonction de la température, sur la résine SILIKOFTAL<sup>®</sup> avant la réticulation (en solution) et après la réticulation.

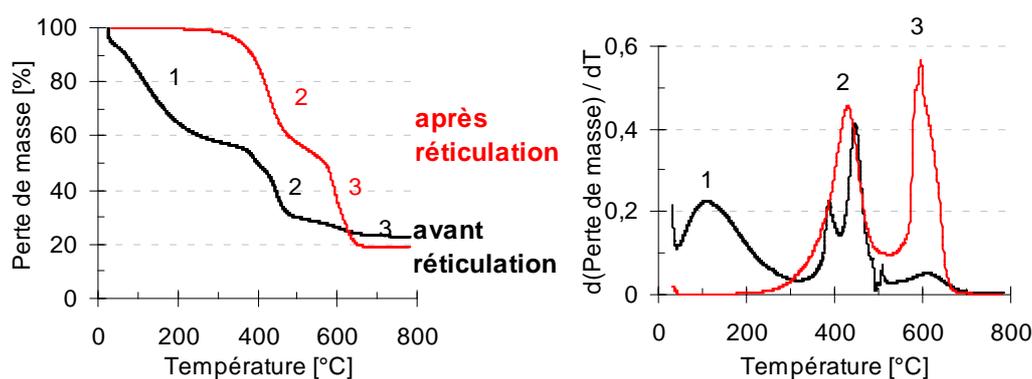


Figure 1 : Thermogramme ATG (10 K/min, air) du film de polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL (→ avant, et (→) après l'étape de réticulation

Trois ou deux pertes de masse successives sont observées avant et après la réticulation du système O/I (Tableau 1) dont chaque perte est caractérisée par une température  $T_{\max}$  à laquelle un maximum sur la courbe dérivée de la perte de masse en fonction de la température existe.

$T_{\max}$ [°C]		110	440	600
Perte de masse [%]	Avant réticulation	42	27	8
	Après réticulation	/	45	36

**Tableau 1 : Température maximale et proportion massique des dégradations du polyester-polysiloxane SILIKOFTAL® HTL**

Dans le cas de la formulation commerciale avant réticulation, la première perte de masse (~ 40% massique) correspond à l'évaporation des solvants présents ce qui est conforme à la valeur écrite dans la fiche produit.

La perte de masse à 440°C ( $T_{\max}$ ) est due à la dégradation des composés organiques propres au polyester. La dégradation à température plus élevée ( $T_{\max} = 600^\circ\text{C}$ ) concerne des composés organiques ayant des énergies de liaisons plus élevées telles que des groupements aromatiques ou des groupements liés au squelette siloxane. La proportion de ces composés, par rapport à ceux dégradés à plus basse température, augmente après la réticulation du polyester-polysiloxane et met en évidence la réaction entre les phases O/I *via* des couplages covalents lors de la réticulation.

Au-delà de 700°C, la masse se stabilise vers environ 21% ( $\pm 3\%$ ) et correspond au résidu inorganique formé d'espèces  $\text{SiO}_{3/2}$  ou  $\text{SiO}$  condensées au maximum.

L'analyse élémentaire sur le polyester-polysiloxane réticulé donne une proportion massique en atome de silicium de 8,8% ( $\pm 0,1\%$ ). La corrélation avec la proportion de polyester et de dérivés inorganiques obtenu par analyse thermogravimétrique n'est pas aisée compte tenu de l'état de coordination du silicium qui présente des états de condensation variés avec des groupements organiques variés (alkyle, hydroxyle, alcoxy, phényle).

## 2.2.2. Microstructure

### 2.2.2.1. Système initial réactif

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (Figure 2) et RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative à l'état liquide (Figure 3) confirment la présence d'un polyester par l'existence de signaux caractéristiques  $\text{-C=O}$  ester (1 720 et 1 100 à 1 300  $\text{cm}^{-1}$  par spectroscopie FTIR et 65,3 et 164,9 ppm, par RMN  $^{13}\text{C}$ ).

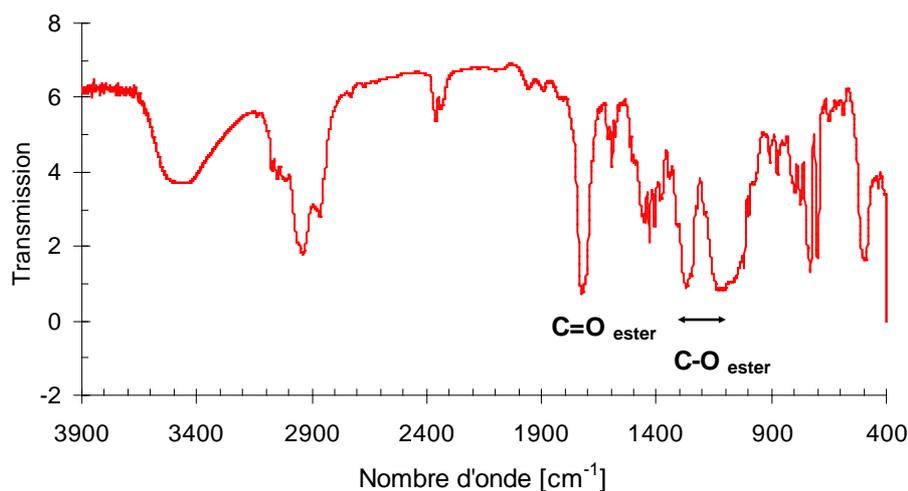


Figure 2 : Spectre FT-IR en transmission du polyester-polysiloxane SILIKOFTAL® HTL en présence de solvants (xylène et cyclohexanone)

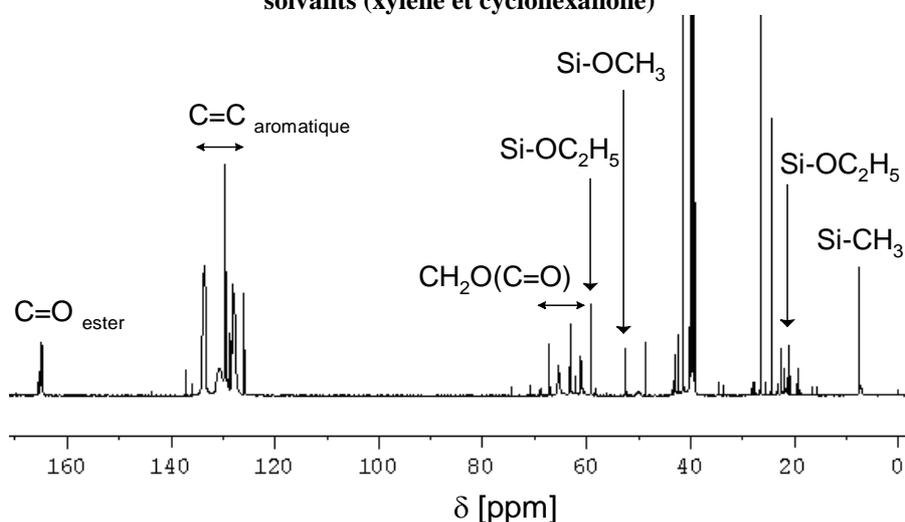


Figure 3 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état liquide du polyester-polysiloxane SILIKOFTAL® HTL (99 mg/ml, DMSO- $d_6$ , 20°C, 100 MHz)

La RMN  $^{13}\text{C}$  montre également que le polyester possède des groupements phényle (126-134 ppm). La quantité de groupements phényle présent dans le polyester-polysiloxane, environ 74% molaire, est calculée en intégrant les signaux caractéristiques des liaisons C=C aromatiques par rapport à l'ensemble des signaux émis par le polyester-polysiloxane. En admettant que chaque atome de silicium est lié de façon covalente à un groupement phényle (soit 6 atomes de carbone), il est possible de relier la proportion de groupements phényle contenu sur la composante inorganique, *via* les atomes de carbone, au rapport d'atomes Si/C (Figure 4).

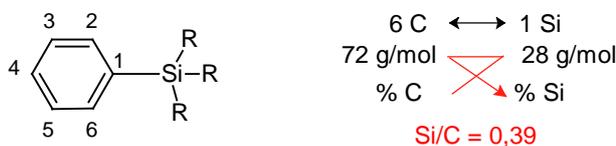


Figure 4 : Quantification de la proportion de groupements phényle en fonction du rapport d'atomes Si/C

Sachant que la teneur en silicium dans le polyester-polysiloxane est de 8,8%, la proportion de groupements phényle appartenant à la phase inorganique est alors de 24% molaire. Par déduction du pourcentage de groupements phényle totale trouvé par RMN  $^{13}\text{C}$  et celui appartenant à la phase inorganique, le polyester contient de nombreux groupements phényle, environ 50% molaire.

En plus des groupements phényle, le squelette siloxane contient des fonctions méthoxy (52,5 ppm) et éthoxysilane (59,1 et 19,3 ppm) qui peuvent être observées par RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 3).

La nature du polysiloxane ne semble pas être un polysiloxane de méthyle phényle, comme indiqué. En effet, les déplacements caractéristiques du méthyle du polysiloxane de méthyle phényle apparaissant classiquement à 0,2 ppm en RMN du  $^{13}\text{C}$  (Figure 3) et entre -20 et -34 ppm par RMN  $^{29}\text{Si}$  <sup>11</sup> (Figure 5) ne sont pas observés.<sup>11</sup>

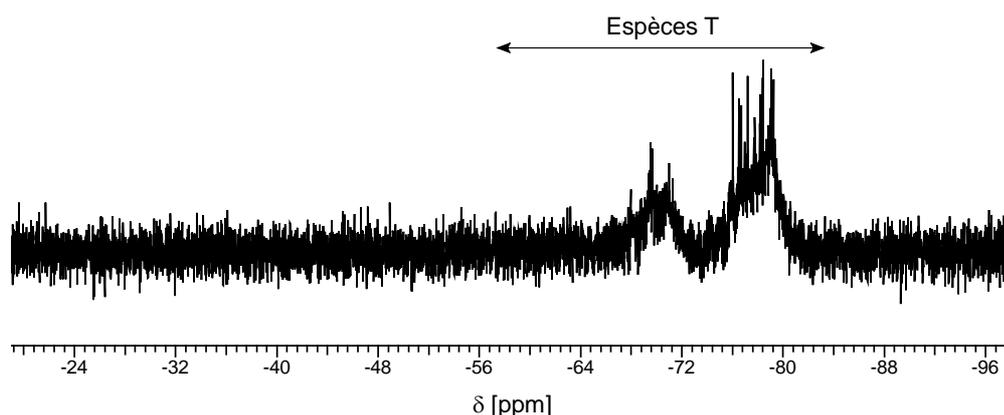


Figure 5 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état liquide du polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL (145 mg/ml, DMSO- $d_6$ , 20°C, 80 MHz)

Le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de la formulation commerciale avant réticulation est difficilement exploitable comme le montre la Figure 5. Toutefois les signaux détectés entre -64 et -84 ppm sont caractéristiques d'espèces inorganiques silylées trifonctionnelles.<sup>11, 12</sup>

### 2.2.2.2. Matériau final (après post-condensation)

Le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (Figure 6) a été réalisé sur la formulation Silikoftal ayant subi une réticulation *via* les réactions de condensation des espèces inorganiques.

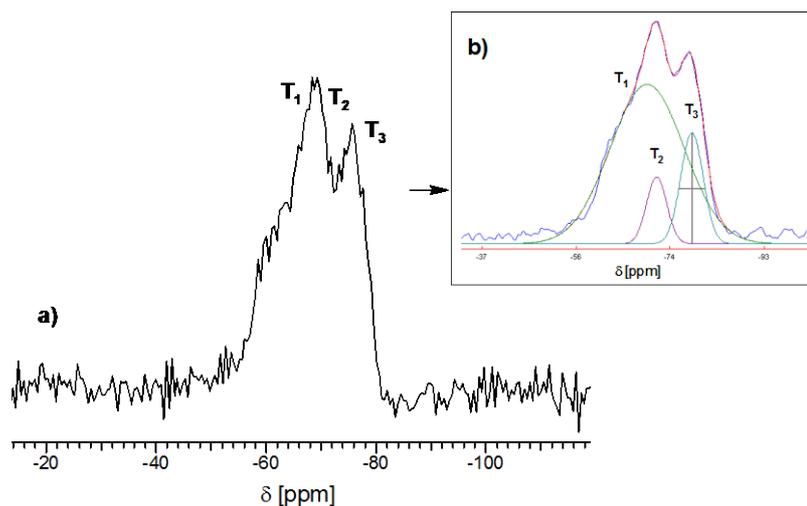


Figure 6 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (sonde CPMAS, 27°C, 60 MHz) du polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL après réticulation a) avant, b) après déconvolution

Le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide met en évidence que le polysiloxane est synthétisé à partir d'un mélange de chlorosilanes trifonctionnels avec en particulier des espèces de type  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  (-69, -72 et -79 ppm respectivement).<sup>11</sup>

Par déconvolution du spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (Figure 6, b), les espèces  $T_1$  semblent majoritaires (75% molaire par rapport aux espèces  $T_2$  et  $T_3$ ). Lors de l'étape de post-réticulation, les espèces inorganiques non réagies (espèces  $T_0$ ) et les précondensats inorganiques (espèces  $T_1$ ) se condensent par l'intermédiaire des fonctions silanol et alcoxy pour former un (espèces  $T_1$ ) ou plusieurs (espèces  $T_2$  et  $T_3$ ) ponts siloxane. Sur ce spectre, les liaisons -SiOC- résultantes de la réaction entre les fonctions hydroxyle du polyester et les fonctions silanol du précurseur inorganique hydrolysé ne sont pas différenciables des liaisons alcoxysilane à cause d'une mauvaise résolution du signal. Il faut noter que ces conditions d'analyse ne permettent d'avoir qu'une estimation semi-quantitative des différentes espèces en présence.

### 2.3. Bilan et limitations

Le polyester-polysiloxane, commercialisé sous le nom de SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL, est un système hybride mixte O/I avec de nombreux groupements phényle présents dans les deux phases organiques et inorganiques. De plus le système hybride est fourni dilué dans un mélange de solvants (xylène et cyclohexanone). Il peut être appliqué sous forme de films libres auto-supportés et de revêtements pour poursuivre la post-condensation à haute température. Cette étape conduit à la réticulation du système hybride par condensation des composantes inorganiques et par condensation des groupements silanol avec les fonctions

hydroxyle du polyester. Une étude visant à renforcer les propriétés finales du système hybride O/I par l'addition de nanocharges préformées (silice pyrogénée,  $\alpha$ -alumine) avant l'étape de post-réticulation a été effectuée. Un aperçu de cette approche, qui n'a pas conduit à des résultats probants du fait de la morphologie spécifique du polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup>, est donné en Annexe A.1. mais ne sera pas détaillée dans le corps de ce manuscrit. Avant la post-condensation, cette résine hybride O/I présente un état de condensation avancé ce qui limite grandement les paramètres que l'on peut modifier et explique le choix d'élaborer des matériaux hybrides O/I où l'ensemble des paramètres de synthèses peuvent être contrôlés et modulés à façon.

### 3. VOIE 2 : DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX SYSTEMES HYBRIDES A BASE DE POLYESTER ET DE TETRAETHOXYSILANE

#### 3.1. Composés organiques de type polyesters hyperramifiés

##### 3.1.1. Description

De façon générale, les polymères hyperramifiés font partie de la famille des polymères dendritiques dont les unités répétitives sont du type  $AB_x$  avec des monomères A et x groupements fonctionnels B réagissant entre eux et formant un ensemble interne de générations.<sup>9, 13</sup> Une des familles de polymères hyperramifiés les plus étudiées sont les polyesters hyperramifiés aliphatiques portant des fonctions hydroxyle, du type  $AB_2$ , synthétisés à partir d'acide 2,2-bis(méthylol)propionique (bis-MPA) et de différentes molécules de cœur possibles telles que du tris(méthylol)propane ou encore un pentaérythritol éthoxylé (Schéma 5).<sup>14</sup>

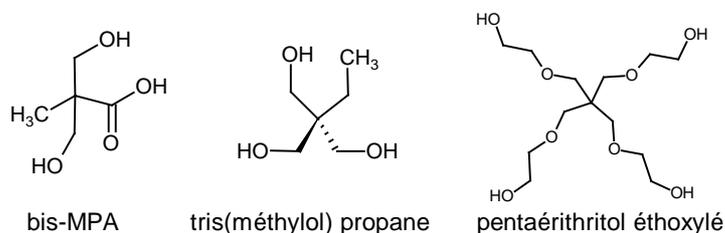


Schéma 5 : Monomères conventionnellement utilisés pour la synthèse des polyesters hyperramifiés

Dans le cadre de ce travail de thèse, différents polyesters aliphatiques hyperramifiés hydroxylés à base d'un cœur pentaérythritol et de bis-MPA, de génération 2 et 4 commercialisés sous le nom de Boltorn<sup>®</sup> H20, et Boltorn<sup>®</sup> H40 ou PHF-64-OH<sup>®</sup> (Schéma 6),

par Perstorp et Polymer Factory respectivement, ont été sélectionnés pour constituer la matrice organique des systèmes hybrides visés.

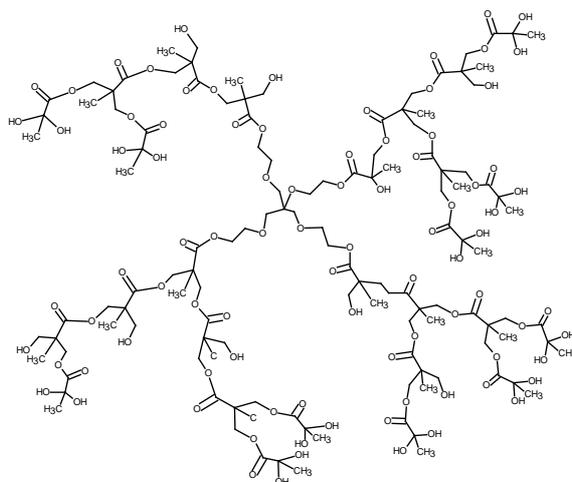


Schéma 6 : Représentation possible d'un polyester Boltorn® H40 <sup>14, 15</sup>

Le Tableau 2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques des polyesters hyperramifiés utilisés dans cette étude. L'ensemble des données, à l'exception du rapport fonctions hydroxyle/masse molaire, ont été fournies par Perstorp. Certaines de ces valeurs ont néanmoins été vérifiées expérimentalement et sont présentées dans les parties suivantes.

	Boltorn® H20	Boltorn® H40
Génération	2	4
Fonctionnalité hydroxyle	16	64
Indice d'hydroxyle [mg KOH/g]	490 - 530	470 – 500
$\overline{M}_w$ [g/mol]	1 750	7 323
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	1,3	1,27
$-\text{OH} / \overline{M}_n$ [nb OH/g]	$11,8 \times 10^{-3}$	$11 \times 10^{-3}$
Viscosité (110°C, 30 s <sup>-1</sup> ) [Pa.s]	7	110
Tg [°C] (DMA, max tan $\delta$ , 1 Hz 3 K/min)	30	40

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques (données fournisseurs) des polyesters hyperramifiés utilisés

Ces polyesters hydroxylés hyperramifiés se différencient de leurs homologues linéaires par leur architecture moléculaire arborescente particulièrement dense s'apparentant à une structure sphérique et expliquant ainsi une faible viscosité malgré leur masse molaire élevée.<sup>16, 17</sup> Cette caractéristique est idéale pour une utilisation dans le domaine des films ou des revêtements. De plus, les polyesters hyperramifiés ont un nombre important de groupements terminaux hydroxyle à la périphérie de la molécule, nombre qui augmente avec

le nombre de générations d'unités répétitives présentes : de 16 (Boltorn<sup>®</sup> H20) à 64 fonctions hydroxyle (Boltorn<sup>®</sup> H40). Cependant, il est important de ramener ce nombre de fonctions hydroxyle par rapport à la masse molaire du polymère hyperramifié ( $-\text{OH}/\overline{M}_n$  : Tableau 2) pour apprécier leur différence de réactivité et leur accessibilité. En l'occurrence les deux polyesters utilisés ont un nombre d'hydroxyle par unité de masse proche :  $11,8 \times 10^{-3} -\text{OH}/\text{g}$  (Boltorn<sup>®</sup> H20) et  $11 \times 10^{-3} -\text{OH}/\text{g}$  (Boltorn<sup>®</sup> H40). La présence des fonctions hydroxyle permet d'effectuer des modifications chimiques contribuant à améliorer la miscibilité avec d'autres composantes organiques<sup>17</sup> ou inorganiques. Comme détaillé dans le chapitre 1, on peut citer l'introduction de fonctions photoréactives<sup>11-15</sup> ou encore des alkoxy silane<sup>16, 18-21</sup> afin de lier de façon covalente les composantes organiques ou organique-inorganique conduisant ainsi à la formation de matériaux de classe II. De plus, un fort taux d'hydroxyle a pour avantage de favoriser la compatibilité avec certains composants polaires comme l'eau et le TEOS hydrolysé, qui est le précurseur utilisé dans le cadre de ce travail de thèse, nécessaire dans l'élaboration des systèmes hybrides O/I. L'ensemble des modifications chimiques possibles offre des perspectives intéressantes pour moduler à façon les propriétés du polyester hyperramifié et pour aussi développer de nouveaux systèmes hybrides fonctionnels.

Il est important de préciser que les polyesters hyperramifiés utilisés présentent des défauts au niveau de leur architecture moléculaire. Ils sont constitués d'un mélange de nombreuses entités présentant une dispersité en masse possédant un cœur ou sans cœur, plus ou moins cyclisées, possédant plus ou moins de fonctions réactives hydroxyle, et avec des degrés de ramifications variables.<sup>20, 22</sup> Ces ramifications peuvent être constituées de motifs dendritiques (D) et terminaux (T), mais également de motifs linéaires (L) où un des groupements hydroxyle n'a pas réagi (Schéma 7). Les termes D, T et L seront employés dans la suite du manuscrit.

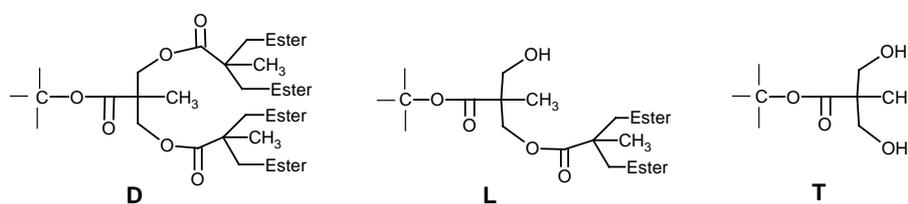


Schéma 7 : Unités répétitives dendritiques (D), linéaires (L), et terminales (T) dans les polyesters Boltorn<sup>®</sup>

L'existence de divers motifs D, T ou L corroborent le fait que la structure dendritique présente des défauts comme expliqué ci-dessous. Une structure parfaite issue d'une synthèse du type  $\text{AB}_2$  est caractérisée par son degré de ramification (DB : Degree of Branching) qui

est défini par l'équation (1) selon Fréchet.<sup>23</sup> Pour un dendrimère parfait  $DB = 1$ , alors que pour un hyperramifié  $DB < 1$ . Frey et coll. ont proposé une autre définition, équation (2).<sup>24</sup>

$$DB_{\text{Fréchet}} = (D+T) / (D+L+ T) \quad (1)$$

$$DB_{\text{Frey}} = 2D / (2D+L) \quad (2)$$

avec D, T, L : proportion molaire de chaque unité D, T, L

Le caractère principal des polyesters hyperramifiés reste leur forte densité de ramification menant à une structure compacte<sup>8</sup> et leur forte proportion de fonction hydroxyle.

### 3.1.2. Caractérisations physico-chimiques

#### 3.1.2.1. Architecture moléculaire

La connaissance de la masse molaire et de la structure chimique des polyesters hyperramifiés permet de caractériser leur architecture moléculaire.

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée pour caractériser la distribution de masses molaires des polyesters hyperramifiés Boltorn<sup>®</sup> H20 et Boltorn<sup>®</sup> H40 qui seront nommés respectivement H20 et H40 dans la suite du manuscrit (Figure 7).

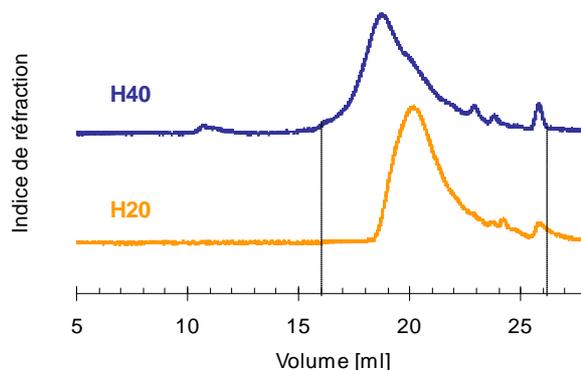


Figure 7: Chromatogrammes d'exclusion stérique RI des polyesters hyperramifiés (↔) Boltorn<sup>®</sup> H20, (↔) Boltorn<sup>®</sup> H40 (3 mg/ml, THF)

Le polymère reste difficile à solubiliser totalement même à faible concentration pour l'analyse SEC (3 mg/ml) et la solution reste opalescente malgré l'utilisation d'ultrasons et d'un chauffage modéré. Ce comportement est dû aux fortes liaisons hydrogène intermoléculaires de par la présence des nombreux groupes hydroxyle périphériques.<sup>15, 16, 25</sup>

Les polyesters H40 et H20 présentent un pic d'élution relativement large et le calcul des masses molaires réalisé à partir d'une calibration polystyrène ne peut qu'être indicatif (Tableau 3).

	$\overline{M}_n$ [g/mol]	$\overline{M}_w$ [g/mol]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_w$ donnée fournisseur [g/mol]
H20	1 200	2 000	1,7	1 750
H40	1 700	6 400	3,8	7 323

Tableau 3 : Masses molaires des polyesters hyperramifiés Boltorn<sup>®</sup> et indices de dispersité (équivalent polystyrène) (3 mg/ml, THF)

Comme attendu les masses molaires et la polydispersité du polyester H40 sont bien supérieures à celles du H20. Cette dispersité en masse peut s'expliquer par la structure chimique non parfaite de ces polyesters hyperramifiés due en partie à des réactions secondaires telles qu'une étherification intramoléculaire durant leur synthèse qui désactivent les fonctions acide carboxylique du bis-MPA.<sup>20, 22, 25</sup>

L'étude par RMN des polyesters hyperramifiés donne des informations sur leur structure chimique, mais il est également possible d'accéder au degré de ramification initialement défini par Flory.<sup>26</sup> L'ensemble des groupements constitutifs d'une unité de répétition de l'acide 2,2-bis(méthylol)propionique (bis-MPA): CH<sub>2</sub>-O, CH<sub>3</sub>, C=O et carbone quaternaire C<sub>q</sub> du polyester hyperramifié H40 sont mis en évidence sur les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C suivants (Figure 8 a et Figure 9 a).

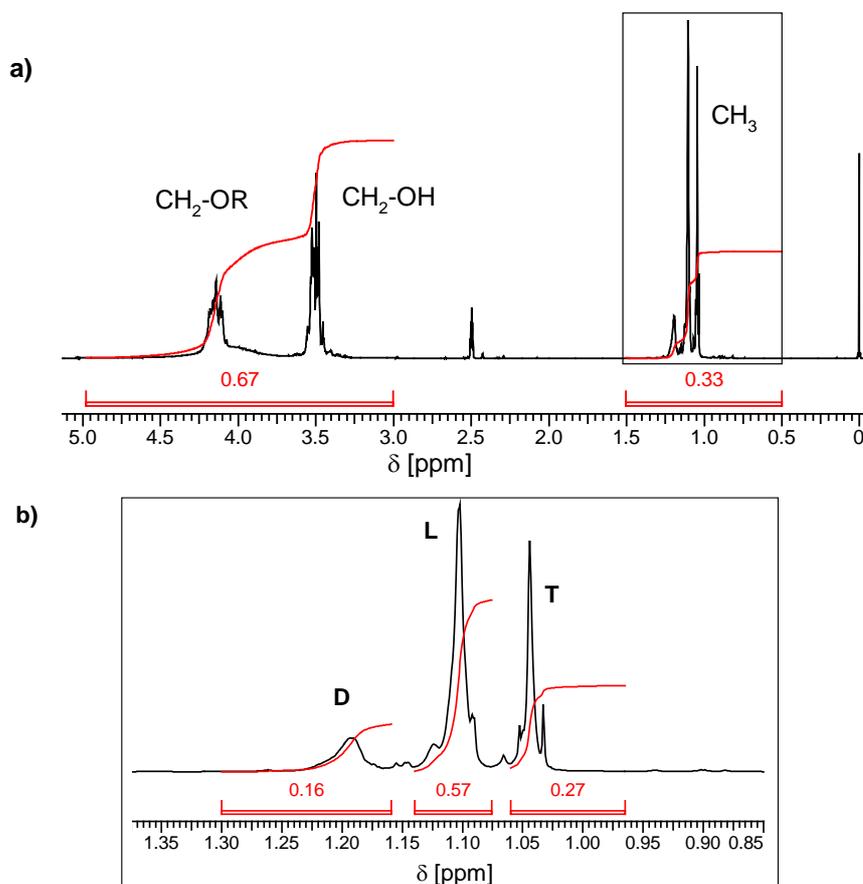


Figure 8 : Spectres RMN <sup>1</sup>H du polyester Boltorn<sup>®</sup> H40 (98 mg/ml, DMSO-d<sup>6</sup>, 90°C, 400 MHz) a) ensemble du spectre, b) agrandissement des signaux du groupement CH<sub>3</sub>

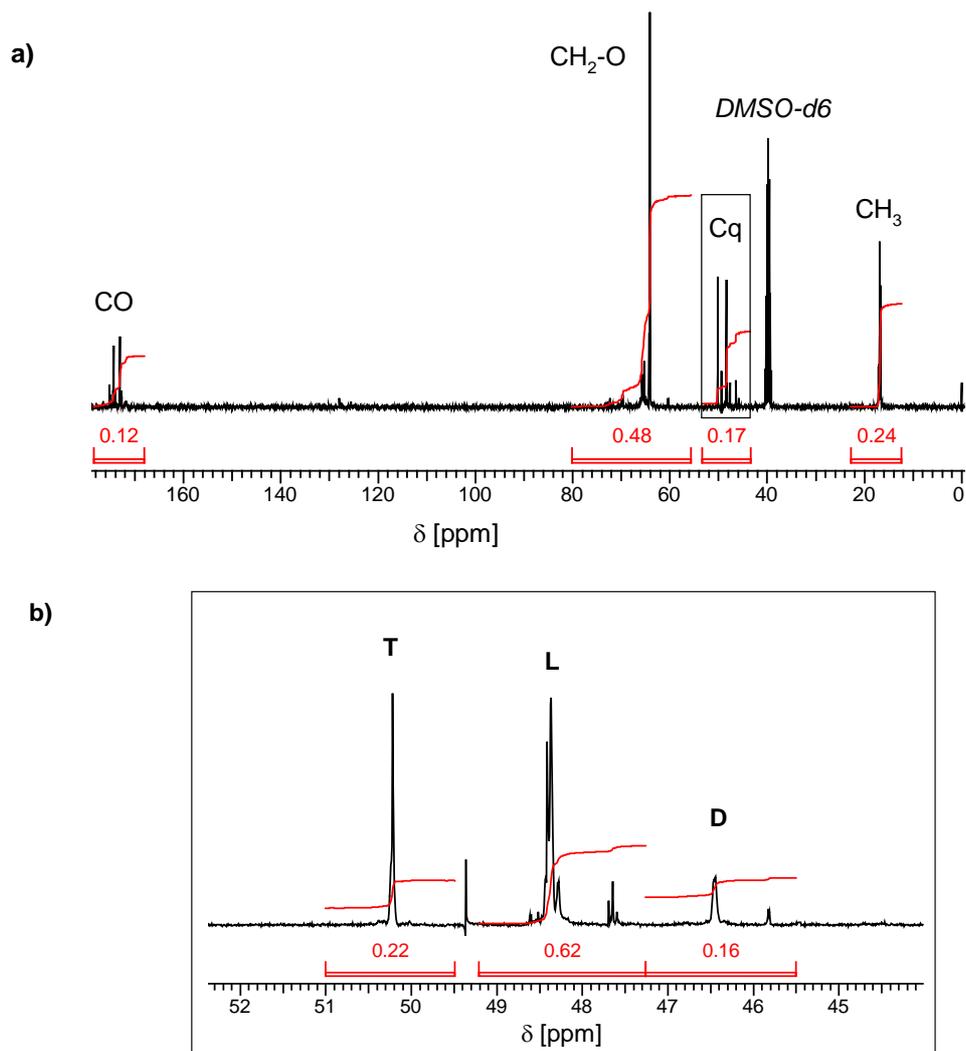


Figure 9 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  quantitatif du polyester Boltorn<sup>®</sup> H40 (98 mg/ml, DMSO- $d_6$ , 90°C, 100 MHz)  
 a) ensemble du spectre b) agrandissements des signaux des carbones quaternaires Cq

Les déplacements chimiques des groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-O}$  et  $\text{CO}$  (Tableau 4) sont en accord avec ceux rapportés par D. Thomasson.<sup>16, 17</sup>

	RMN $^1\text{H}$ [ppm]	RMN $^{13}\text{C}$ [ppm]		
	$\text{CH}_3$	Cq	$\text{CH}_2\text{-O}$	CO
D	1,2	46,4	64,1	173
L	1,1	48,4	65,3	174,3
T	1	50,2	65,7	175,2

Tableau 4 : Déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des différents groupements des motifs D, L, T du polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40

Ces analyses RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 8 b et Figure 9 b) ont permis de déterminer les DB selon Fréchet et Frey (équations (1) et (2)) à travers l'évaluation des proportions molaires des motifs D, L et T à partir de l'intégration des signaux correspondant aux groupements méthyle et aux carbones quaternaires (Tableau 5).

	D	L	T	DB Fréchet	DB Frey
$^1\text{H} - \text{CH}_3$	0,16	0,57	0,27	0,43	0,36
$^{13}\text{C} - \text{Cq}$	0,16	0,62	0,22	0,38	0,34

Tableau 5 : Proportions molaires en unités D, T, L du polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40 déterminées en RMN

Les DB selon Fréchet et selon Frey sont du même ordre de grandeur et sont inférieurs à 1 de par la présence de réactions secondaires durant la synthèse de l’hyperramifié ce qui conduit, comme expliqué avant, à des architectures imparfaites plus ou moins ramifiées.

La microstructure du polyester a également été étudiée par calorimétrie différentielle (DSC) et de façon approfondie lors de la thèse de D. Thomasson<sup>16</sup>, avec en particulier des analyses par diffraction des rayons X (DRX).

La Figure 10 représente le thermogramme du polyester hyperramifié H40 lors de deux montées en température successives.

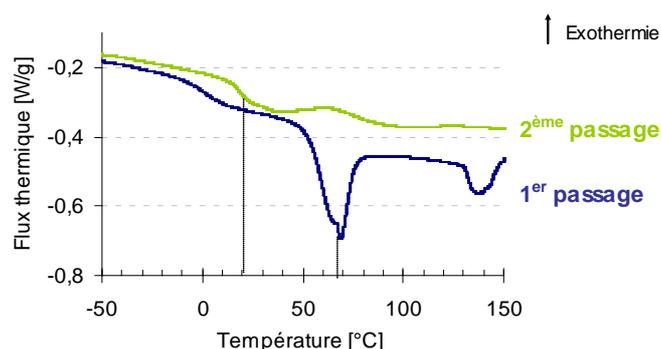


Figure 10 : Thermogramme DSC du polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40 (10 K/min)

Lors d’une première montée en température, un endotherme très marqué est observé vers 70°C. Ce phénomène tend à masquer la transition vitreuse. Vers 130°C, un autre phénomène endothermique beaucoup moins marqué que le premier apparaît. Ce premier passage permet d’effacer l’histoire thermique du polyester et de mieux analyser sa température de transition vitreuse  $T_g$  lors d’une deuxième montée en température (20°C). Le phénomène endothermique est très peu marqué. D’après la littérature,<sup>16, 27</sup> ces endothermes peuvent être assimilés à la fusion de domaines cristallins issus des nombreuses interactions hydrogène entre les fins de chaîne menant à différents réarrangements suivant la force des interactions impliquées expliquant les divers endothermes observés. Dans ce cas, aucun phénomène de cristallisation n’est observé lors du refroidissement, la vitesse du refroidissement est peut être trop rapide (30 K/min).

Par diffraction des rayons X par DRX, cette cristallisation du polyester hyperramifié est observée par la présence d'un pic de diffraction caractéristique d'une organisation à  $2\theta = 17,5^\circ$  (Figure 11).

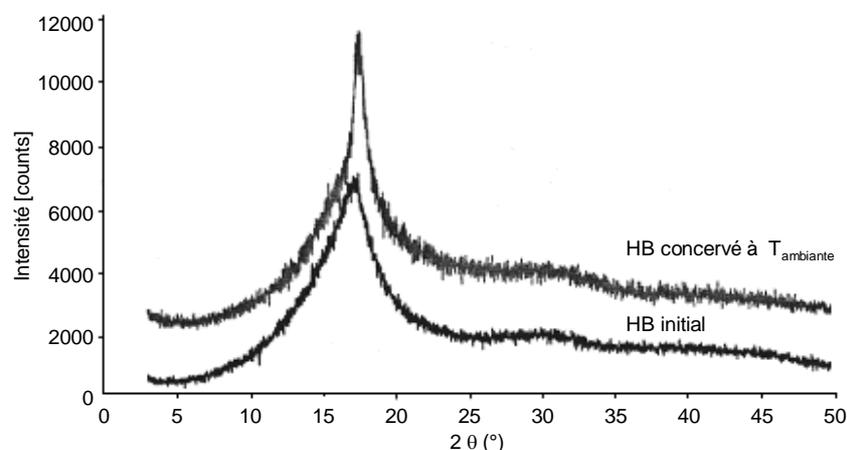


Figure 11 : Diffraction des RX du polyester hyperramifié Boltorn® H40 et évolution du spectre au cours du temps à  $T_{\text{ambiante}}$ <sup>16</sup>

Grâce à la relation de Bragg ( $\lambda = 2d\sin\theta$  et  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), la distance caractéristique de cette cristallisation a été mesurée à  $5,06 \text{ \AA}$ . Ainsi, dans le polymère H40, les analyses DSC et DRX montrent que les fins de chaînes linéaires du H40 peuvent cristalliser, phénomène de cristallisation favorisé par le degré de branchement peu élevé du H40 et sa faible température de transition vitreuse. Par ailleurs, il a été montré que la microstructure de ce polymère évolue lors de son stockage à la température ambiante (l'intensité du pic de diffraction augmente compte tenu de la mobilité moléculaire aisée), phénomène qui en soit n'a pas de conséquences importantes pour la suite de l'étude puisque les polyesters hyperramifiés seront considérés en solution pour leur combinaison avec les précurseurs inorganiques.

De façon complémentaire, des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur le polyester H40 (conditions annexe C) et le profil de diffusion obtenu ( $I(q) \propto q$ ) est représenté sur la Figure 12.

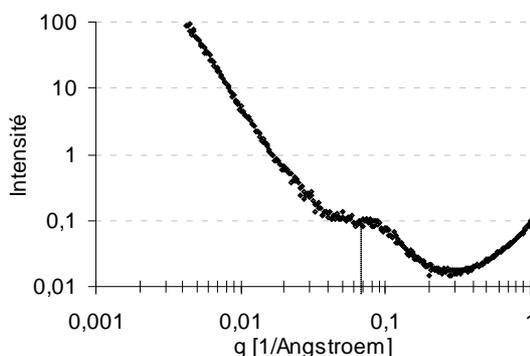


Figure 12 : Profil SAXS sur du polyester Boltorn® H40

Un pic de diffusion est mis en évidence à  $q \sim 0,07 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à une distance de corrélation de  $1,4 \pm 0,4 \text{ nm}$ , distance correspondant à la taille de la molécule elle-même.<sup>28, 29</sup>

### 3.1.2.2. Caractère hygroscopique / Polarité

La fonctionnalité élevée en fonctions hydroxyle des polyesters hyperramifiés en fait des produits très hygroscopiques. Cela nécessite des précautions de conservation et d'emploi. Les travaux effectués par D. Thomasson<sup>16</sup> montrent qu'il est préférable de conserver les polyesters hyperramifiés à froid pour minimiser leur cristallisation. Après deux années de conservation du polyester à température ambiante, il observe une réorganisation du polyester *via* de fortes interactions hydrogène diminuant grandement sa solubilité dans le THF et l'éthanol.

Par analyse thermogravimétrique (Figure 13), le caractère hygroscopique des polyesters est mis en évidence indirectement.

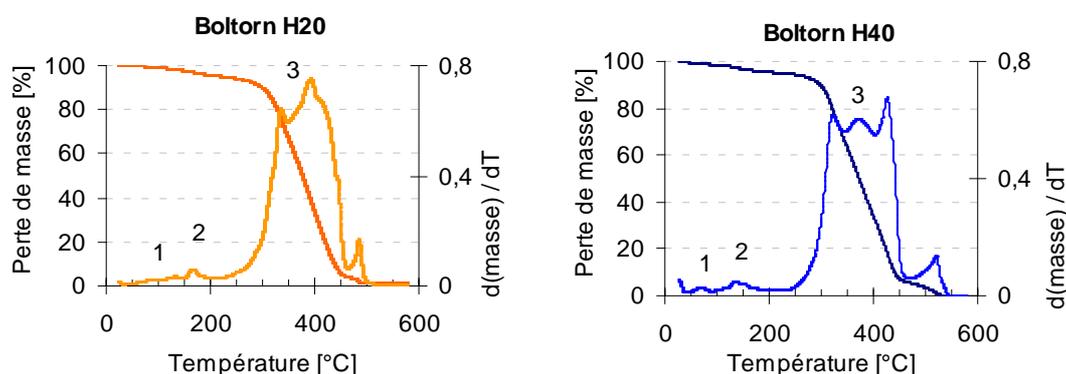


Figure 13 : Thermogrammes ATG (10 K/min, air) des polyesters hyperramifiés Boltorn® (→) H20 et (←) H40

Pour les polyesters conservés à 0°C, un premier départ d'eau physisorbée (1) (environ  $1,3 \pm 0,2 \%$  massique) vers 70°C est mis en évidence et un second départ (2) (environ  $3,3 \pm 0,2\%$  massique) au-delà de 100°C tend à supposer la présence d'eau plus fortement liée au polyester par interactions hydrogène. Ainsi, avant d'utiliser du polyester hyperramifié pour une synthèse d'hybride O/I où la présence d'eau joue un très grand rôle, des étapes systématiques de séchage seront nécessaires. Un protocole de déshydratation a été établi et validé par ATG (Figure 14): 70°C pendant 24 h.

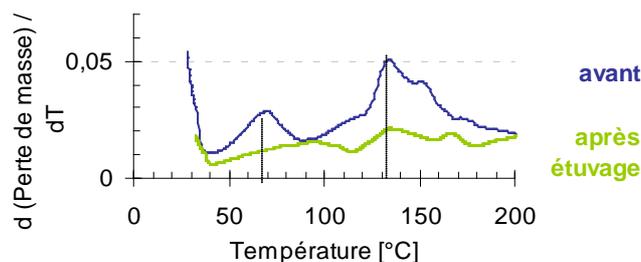


Figure 14 : Thermogramme ATG (10 K/min, air) du Boltorn® H40 (→ avant, ← après étuvage (70°C pendant 24 h))

### 3.1.2.3. Caractéristiques thermiques

Des films de polyester hyperramifié ont été analysés par analyse thermomécanique dynamique (Figure 15) afin d'évaluer leur température de relaxation ( $T_{\alpha}$  que nous considérons comme étant la valeur maximale du facteur d'amortissement  $\tan \delta$  à 1 Hz).

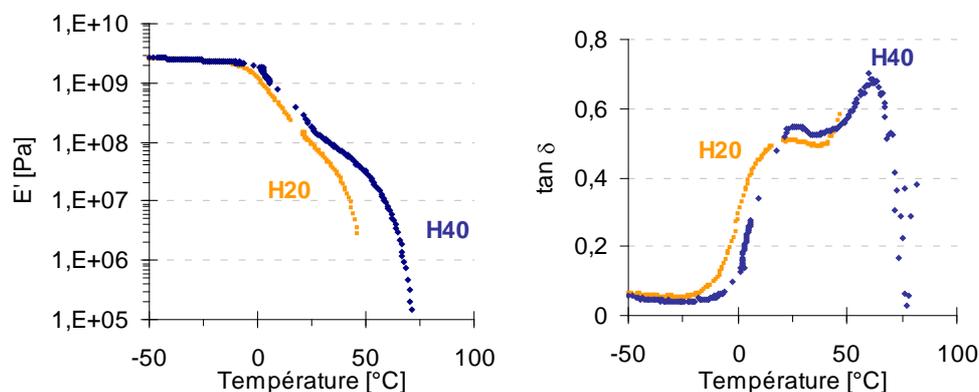


Figure 15 : Thermogramme DMA sur les films de polyester hyperramifié Boltorn® (↔ H20 et ↔ H40 (1 Hz, 0,03%, 2 K/min))

Les valeurs de transition mécanique  $T_{\alpha}$  pour les polyesters H20 et H40 sont proches de la température ambiante (observées à 23°C et 25°C respectivement). L'écoulement des macromolécules s'effectue à plus haute température (47°C et 60°C respectivement).

Une analyse thermogravimétrique (montée en température à 10 K/min sous atmosphère oxydante) des polyesters H20 et H40 (Figure 13) a permis d'observer leur stabilité thermique. Sur le thermogramme d'ATG, la troisième perte de masse à partir de 295°C jusqu'à 550°C correspond à la dégradation du polyester hyperramifié. La haute stabilité thermique du polyester hyperramifié conforte la sélection de ces types de polyesters pour les propriétés de stabilité thermique lors d'un contact avec une flamme. En effet, pour le type d'application, on considère que la température de dégradation doit être voisine voire supérieure à 300°C.

## 3.2. Composés organiques de type oligoesters

### 3.2.1. Oligoesters aliphatiques

Un oligoester aliphatique distribué sous le nom de SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS (Synthopol Chemie) a également été utilisé, l'objectif étant d'évaluer l'influence de la nature et de la structure chimique du polyester sur la morphologie et les propriétés finales du matériau hybride O/I. Le SYNTHOESTER<sup>®</sup> est obtenu en solution à 80% massique dans de l'acétate de butyle (Tableau 6).

Indice d'hydroxyle [mg KOH/g]	205 à 235
$\overline{M}_w$ [g/mol]	2 500
$\overline{M}_n$ [g/mol]	1 100
$-\text{OH}/\overline{M}_n$ [nb OH/g]	$8,7 \times 10^{-3}$
Viscosité (23°C) [Pa.s]	16 à 24
Tg [°C]	15

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques (données fournisseur) du SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS

La viscosité élevée du SYNTHOESTER<sup>®</sup> (16 à 24 Pa.s) malgré sa faible masse molaire (2 500 g/mol) reflète la présence de fortes interactions intermoléculaires à travers les nombreuses fonctions hydroxyle des oligoesters. La fraction de fonctions hydroxyle au regard de la masse molaire ( $\overline{M}_n$ ) est voisine de  $8,7 \times 10^{-3}$  -OH/g, c'est-à-dire plus faible que celui des polyesters hyperramifiés H40 et H20 ( $11,8 \times 10^{-3}$  et  $11 \times 10^{-3}$  -OH/g).

Etant donné le peu d'informations sur ces oligoesters commerciaux, des caractérisations chimiques et physicochimiques ont été effectuées afin de mieux comprendre le rôle de ces caractéristiques sur le comportement des hybrides O/I finaux.

#### 3.2.1.1. Architecture moléculaire

Le SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS a été analysé par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 16).

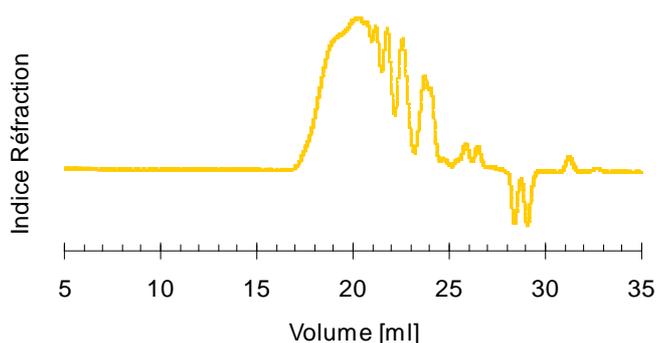


Figure 16 : Chromatogramme d'exclusion stérique RI des oligoesters SYNTHOESTER® 215 HS (5 mg/ml, THF)

Le chromatogramme montre l'existence de nombreux pics d'éluion (entre 17 et 27 ml). Contrairement aux polymères hyperramifiés, on peut distinguer ici les différentes espèces présentes qui montrent que le SYNTHOESTER® est un mélange d'oligoesters aliphatiques. Ces valeurs de masse molaires  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  (respectivement 1 200 g/mol et 2 600 g/mol) sont assez proches de celles du Boltorn® H20.

### 3.2.1.2. Caractéristiques thermiques

L'oligoester obtenu en solution et séché a été analysé par calorimétrie différentielle (Figure 17).

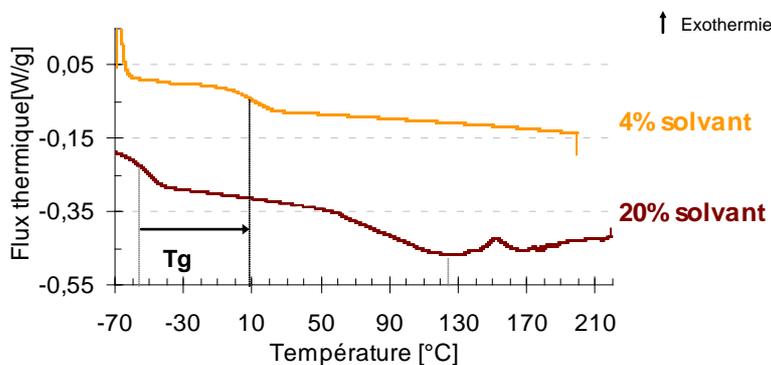


Figure 17 : Influence du taux d'acétate de butyle (↔) 20% ou (↔) 4% en masse sur les thermogrammes DSC (10 K/min) du SYNTHOESTER® 215 HS

Le thermogramme de l'oligoester en solution dans l'acétate de butyle montre une transition vitreuse vers  $-50^{\circ}\text{C}$ , ce qui est nettement inférieure à la température indiquée sur la fiche produit ( $15^{\circ}\text{C}$ ). Ce phénomène est lié à l'effet plastifiant de l'acétate de butyle et explique l'augmentation de  $40^{\circ}\text{C}$  de la Tg quand il ne reste plus que 4% de solvant au sein de l'oligoester. La disparition de l'endotherme situé vers  $120^{\circ}\text{C}$  atteste de l'évaporation d'une partie de l'acétate de butyle.

Le thermogramme d'ATG (Figure 18) met en évidence l'évaporation d'acétate de butyle (21% ± 2% massique) constituant la première perte de masse, puis la dégradation des oligoesters à partir de 273°C à environ 510°C ce qui convient pour les applications visées.

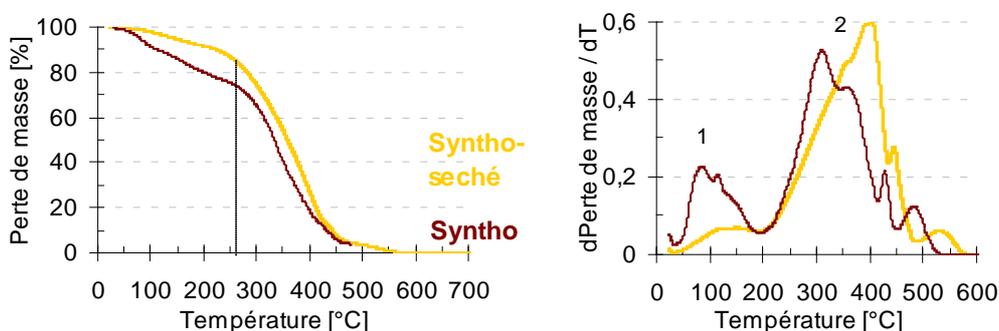


Figure 18 : Influence du taux d'acétate de butyle ( ) 20 ou ( ) 4% en masse sur les thermogrammes ATG (10 K/min, air) du SYNTHOESTER® 215 HS

### 3.2.2. Oligoesters aromatiques et ramifiés

La recherche d'oligoesters hydroxylés nous a conduit vers des dérivés biosourcés issus de l'acide tannique, nommé également acide gallotannique. Ces derniers sont solubles dans l'eau et sont composés d'un cœur D-glucose dont au moins trois fonctions hydroxyle du glucose sont estérifiées (Schéma 8) formant un enchaînement de groupes galloyle<sup>30,31</sup>.

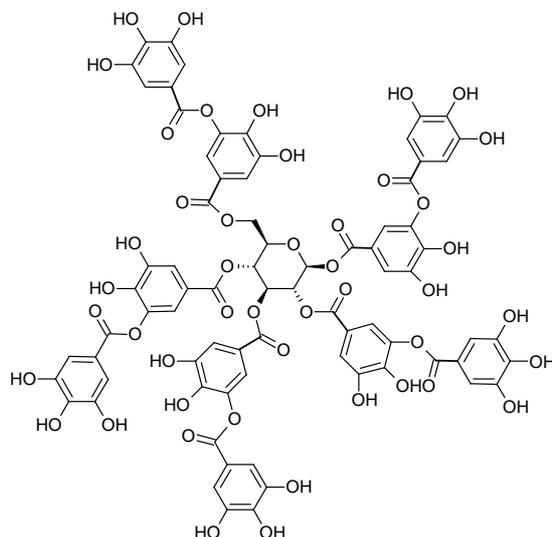


Schéma 8 : Structure chimique de l'acide tannique

Le caractère biosourcé, l'architecture 'sphérique' se rapprochant du polyester hyperramifié Boltorn® et les nombreuses fonctions hydroxyle permettant d'interagir avec le TEOS hydrolysé en font un candidat intéressant pour le développement de matériaux hybrides fonctionnels. De plus, la présence de groupements aromatiques devrait permettre d'assurer une bonne stabilité thermique.

Néanmoins peu d'informations sont rapportées sur les caractéristiques physico-chimiques de l'acide gallotannique. La molécule est constituée de 24 fonctions hydroxyle (valeur théorique) et d'une masse molaire  $\overline{M}_w$  de 1 700 g/mol.

### 3.2.2.1. Architecture moléculaire

Le chromatogramme de l'acide tannique (Figure 19) est très différent de ceux des trois polyesters H20, H40 et SYNTHOESTER®.

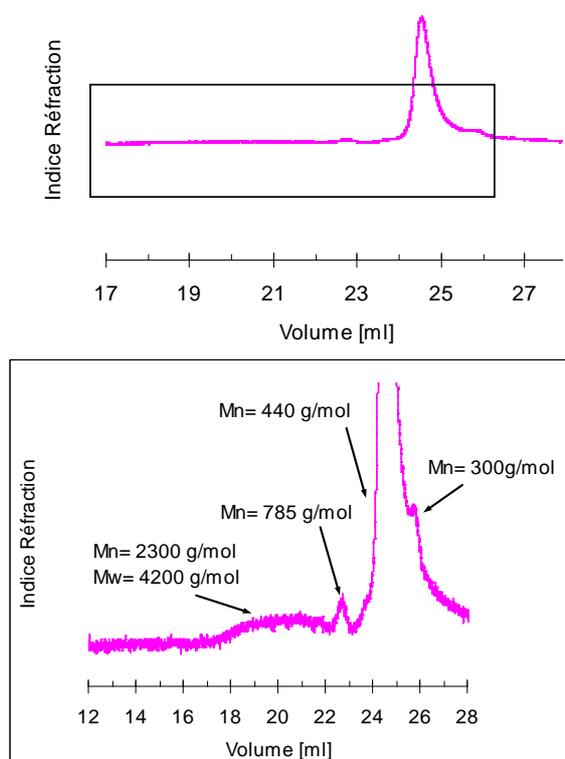


Figure 19 : Chromatogramme d'exclusion stérique RI (5 mg/ml, THF) de l'acide tannique

Un pic d'éluion principal étroit est observé avec une masse molaire correspondante faible ( $\overline{M}_w = \overline{M}_n = 440$  g/mol). On note un faible épaulement correspondant à une masse de 300 g/mol et un massif large, très peu intense attribué à des espèces gallotanniques de masses moléculaires plus hautes ( $\overline{M}_n = 2\ 300$  g/mol et  $\overline{M}_w = 4\ 200$  g/mol). L'acide tannique est donc constitué majoritairement d'une seule espèce de faible masse molaire comparativement aux autres polyesters.

### 3.2.2.2. Caractéristiques thermiques

L'acide tannique a été analysé par calorimétrie différentielle (Figure 20).

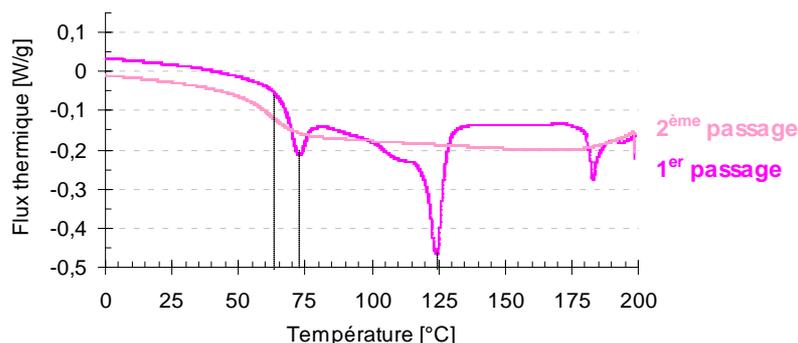


Figure 20 : Thermogramme DSC de l'acide tannique

Lors du premier passage, plusieurs endothermes successifs sont observés. Ceux-ci peuvent s'expliquer par une réorganisation en cours de chauffage. La température de transition vitreuse, nettement plus marquée au deuxième passage, est proche de 60°C.

Le thermogramme d'ATG met en évidence deux étapes de dégradation (Figure 21).

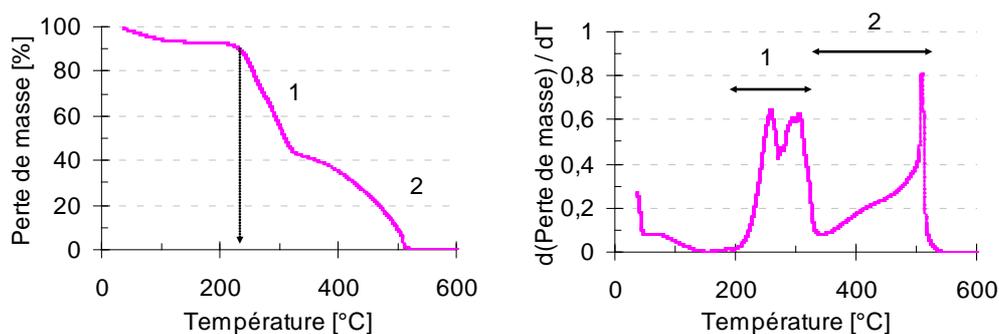


Figure 21 : Thermogramme ATG (10 K/min, air) de l'acide tannique

La première perte de masse (58% massique) débute à partir de 234°C et se poursuit jusqu'à 345°C. Une dégradation totale est atteinte et mise en évidence par la deuxième perte de masse intervenant de 345 à 557°C. Cette deuxième dégradation peut être associée à la réticulation *via* les espèces aromatiques en température sous atmosphère oxydante et explique pourquoi celle-ci n'est pas observée sous atmosphère inerte (Figure 22, 2).

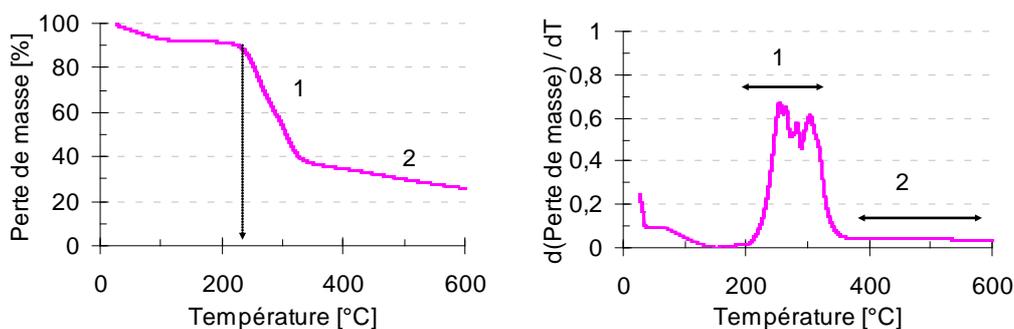


Figure 22 : Thermogramme ATG (10 K/min, azote) de l'acide tannique

Ainsi, la présence des groupements aromatiques dans la structure elle-même de l'acide tannique ne mène pas à une plus haute stabilité thermique. Les dérivés tanniques commencent à se dégrader dès 234°C contrairement aux polyesters hyperramifiés H40 et H20 (295°C) et aux oligoesters SYNTHOESTER® (273°C) étudiés précédemment.

Ce polyester ne semble donc pas le meilleur candidat pour l'application visée qui requiert une haute tenue thermique, mais sa structure chimique ramifiée et hydroxylé sont intéressantes dans le cadre de l'élaboration de revêtements hybrides polyester/TEOS.

### 3.3. Protocole d'élaboration des systèmes hybrides polyester/tétraéthoxysilane

L'objectif final de ce travail de thèse est d'élaborer des revêtements hybrides O/I sur des substrats aluminium. Afin d'étudier les propriétés en volume, des films auto-supportés (ou libres) sont préparés en utilisant des substrats de PTFE anti-adhérents. Les propriétés de surface sont directement étudiées sur des revêtements préparés sur substrat métallique. Les matériaux sont élaborés en suivant un protocole spécifique fait en deux étapes distinctes (Figure 23).

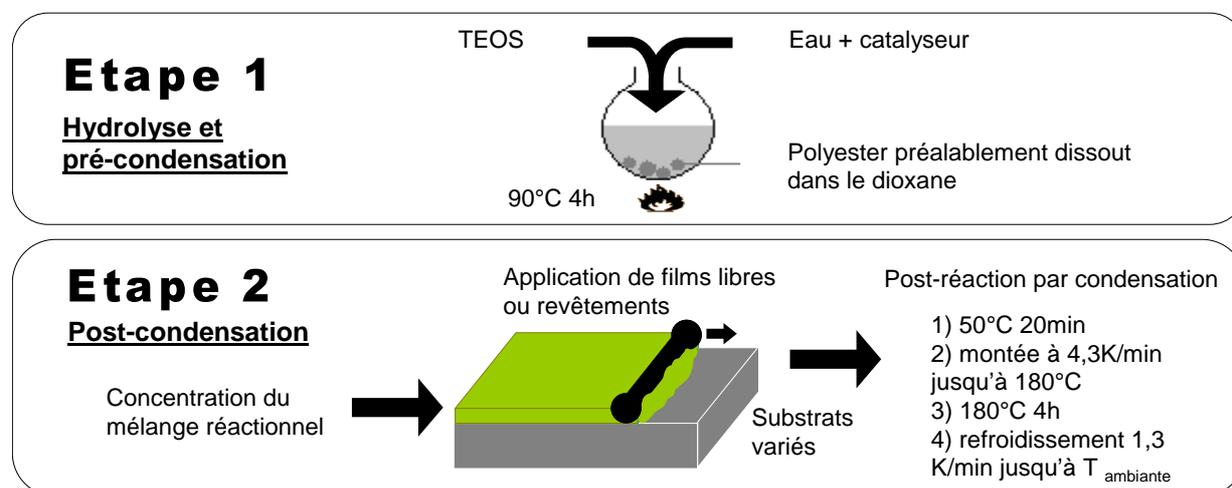


Figure 23 : Elaboration des matériaux hybrides polyester/TEOS (revêtements et films auto-supportés)

La première étape, dénommée étape 1 dans la suite du manuscrit consiste à solubiliser l'ensemble des réactifs avant d'initier les réactions d'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique à savoir le tétraéthoxysilane (TEOS) qui conduit à un mélange de précondensats.

Durant la seconde étape, nommée étape 2 ou dite aussi de post-condensation, la viscosité du système hybride est d'abord ajustée par évaporation d'une partie du solvant. Le mélange est ensuite appliqué en couche mince de quelques micromètres avant de réaliser la réticulation du matériau O/I. Elle se produit par la condensation de la phase inorganique *via* les fonctions silanol et à l'interface O/I par l'éventuelle co-condensation fonctions silanol avec les fonctions hydroxyle portées par le polyester.

Le matériau hybride, à base de polyester hyperramifié H40/TEOS et contenant 20% en masse équivalent de silice, nommé par la suite H40-20, constitue le matériau hybride O/I de référence dans la suite du manuscrit et sera étudié plus en détail. Pour ce système de référence, nous avons en particulier évalué l'effet des conditions de synthèse telles que la concentration du catalyseur, la quantité d'eau introduite, l'ordre d'addition du TEOS, le temps de réaction de chaque étape, sur l'organisation interne et les propriétés finales du matériau hybride. Par ailleurs, l'influence de la teneur en phase inorganique ainsi que la microstructure du polyester ont été étudiées.

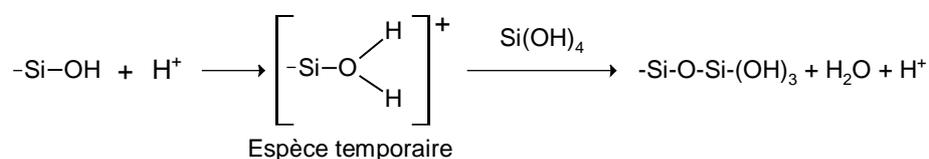
### 3.3.1. Etape d'hydrolyse et pré-condensation (étape 1)

Le polyester hyperramifié H40 est solubilisé dans le 1,4-dioxane en raison de son meilleur pouvoir dissociant et sa capacité à travailler sur une plus large gamme de température. Il est en effet essentiel que le système soit homogène pour contrôler les mécanismes chimiques et physiques (séparation de phase). Une fois le polyester solubilisé à 90°C, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique est ajoutée pour initier les réactions d'hydrolyse du TEOS suivies des réactions de condensation. Les réactions d'hydrolyse commencent dès l'ajout du TEOS qui est introduit en dernier et de façon progressive dans le mélange. Contrairement à d'autres systèmes étudiés dans la littérature,<sup>19, 32</sup> c'est une synthèse en une étape qui implique l'utilisation du TEOS initial sans préhydrolyse de ces groupements siloxane.<sup>21, 33</sup>

Il a été vu dans le chapitre bibliographique que le choix des conditions de synthèse sur les cinétiques des réactions d'hydrolyse/condensation des composantes inorganiques et sur le mécanisme de séparation de phase conditionne la morphologie et les propriétés finales du matériau hybride O/I.

Un acide fort, l'acide chlorhydrique, a donc été choisi pour atteindre une solution à pH 2 ce qui favorise les réactions d'hydrolyse par rapport à celles de condensation ; l'objectif étant d'obtenir des domaines inorganiques nanométriques de taille la plus petite possible afin de développer une grande quantité d'interfaces mais aussi de conduire à des propriétés optiques spécifiques (transparence).

L'eau est additionnée en proportion stœchiométrique par rapport au nombre de fonctions hydrolysables sur le TEOS ( $R = 4$ ). Notons que durant les réactions d'hydrolyse/condensation, la quantité d'eau est régénérée une fois que les réactions de condensation débutent (Schéma 9).



**Schéma 9 : Mécanisme de la réaction de condensation du TEOS hydrolysé dans le cas d'une catalyse acide**

Les réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS conduisent à une séparation de phase entre les espèces organiques et inorganiques. La séparation de phase intervient puisqu'il y a une très forte modification des paramètres de solubilité des espèces inorganiques en fonction de leur hydrolyse et condensation. A l'issue de la première étape de synthèse, des pré-condensats inorganiques branchés, compte tenu de la valeur du pH, sont formés après 4 h de réaction.

Différentes analyses par RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état liquide et chromatographie SEC ont été effectuées lors de cette première étape afin de mieux comprendre l'évolution des espèces organiques et inorganiques.

### 3.3.1.1. Suivi cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation

Par RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide, l'ensemble des espèces inorganiques créées lors de la première étape peuvent être différenciées. Le déplacement chimique du silicium caractéristique du TEOS non hydrolysé se situe à - 82 ppm.<sup>11, 34-37</sup> Lorsque le TEOS est hydrolysé les signaux des atomes de silicium sont déblindés et inversement lorsqu'ils commencent à se condenser (Figure 24).

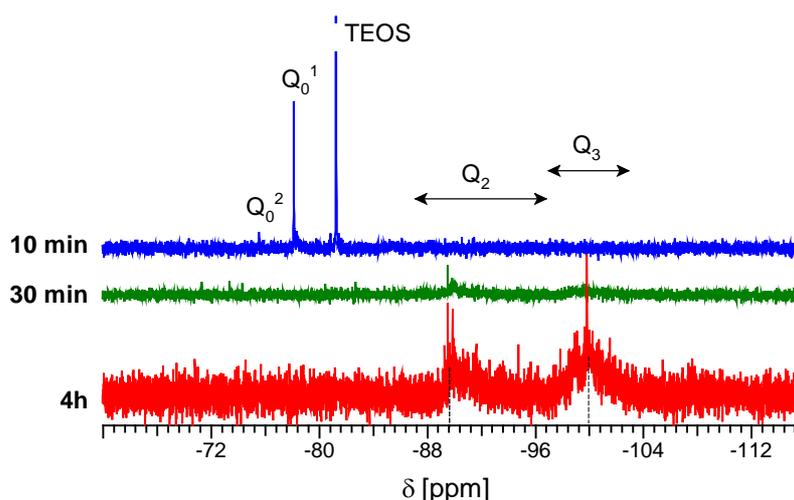


Figure 24 : Analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état liquide du système hybride H40-20 de référence ( $[\text{TEOS}] = 114 \text{ mg/ml}$ , DMSO- $d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 80 MHz) à différentes étapes de réaction (étape 1) (↔ 10 min, ↔ 30 min et ↔ 4 h

Dès l'ajout du TEOS ( $t \leq 10 \text{ min}$ ), l'eau et l'acide présents dans le milieu réactionnel initient les réactions d'hydrolyse sur le TEOS. Ceci est mis en évidence par la présence d'espèces  $\text{Q}_0^1$  à  $-78,9 \text{ ppm}$  et  $\text{Q}_0^2$  à  $-76,3 \text{ ppm}$  (Schéma 10).

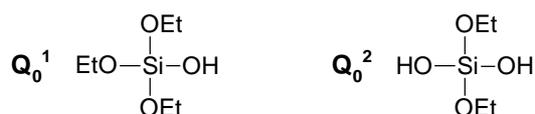


Schéma 10 : Espèces issues de l'hydrolyse du TEOS après ajout d'une solution aqueuse d'HCl à  $t < 10 \text{ min}$

Comme attendu, la cinétique d'hydrolyse est rapide du fait des conditions de synthèses en milieu acide. Après 30 min, des réactions d'hydrolyse et de condensation interviennent ce qui explique la disparition des signaux des espèces  $\text{Q}_0^1$  et  $\text{Q}_0^2$  et l'apparition de faibles signaux blindés ( $< -82 \text{ ppm}$ ). Deux pics correspondants aux espèces dérivées du TEOS condensé  $\text{Q}_2$  ( $-83,5$  à  $-95,5 \text{ ppm}$ ) et  $\text{Q}_3$  ( $-98,6$  à  $-100,6 \text{ ppm}$ )<sup>11, 36</sup> sont observés. Il reste donc, sur le précurseur inorganique, un ( $\text{Q}_3$ ) ou deux ( $\text{Q}_2$ ) groupements non condensés de type éthoxysilane initial ( $-\text{SiOEt}$ ), éthoxysilane hydrolysé ( $-\text{SiOH}$ ) ou des liaisons  $-\text{SiOC}-$  issues de la co-condensation des fonctions hydroxyle du polyester et des fonctions silanol du TEOS hydrolysé. Ces dernières ne peuvent pas être distinguées des fonctions éthoxy  $-\text{SiOEt}$  par RMN  $^{29}\text{Si}$  à ce niveau de champ. De plus, le caractère semi-quantitatif des analyses RMN  $^{29}\text{Si}$  ne permet pas de mettre en évidence le fait qu'une majeure partie des espèces inorganiques soient condensées sous la forme d'espèces  $\text{Q}_2$  (49%) et  $\text{Q}_3$  (35%).

Après 4 h de synthèse, les réactions de condensation sont majoritaires et conduisent à des pré-condensats inorganiques constitués d'espèces de type  $\text{Q}_2$  (29%) et  $\text{Q}_3$  (39%) encore solubles

donc analysables par RMN liquide et d'espèces inorganiques insolubles (environ 32%). Les espèces insolubles ne sont pas détectables en RMN liquide car elles sont dans un état plus condensé (espèces du type Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub>) (Schéma 11).

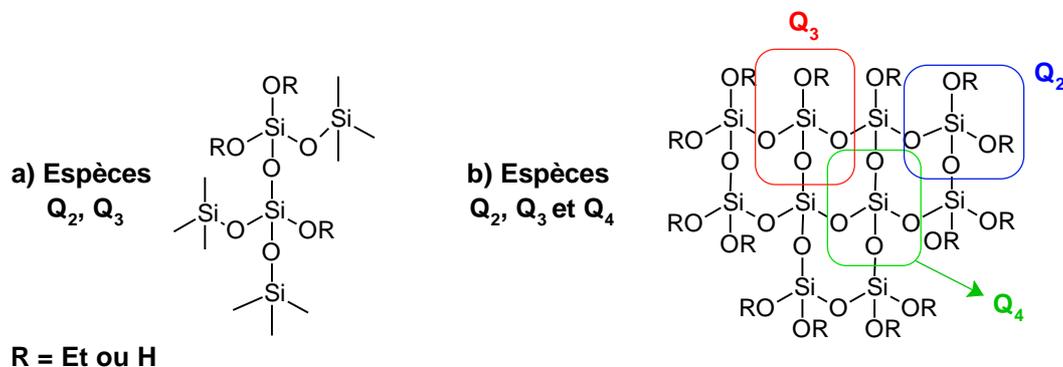


Schéma 11 : Pré-condensats inorganiques a) analysés (solubles) et b) non analysés (insolubles) par RMN <sup>29</sup>Si liquide

Notons que la résolution du signal n'est pas suffisante pour pouvoir distinguer si l'état de non-condensation (espèces Q<sub>2</sub> et Q<sub>3</sub>) est à l'état hydrolysé (-SiOH) ou éthoxysilane (-SiOEt) (Schéma 12).

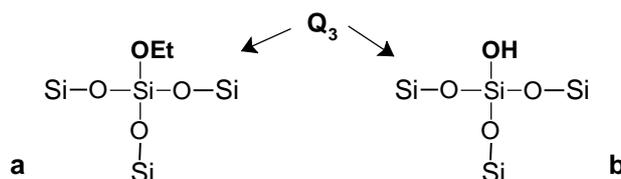


Schéma 12 : Espèces inorganiques du type Q<sub>3</sub> dont le groupement non condensé est a) à l'état éthoxysilane, b) hydrolysé

### 3.3.1.2. Stabilité chimique du polyester

Afin de s'assurer que le polyester hyperramifié ne dépolymérise pas par des réactions d'hydrolyse des fonctions ester en milieu acide, le mélange réactionnel a été analysé par SEC après 4 h de réaction en fin d'étape 1 (Figure 25).

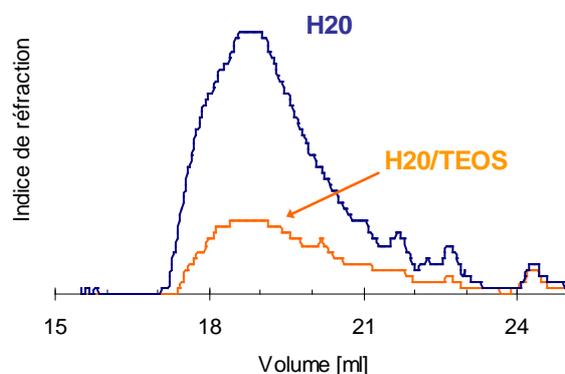


Figure 25 : Chromatogramme d'exclusion stérique RI (4 mg/ml, THF) du (↔) polyester hyperramifié H20, (↔) du système hybride H20-20 en fin de synthèse étape 1

La largeur du pic d'élution du polyester hyperramifié avant et après l'étape 1 est similaire, ce qui signifie qu'il n'y a aucune dégradation dans les conditions de synthèse choisies. Ces résultats confirment les propos de B. Voit<sup>38</sup> sur la bonne stabilité des polyesters hyperramifiés synthétisés à partir de monomères du type AB<sub>2</sub> face aux acides ou aux bases.

### 3.3.2. Etape de post-condensation (étape 2)

La deuxième étape consiste à terminer la condensation du système hybride appliqué à l'état de film sur le substrat adéquat.

Avant la filmification, la viscosité du système O/I constitué de pré-condensats inorganiques doit être ajustée compte tenu de la grande quantité de solvant présente (70% en masse, conduisant à 0,008 Pa.s en viscosité). La filmification par le procédé utilisé nécessite une viscosité adaptée afin de faciliter sa mise en œuvre et d'améliorer la qualité du film. Une partie des solvants est donc évaporée pour ainsi obtenir une viscosité d'environ 1,6 Pa.s (Figure 26).

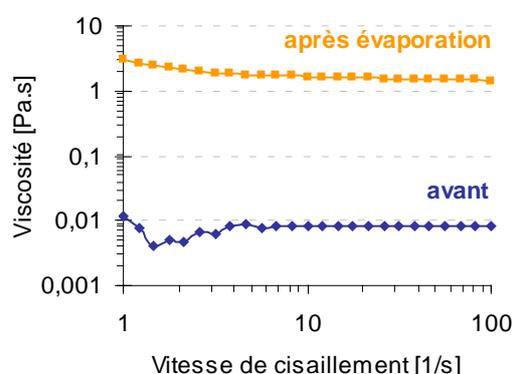


Figure 26 : Viscosité du système hybride H40-20 de référence à T<sub>ambiante</sub> en fin de synthèse étape 1 (↔) avant évaporation des solvants, (→) après évaporation des solvants

Après la filmification, un traitement thermique en étuve, sous air, permet d'évaporer les solvants résiduels et de continuer la condensation, permettant ainsi d'obtenir des matériaux hybrides O/I réticulés stables (Figure 27).

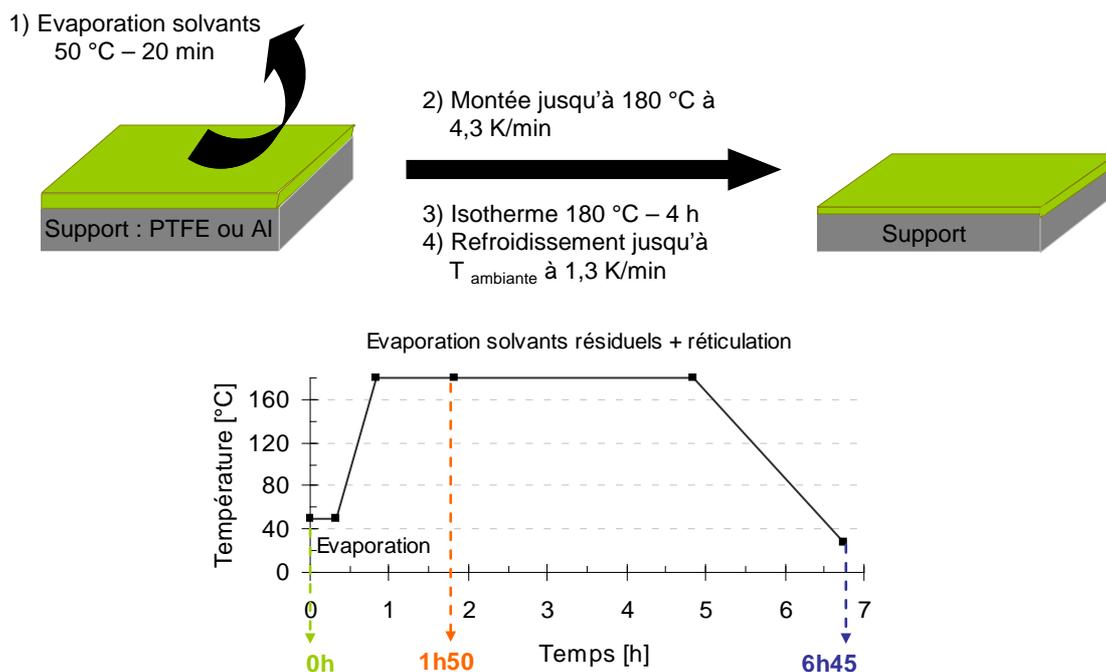


Figure 27 : Traitement thermique effectué lors de l'étape 2 conduisant au matériau hybride réticulé

Ce cycle a été optimisé afin de réduire les défauts à la fois en surface et en volume qui peuvent apparaître lors de l'élaboration de film et revêtement (bulles d'air piégées dans le revêtement, craquelures ...) (Annexe A.2.).

### 3.3.2.1. Caractérisation du film en fonction du temps de post-condensation

La première partie du cycle de post-condensation est constituée par une isotherme (50°C pendant 20 min) puis d'une montée en température (4,3 K/min jusqu'à 180°C). Ce même cycle de température a été appliqué au mélange hybride déposé dans un rhéomètre de type plan-plan et sollicité en oscillation. Avant de déposer le mélange sur le rhéomètre, le dioxane est évaporé jusqu'à atteindre un taux résiduel de 6% (perte de masse du mélange réactionnel). La viscosité atteint alors 7,2 Pa.s, ce qui permet de déposer aisément le mélange réactionnel entre les plateaux du rhéomètre afin de suivre l'évolution des modules  $G'$ ,  $G''$  et de la viscosité complexe  $\eta^*$  en fonction du temps de réaction (Figure 28).

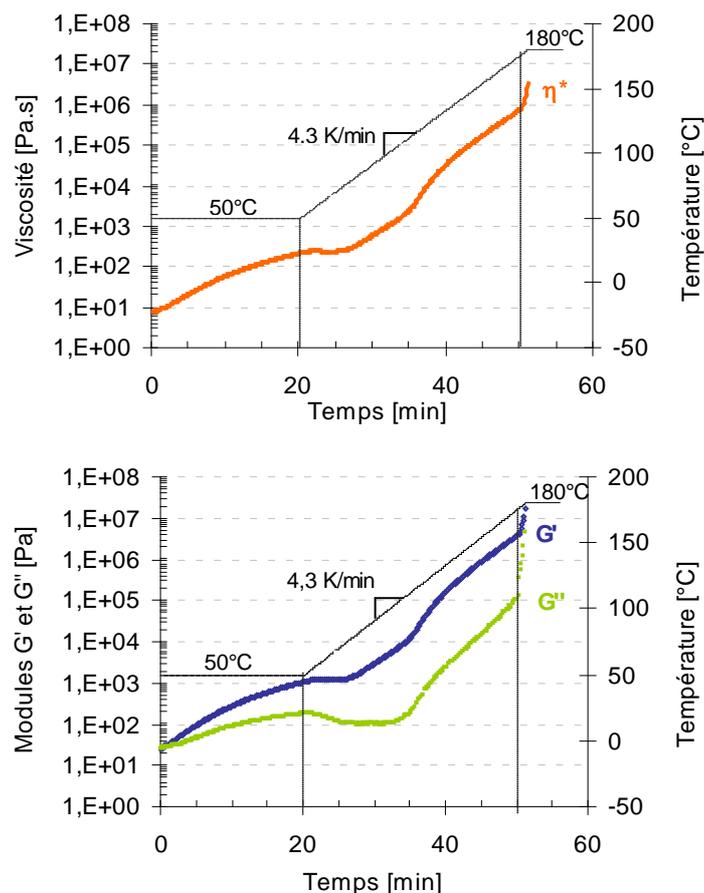


Figure 28 : Evolution de  $\eta^*$  et des modules  $G'$ ,  $G''$  en fonction du temps (sur 1 h) du mélange hybride H40-20 de référence sous l'application du cycle thermique de l'étape 2

Les modules et la viscosité évoluent de façon similaire en fonction du cycle de température. Le mélange réactionnel présente un comportement de gel dès le début de la post-condensation, avec un module  $G'$  supérieur à  $G''$ . A cette étape, le système reste dans le dioxane, il s'agit donc d'un gel physique qui résulte de la formation de nombreuses liaisons hydrogène à la fois entre fonctions silanol du TEOS hydrolysé et les fonctions hydroxyle du polyester.

Au cours de la première heure de post-condensation, trois changements principaux sont observés sur le module et la viscosité. Pour expliquer ces évolutions, trois phénomènes doivent être pris en compte: (i) l'évaporation des solvants (dioxane résiduel, eau, éthanol) entraînant une augmentation de  $\eta^*$ ,  $G'$  et  $G''$ , (ii) la condensation chimique des composés inorganiques augmentant également  $\eta^*$ ,  $G'$  et  $G''$ , (iii) l'augmentation de la mobilité moléculaire du polyester lorsque la température devient supérieure à sa transition vitreuse (dévitrification) ce qui contribue à diminuer les valeurs de  $\eta^*$ ,  $G'$  et  $G''$ .

Pendant l'isotherme à 50°C, les modules et la viscosité augmentent progressivement jusqu'à atteindre  $G'$  à environ 1060 Pa,  $G''$  à environ 180 Pa et  $\eta^*$  à 215 Pa.s, ce qui est dû principalement à l'évaporation du solvant résiduel (dioxane).

Durant la montée en température jusqu'à 180°C, deux phénomènes sont observés. En début de montée en température, jusqu'à 80°C, aucun changement significatif de  $\eta^*$  et des modules  $G'$  et  $G''$  n'est observé. Un palier est atteint après 20 min de réaction. L'évaporation de solvant est probablement terminée et la mobilité moléculaire du polyester devient plus importante au-delà de la température de transition vitreuse du polyester hyperramifié qui est proche de 20°C (DSC). Cependant, ce phénomène, qui devrait entraîner une chute des modules et de la viscosité, est compensé par les réactions de condensation qui ont un effet inverse sur l'évolution de ces grandeurs rhéologiques. A ce stade (après 23 min de post-condensation), un test de solubilité à 63°C montre que le système hybride se dissout partiellement dans le dioxane indiquant qu'un gel chimique est formé. La viscosité et les modules augmentent alors rapidement avec la température. La post-condensation des composantes inorganiques prédomine à partir de 80°C. A 173°C (après 48 min), le système hybride polyester/TEOS reste à l'état de film lorsqu'il est immergé dans le dioxane. La phase inorganique est alors suffisamment condensée formant un gel chimique insoluble en milieu solvant avec une faible fraction sol restante.

A 180°C (après 50 min de post-condensation), une nouvelle augmentation brutale des courbes de viscosité et de module est observée. La réticulation du système hybride est accentuée. Du fait des limites du capteur de couple utilisé sur le rhéomètre, les conséquences de la suite du traitement thermique n'a pas pu être visualisée.

Le suivi *in-situ* de ces propriétés rhéologiques en temps réel est particulièrement intéressant pour établir un protocole d'élaboration de revêtements partiellement ou totalement condensés à l'état de gel physique ou chimique capable ou non de subir de grandes déformations proches de celles appliquées durant l'étape d'emboutissage.

En fin d'étape 2 de post-condensation du revêtement hybride de référence, l'état de condensation du TEOS au sein du matériau réticulé est analysé par RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (Figure 29).

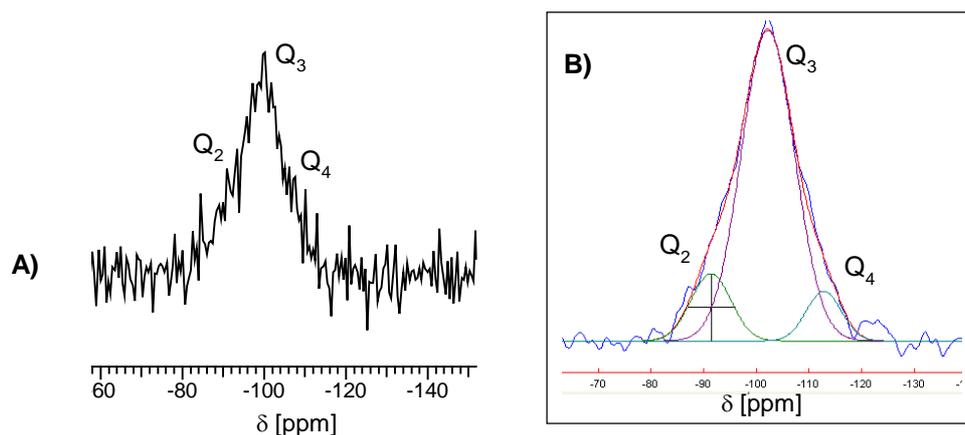


Figure 29: Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide A) avant, B) après déconvolution (sonde CPMAS, 27°C, 60 MHz) du revêtement hybride H40-20 de référence en fin d'étape 2

Le spectre met en évidence la présence d'espèces inorganiques di, tri et tétra-condensés ( $-\text{SiOSi}-$ ) correspondant aux espèces de type  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$ , apparaissant respectivement à -94, -101 et -109 ppm.<sup>39</sup> Par déconvolution du spectre (Figure 29, B), les espèces  $Q_3$  semblent majoritaires (72% molaire) par rapport aux espèces  $Q_2$  (17%) et  $Q_4$  (11%). La présence de nombreuses espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  suppose la présence de fonctions silanol résiduelles et par conséquent la forte probabilité de formation d'interactions hydrogène entre ces fonctions silanol et les fonctions hydroxyle du polyester H40.

L'état de condensation du film hybride réticulé, en fin d'étape 2 (6 h 45 de post-condensation) a été comparé à celui d'un même film ayant été prélevé après 1 h 50 de ce même cycle de post-condensation (Figure 30).

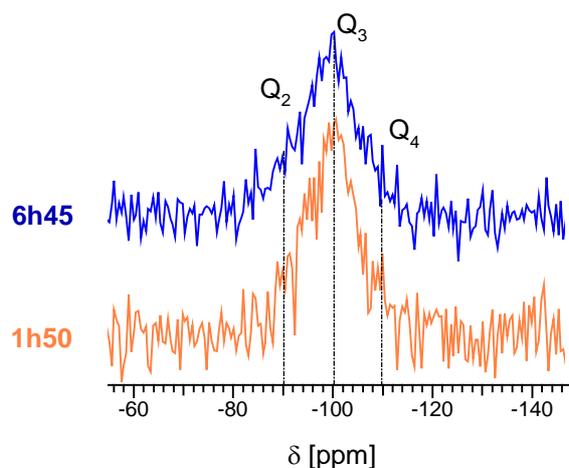


Figure 30 : Influence du temps de post-condensation durant l'étape 2, après 1 h 50, 6 h 45, sur l'état de condensation du TEOS du film hybride H40-20 de référence à travers l'analyse RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (sonde CPMAS, 27°C, 60 MHz)

L'allure générale des signaux caractéristiques des espèces condensées de type Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> est proche. Le Tableau 7 résume les différentes proportions molaires des espèces inorganiques après déconvolution des spectres RMN <sup>29</sup>Si.

δ [ppm]		Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>
		- 91 à -94	- 102	-110 à -113
Réticulation pendant	6 h 45	17%	72%	11%
	1 h 50	30%	64%	6%

Tableau 7 : Influence du temps de post-condensation sur la proportion molaire des espèces inorganiques formées via la déconvolution des spectres RMN <sup>29</sup>Si solide du système hybride H40-20 de référence

Les différences entre les signaux (même après déconvolution du signal) sont difficilement exploitables en RMN <sup>29</sup>Si de part le rapport signal/bruit trop important. Toutefois, pour les deux temps de réticulation, les spectres mettent en évidence des espèces de type Q<sub>3</sub> qui sont majoritaires et révèlent un état général plus condensé après 6 h 45 de traitement thermique avec la proportion en espèces Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> plus élevée et celle en espèce Q<sub>2</sub> plus faible que celle relative à la post-condensation de 1 h 50.

Des films libres constitués du système hybride de référence (d'épaisseur d'environ 90 μm) ont été analysés par spectrométrie mécanique dynamique en mode tension-tension en fonction de la température pour différents temps de post-condensation Figure 31.

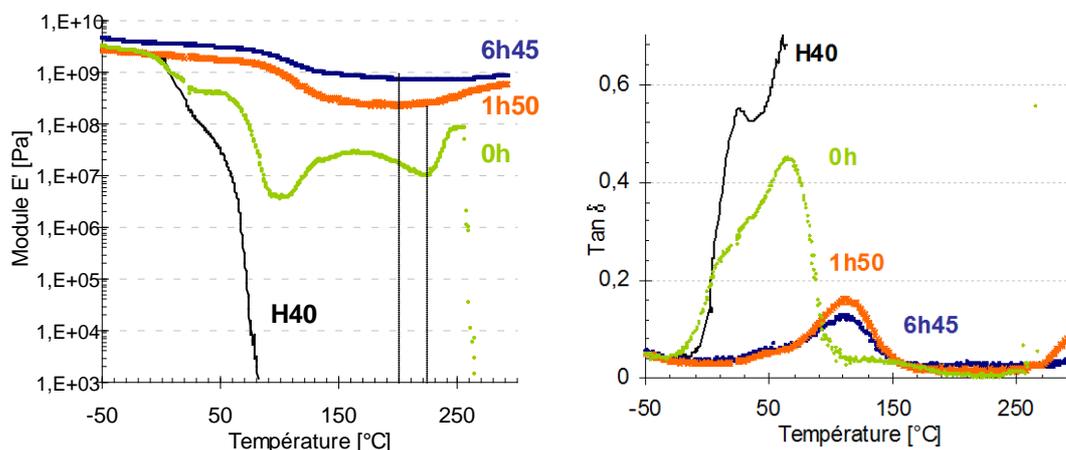


Figure 31 : Evolution du module E' et tan δ en fonction de la température et du temps de post-condensation (↔ 0 h, ↔ 1 h 50 et ↔ 6 h 45 durant l'étape 2 sur le système hybride H40-20 de référence

Le film hybride n'ayant pas subi de post-condensation (0 h) voit son module E' chuter brutalement au passage de la transition mécanique T<sub>α</sub> du polyester hyperramifié H40 (T<sub>α</sub> = 25°C, T<sub>g</sub> DSC = 20°C) jusqu'à 105°C, température pour laquelle le film n'est plus maintenu dans les mors de l'appareil (plus de mesure). Le film hybride, avant l'étape 2 de post-

condensation, a un comportement relativement proche de celui du polyester hyperramifié H40 mis à part qu'aucun écoulement n'est observé puisque la post-condensation intervient in-situ dans l'échantillon analysé lui-même (remontée du module de conservation jusqu'à constitution d'un plateau caoutchoutique).

Après 1 h 50 de post-condensation, l'échantillon présente un comportement différent. D'une part, la relaxation de  $T_{\alpha}$  est augmentée à 112°C. Cette valeur est plus élevée que celle observée pour le film non post-condensé (0 h), phénomène lié à une mobilité plus limitée des chaînes de polyester à proximité des composantes inorganiques condensées. La chute du module au passage de la transition vitreuse est par conséquent plus faible ce qui engendre une valeur de module au plateau élevé à environ 230 MPa. Le module est caractéristique d'un comportement vitreux ( $> 10^8$  Pa) reflétant la formation d'une phase continue de haut module constituée d'espèces inorganiques plus ou moins condensée (percolation de la phase inorganique). Cependant, il n'est pas stable et augmente à partir de 230°C pour atteindre 600 MPa, ce qui est dû à une post-condensation à haute température des espèces réactives résiduelles.

Le film hybride issu de l'étape finale du cycle de post-condensation (6 h 45) présente un module au plateau qui varie peu après la transition mécanique (chute de module inférieure à une décade atteignant 620 MPa). Le traitement thermique imposé au système référence semble être suffisant pour atteindre une post-condensation maximale car aucune augmentation du module  $E'$  n'est observée à haute température.

Ainsi les mesures mécaniques dynamiques s'avèrent être une technique suffisamment sensible pour mettre en évidence des différences de comportement des matériaux directement reliés à l'organisation des phases organiques et inorganiques. La RMN  $^{29}\text{Si}$ , quant à elle, permet d'obtenir une estimation des proportions molaires des espèces inorganiques de type  $Q_x$  condensées. Même si elle est peu sensible dans le cas particulier de nos types de systèmes, l'analyse RMN $^{29}\text{Si}$  est indispensable pour l'analyse de la structure chimique de la phase inorganique générée *in-situ*.

### 3.3.2.2. Teneur finale en composés inorganiques au sein des matériaux hybrides organiques/inorganiques

Après l'élaboration du matériau hybride référence à base de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40 / TEOS, le pourcentage atomique de silicium contenue dans les revêtements est

vérifié par analyse élémentaire. Cette fraction massique permet d'accéder à la teneur en silice équivalente, en supposant que le TEOS est condensé au maximum (soit  $\text{SiO}_2$ ).<sup>1</sup>

Par analyse thermogravimétrique (Figure 32) le polyester est totalement dégradé et la phase inorganique totalement condensée au delà de 650°C.

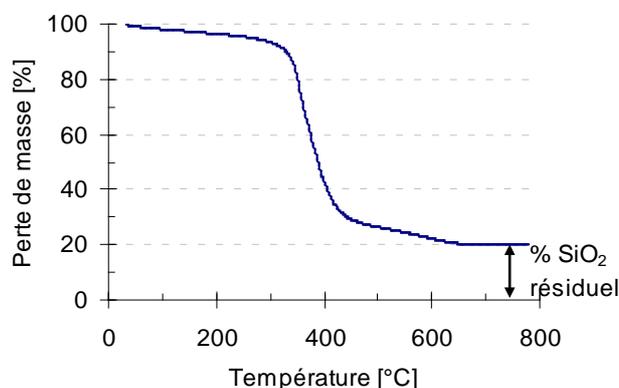


Figure 32 : Thermogramme ATG (10 K/min, air) d'un film hybride H40-20 de référence après réticulation étape 2

La proportion massique de résidu observé peut être assimilée à la proportion de silice formée au sein du matériau hybride O/I. Le Tableau 8 montre que la teneur en équivalent silice déterminée par analyse élémentaire corrobore celle évaluée par analyse thermogravimétrique.

% Si visée	% Si Analyse élémentaire	% $\text{SiO}_2$ visée	Taux résiduel : % $\text{SiO}_2$ via ATG
8,8	8,7 ± 0,1	19	21 ± 0,7

Tableau 8 : Fractions massiques en silicium et silice contenues dans le matériau hybride H40-20 de référence

Pour tous les systèmes hybrides synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse, les teneurs en silicium et en silice ont été déterminées par ces deux méthodes. Dans la suite du manuscrit, la teneur en composés inorganiques des matériaux hybrides O/I sera exprimée en pourcentage équivalent silice.

<sup>1</sup> Pour 100 g de matériau hybride polyester/TEOS, il existe x% atomique de silicium (pourcentage massique déduit par analyse élémentaire) équivalent à x g d'atome de silicium ( $m_{\text{Si}} = \% \text{ Si analyse élémentaire}$ ). Or  $n_{\text{Si}} = n_{\text{SiO}_2} = n_{\text{TEOS}}$  donc  $m_{\text{SiO}_2} = m_{\text{Si}} / M_{\text{Si}} * M_{\text{SiO}_2} = m_{\text{Si}} / 28 * 60$ , par conséquent il existe  $m_{\text{SiO}_2}$  pour 100 g total de matériau hybride, ce qui correspond au pourcentage de  $\text{SiO}_2$  contenu dans le matériau hybride

### 3.3.3. Présentation des différents matériaux hybrides élaborés

Le Tableau 9 rassemble les principales caractéristiques des différents matériaux hybrides élaborés dans le cadre de la thèse, l'objectif étant de moduler la morphologie et les propriétés finales et de comprendre le lien existant entre la structuration et le comportement final.

Nom hybride	Nature du polyester	Composante inorganique	% massique SiO <sub>2</sub>	pH	H <sub>2</sub> O / TEOS	Etape 1	Etape 2
H40-20 ou H40-TEOS	Boltorn® H40	TEOS	20	2	4	3 h, 4 h ou 6 h	0 h, 1 h 50 ou 6 h 45
H40-20 pH 4				4			
H40-PreTEOS		Pré-hydrolyse 37 min du TEOS	20	2	4	4 h	6 h 45
H40-10		TEOS	10	2	4		
H40-5			5				
H40-10 nanocharges		silice préformée Wacker HDK® H20	10	/	/	15 min – défloculeuse, puis 1h	6 h 45
/ Annexe A.3.	Boltorn® H40 fonctionnalisé -Si(OEt) <sub>3</sub>	TEOS	20	2	4	4 h	/
H20-20 R =1	Boltorn® H20	TEOS	20	2	1	6 h	6 h 45
H20-20					4	4 h ou 6 h	6 h 45
H20-10						4 h	6 h 45
H20-5							
Syntho-20	SYNTHOESTER® 215 HS	TEOS	20	2	4	4 h	6 h 45
Tannin-20	Acide tannique	TEOS	20	2	4	4 h	1 h 50

Tableau 9 : Conditions expérimentales des divers systèmes hybrides élaborés

Comme précisé préalablement, le matériau hybride O/I défini comme système de référence à base de polyester hyperramifié Boltorn® H40/TEOS, contenant 20% massique équivalent de SiO<sub>2</sub> est obtenu selon les conditions expérimentales décrites dans le Tableau 9,

à savoir un pH de 2, une quantité stœchiométrique d'eau par rapport au TEOS ( $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 4$ ), 4 h d'hydrolyse/condensation (étape 1) et 6 h 45 de post-condensation (étape 2). Sur ce système nommé de référence, différents paramètres liés aux réactions sol-gel du précurseur inorganique ont été modulés, tels que l'état d'hydrolyse du TEOS lors de l'addition au polyester (préhydrolysé ou non), le temps d'hydrolyse/condensation lors de l'étape 1 (3 h, 4 h ou 6 h), la quantité d'eau ( $R = 1$  ou 4) et le pH (2 ou 4). L'impact de la quantité d'eau liée au rapport molaire  $R$  introduite dans le mélange réactionnel lors de la première étape de synthèse a été étudié sur le système hybride à base de polyester hyperramifié H20 et non pas sur le H40 (voir Tableau 9).

Par ailleurs, l'influence de la teneur en composés inorganiques, de la masse molaire du polyester hyperramifié, et de la nature chimique de la phase organique utilisée a été analysée. Ces paramètres sont directement liés aux interactions entre la phase organique et inorganique.

La proportion inorganique a été modulée de 20 à 10 et 5% équivalent silice. De manière générale, pour pouvoir comparer la proportion de la phase inorganique au sein du polyester par rapport aux systèmes nanocomposites habituels (addition de silice préformée), il a été choisi d'exprimer le pourcentage de silice  $\text{SiO}_2$  dans la suite du manuscrit (Tableau 10).

	% Si	% $\text{SiO}_2$	% TEOS initial (par rapport au polyester)
<b>Synthèse modèle</b>	8,8	20	45
<b>Autres synthèses</b>	4,4	10	26
	2,2	5	15

**Tableau 10: Equivalence en pourcentage massique de la teneur en silicium et en équivalent silice contenus dans les revêtements hybrides O/I élaborés**

Concernant l'impact de la masse molaire, deux polyesters hyperramifiés ont été utilisés : le Boltorn<sup>®</sup> H20 ( $\overline{M}_w$  : 1 750 g/mol) comparé au Boltorn<sup>®</sup> H40 ( $\overline{M}_w$  : 7 323 g/mol), avec un rapport  $-\text{OH}/\overline{M}_n$  similaire ( $11,8 \times 10^{-3}$  et  $11 \times 10^{-3}$   $-\text{OH}/\text{g}$  respectivement).

Le polyester a été modifié chimiquement par greffage de groupements éthoxysilane. Ce système n'ayant pas pu être appliqué lors de la seconde étape, il est détaillé en Annexe A.3.

Comme il a été exposé plus haut, la microstructure de la phase organique utilisée dans les matériaux hybrides O/I a été modifiée impliquant une adaptation de certains paramètres expérimentaux. En effet, l'oligoester SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS n'est que partiellement

miscible avec l'eau du fait de la présence d'acétate de butyle (20% en masse par rapport à l'oligoester seul). Du dioxane (82 % en masse par rapport au polyester seul) a alors été ajouté au mélange réactionnel afin d'améliorer la miscibilité initiale des divers composants. Ce critère est essentiel à une bonne séparation de phase à l'échelle nanoscopique, déterminant la morphologie O/I finale. Pour les dérivés tanniques, le solvant utilisé pour dissoudre le polyol dans la première étape est l'éthanol au lieu du dioxane (80% en masse). La synthèse a été réalisée selon les mêmes conditions que celle utilisées dans le cas du système de référence mis à part le cycle de post-condensation lors de l'étape 2. Le cycle thermique utilisé pour la référence n'est pas adapté pour les tannins de plus faible stabilité thermique ( $T_{10\% \text{ pds de dégradation}} = 233^{\circ}\text{C}$ ) ce qui explique que la post-condensation ait été stoppée après 1 h à  $180^{\circ}\text{C}$ .

Afin de comparer la génération *in-situ* de la phase inorganique par réactions d'hydrolyse/condensation du précurseur inorganique à l'addition de particules inorganiques préformées, nous avons étudié un système hybride réalisé à partir de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40 dans lequel des particules préformées de silice pyrogénée (Wacker<sup>®</sup> HDK H20) ont été ajoutées à raison de 10% en masse.

## 4. CONCLUSIONS

Ce chapitre a détaillé l'élaboration des différents revêtements hybrides organiques/inorganiques obtenus et étudiés dans le cadre de ce travail de thèse. Ces revêtements sont destinés à des applications pour lesquelles une haute stabilité thermique, ainsi qu'une forte résistance à la rayure sont attendues. De plus, il est souhaité que ce revêtement soit emboutissable ce qui signifie qu'il doit avoir des propriétés mécaniques permettant de fortes déformations.

Une formulation hybride commerciale basée sur une résine polyester-polysiloxane en solution a d'abord été caractérisée ; les données disponibles sur cette formulation correspondent à une partie des exigences attendues pour les revêtements à l'étude. Sa structuration fortement avancée avant l'étape de post-condensation réduit la capacité à améliorer et moduler ce système hybride.

La voie qui a alors été privilégiée pour préparer de nouveaux matériaux hybrides est celle consistant à générer *in-situ* la phase inorganique par réaction d'hydrolyse/condensation des précurseurs inorganiques tétraéthoxysilane qui sont mélangés à un polyester ou oligoester hydroxylé. Le polyester nommé de référence est un polyester hyperramifié portant en moyenne 64 fonctions hydroxyles par molécule (vendu sous le nom de Boltorn<sup>®</sup> H40). Le protocole d'élaboration des revêtements hybrides O/I s'appuie sur deux étapes. Une première étape durant laquelle le TEOS est hydrolysé et pré-condensé, en condition acide, en solution dans le dioxane et en présence du polyester hyperramifié. Une seconde étape durant laquelle le mélange, issu de l'étape 1, est déposé sur un substrat adéquat pour subir un traitement thermique particulier permettant d'évaporer le solvant et d'autre part poursuivre les réactions chimiques de condensation. Un revêtement homogène, transparent et rigide est ainsi obtenu. Sa caractérisation approfondie en termes de morphologie, de propriétés thermiques et de résistance à la rayure fera l'objet des chapitres suivants.

Différents matériaux hybrides ont été élaborés en vue d'évaluer l'impact de différents paramètres sur la morphologie et les propriétés finales. Les paramètres liés au précurseur inorganique ont été modulés (ordre d'addition du TEOS, temps d'hydrolyse/condensation lors de l'étape 1, rapport H<sub>2</sub>O/TEOS, pH) ou encore les paramètres directement liés aux interactions entre la phase organique et inorganique (fonctionnalisation du polyester, masse molaire du polyester, nature chimique du polyester). Enfin les intérêts respectifs de la

génération de phase inorganique par hydrolyse/condensation d'un précurseur inorganique par rapport à l'addition de nanocharges préformées ont été étudiés.

## 5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Degussa, T.-. Technical background / silicon resins and silicone combination resins. 114-121.
2. Bugnicourt, E.; a, J. G.; Gérard, J.-F.; Barthel, H., Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer* **2007**, 48, 1596-1605.
3. Petrovic, Z. S.; Javni, I.; Waddon, A.; Nhegyl, G. R. B., Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76, 133–151.
4. Alexandre, M.; Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28, (1-2), 1-63.
5. Paul, D. R.; Robeson, L. M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, 49, (15), 3187-3204.
6. Zou, H.; Wu, S.; Shen, J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (9), 3893-3957.
7. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A., Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chemistry Materials* **1995**, 7, 2010-2027.
8. Voit, B., Hyperbranched Polymers—All Problems Solved after 15 Years of Research ? *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 2679–2699.
9. Hult, A.; Johansson, M.; Malmström, E., Hyperbranched Polymers. *Advances in Polymer Science* **1999**, 143, 1.
10. GOLDSCHMIDT Résine organique modifiée par une silicone. 1972.
11. Hook, R. J., A  $^{29}\text{Si}$  NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 195, (1-2), 1-15.
12. Engelhardt, G.; Jancke, H., Structure investigations of solid organosilicon polymers by high resolution solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, 210, 295-301.
13. Benthem, R. A. T. M. v., Novel hyperbranched resins for coating applications. *Progress in Organic Coatings* **2000**, 40, 203-214.
14. Zagar, E.; Huskic, M.; Gradadolnik, J.; Zigon, M.; Zupancic-Valant, A., Effect of annealing on the rheological and thermal aliphatic hyperbranched polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid. *Macromolecules* **2005**, 38, (9), 3933-3942.
15. Žagar, E.; Žigon, M., Molar mass distribution of a commercial aliphatic hyperbranched polyester based on 2,2-bis(methylol)propionic acid. *Journal of Chromatography A*, **2004**, 77-83.

16. Thomasson, D. Polyester hyper-ramifiés, caractérisation et modification chimique. Utilisation comme agent réticulant dans les systèmes polyuréthanes. Thèse IMP@INSA, INSA, Lyon, 2003.
17. Thomasson, D.; Boisson, F.; Girard-Reydet, E.; Mechin, F., Hydroxylated hyperbranched polyesters as crosslinking agents for polyurethane networks: Partial modification of the OH chain ends. *Reactive & Fonctionnal Polymers* **2006**, 66, 1462-1481.
18. Amerio, E.; Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Rizza, C., Preparation and characterization of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1287-1292.
19. Zou, J.; Shi, W.; Hong, X., Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process. *Composites* **2005**, Part A: 36, 631-637.
20. Zagar, E.; Zigon, M.; Podzimek, S., Characterization of commercial aliphatic hyperbranched polyesters. *Polymer* **2006**, 47, 166-175.
21. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and properties of proton conducting organic-inorganic hybrid membranes based on hyperbranched aliphatic polyester and phosphoric acid. *Journal of Membrane Science* **2004**, 245, 35-40.
22. Zagar, E.; Zigon, M., Characterization of a commercial hyperbranched aliphatic polyester based on 2,2-Bis(methylol)propionic acid. *Macromolecules* **2002**, 35, 9913-9925.
23. Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J., One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *Journal of American Chemical Society* **1991**, 113, 4583.
24. Hölter, D.; Burgath, A.; Frey, H., Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polymerica* **1997**, 48, 30-35.
25. Zagar, E.; Grdadolnik, J., An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol. *Journal of Molecular Structure* **2003**, 658, 143-152.
26. Flory, P., Molecular size distribution in three dimensional polymers. IV. Branched polymers containing A-R-B<sub>F-1</sub> type units. *Journal of American Chemical Society* **1952**, 74, 2718-2723.
27. Rogunova, M.; Lynch, T.; Pretzer, W.; Kulzick, M.; Hiltner, A.; Bear, E., Solid state structure and properties of hyperbranched polyols. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, 1207-1217.
28. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S., A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polymer journal* **1985**, 17, 117-132.
29. Beck Tan, N. C.; Balogh, L.; Trevino, S. F.; Tomalia, D. A.; Lin, J. S., A small angle scattering study of dendrimer-copper sulfide nanocomposites. *Polymer* **1999**, 40, (10), 2537-2545.
30. Nandgude, T. D., Tannate Salt - A Review. *Pharmaceutical Reviews* **2007**, 5, (6).

31. Kiel, J. S.; Thomas, H. G.; Mani, N. Diphenhydramine tannate composition and method of use. 2004.
32. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W., Preparation and characters of hyperbranched polyester-based organic-inorganic hybrid material compared with linear polyester. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16, 55-60.
33. Zhao, Y.; Zou, J.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and characterization of mesoporous silica spheres with bimodal pore structure from silica/hyperbranched polyester nanocomposites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 92, 251-258.
34. Pouxviel, J. C.; Boilot, J. P.; Beloeil, J. C.; Lallemand, J. Y., NMR study of the sol/gel polymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 89, (3), 345-360.
35. Jitianu, A.; Britchi, A.; Deleanu, C.; Badescu, V.; Zaharescu, M., Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 319, (3), 263-279.
36. Sefcik, J.; McCormick, A. V., Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. *Catalysis Today* **1997**, 35, (3), 205-223.
37. Mendez-Vivar, J.; Mendoza-Bandala, A., Spectroscopic study on the early stages of polymerization of hybrid TEOS-RSi (OR')<sup>3</sup> sols. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 261, 127-136.
38. Voit, B.; Beyerlein, D.; Eichhom, K.-J.; Grundke, K.; Schmaljohann, D.; Loonjens, T., Functional hyper-branched polyesters for application in blends, coatings and thin films. *Chemical Engineering & Technology* **2002**, 25, 7.
39. Glaser, R. H.; Wilkes, G. L.; Bronnimann, C. E., Solid-state <sup>29</sup>Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, 113, (1), 73-87.



# CHAPITRE 3

---

## ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES



## SOMMAIRE

<b>1. Introduction .....</b>	<b>123</b>
<b>2. Caractérisation du système hybride polyester-polysiloxane .....</b>	<b>125</b>
2.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	125
2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	125
2.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	125
2.2.2. Comportement thermomécanique .....	126
2.3. Bilan .....	127
<b>3. Caractérisation du système hybride polyester hyperramifié/tétraéthoxysilane de référence .....</b>	<b>128</b>
3.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	128
3.1.1. Echelle macro et microscopique .....	128
3.1.2. Echelle moléculaire .....	129
3.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	130
3.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	130
3.2.2. Comportement thermomécanique .....	133
3.3. Bilan .....	134
<b>4. Influence des paramètres liés aux réactions sol-gel.....</b>	<b>134</b>
4.1. Influence de l'état d'hydrolyse du tétraéthoxysilane lors de l'addition au polyester..	134
4.2. Influence du temps de l'étape 1.....	135
4.3. Influence du pH.....	137
4.4. Influence du rapport stœchiométrique H <sub>2</sub> O/TEOS .....	138
<b>5. Influence des paramètres liés aux interactions entre les phases organiques et inorganiques.....</b>	<b>140</b>
5.1. Influence de la teneur en composés inorganiques .....	140
5.1.1. Morphologie observée par les méthodes directes.....	140
5.1.1.1. Echelle macro et microscopique .....	140
5.1.1.2. Echelle moléculaire .....	141
5.1.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	142

5.1.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	142
5.1.2.2. Etat de condensation.....	144
5.1.2.3. Comportement thermomécanique .....	145
5.1.3. Bilan .....	146
5.2. Influence de la masse molaire du polyester hyperramifié.....	147
5.2.1. Morphologie observée par les méthodes directes.....	147
5.2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	148
5.2.2.1. Continuité de la phase inorganique .....	148
5.2.2.2. Comportement thermomécanique .....	148
5.3. Influence de la microstructure de la matrice organique .....	151
5.3.1. Système hybride à base d'oligoester aliphatique .....	151
5.3.1.1. Morphologie observée par les méthodes directes.....	151
5.3.1.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	153
5.3.1.3. Bilan .....	154
5.3.2. Système hybride à base d'oligoester ramifié.....	154
5.3.2.1. Morphologie observée par les méthodes directes.....	154
5.3.2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	155
<b>6. Influence du procédé d'élaboration.....</b>	<b>156</b>
6.1. Morphologie observée par les méthodes directes .....	157
6.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes .....	158
<b>7. Conclusions .....</b>	<b>160</b>
<b>8. Références bibliographiques .....</b>	<b>163</b>

# 1. INTRODUCTION

L'addition d'une composante inorganique à un polymère permet de tirer profit des propriétés caractéristiques à chaque composante à condition que la structuration soit de dimension nanométrique. La partie bibliographique a montré que l'incompatibilité entre les constituants joue sur le degré de séparation de phase et par conséquent, contrôle la morphologie et les propriétés finales du matériau. Ce chapitre vise donc à étudier et à mettre en exergue l'influence de différents paramètres sur la morphologie des systèmes hybrides.

Plusieurs analyses complémentaires ont été effectuées afin de comprendre la morphologie des matériaux hybrides O/I à différents niveaux d'échelle, obtenus à l'issue de l'étape finale de post-condensation nommée étape 2 et détaillée dans le chapitre précédent (Figure 1).

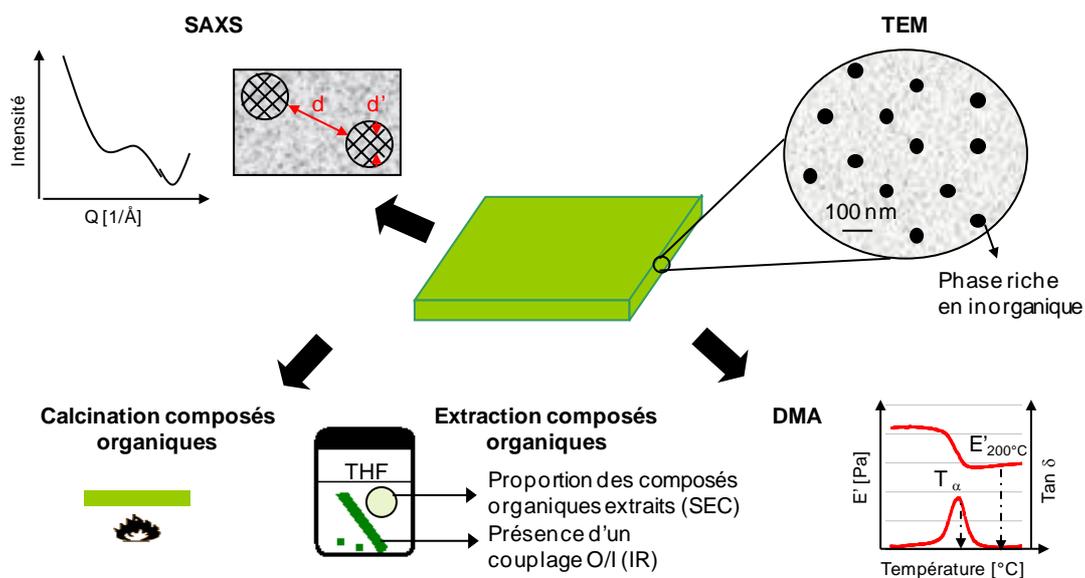


Figure 1 : Méthodes d'analyse de la morphologie des films hybrides polyester/TEOS

D'une part, les méthodes nommées 'directes' dans la suite du chapitre donnent accès à des dimensions variant de quelques angströms au centimètre, on peut citer :

- la transparence optique du film, observée à l'œil nu qui est un premier critère. Lorsqu'un film hybride O/I est transparent, on peut supposer que les domaines formés ont des tailles inférieures à 400 nm. Au-delà, les domaines organiques et inorganiques diffusent la lumière et le matériau apparaît opaque.

- la microscopie électronique à transmission (MET) qui permet d'observer des domaines de taille compris entre quelques microns et une dizaine de nanomètres.
- la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet de mettre en évidence l'existence d'une pseudo-structure ayant des dimensions de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de fois la longueur d'onde des rayons X (100 nm à Å). Cette méthode peut permettre de déterminer des paramètres structuraux tels que la distribution en taille et la distance moyenne entre les domaines, l'épaisseur de l'interface diffuse entre les phases.<sup>1-4</sup>

D'autre part, des méthodes d'observation dites 'indirectes' ont été mises en place pour identifier la nature (organique ou inorganique) de la phase continue (ou co-continue) :

- la calcination des films hybrides permet de dégrader la phase organique afin de mettre en évidence la structuration de la composante inorganique seule.<sup>5, 6</sup> Cependant cette méthode se produit à haute température (maximum 350°C) ce qui peut modifier la morphologie si une post-condensation de la phase inorganique intervient durant l'essai.
- l'état de condensation des espèces inorganiques est déterminé par la spectroscopie RMN <sup>29</sup>Si semi-quantitative au moyen de techniques particulières telles que l'analyse à l'angle magique (MAS) et la polarisation croisée (CP).<sup>7-13</sup>
- l'extraction par la solubilisation des composés organiques contenus dans le film hybride permet de s'affranchir du problème d'évolution de morphologie du film hybride durant une montée en température.<sup>5, 14</sup> En cas de continuum inorganique, le film après l'étape d'extraction reste intègre tandis qu'en présence d'un continuum organique le film se décompose complètement. Notons que des espèces inorganiques de type condensats oligomères non pontés, ni à la phase organiques ni à d'autres condensats inorganiques, peuvent aussi être dissoutes lors de l'extraction. Des analyses par chromatographie de la solution d'extraction des films hybrides finaux et par spectroscopie IR du film hybride après extraction peuvent alors conduire à des informations sur la nature des interactions à l'interface O/I.<sup>15, 16</sup>
- l'analyse mécanique dynamique (DMA) donne des informations sur la nature de la phase continue et des interactions O/I à travers l'évolution du module élastique (E') et du facteur d'amortissement (tan δ).<sup>8, 17-19</sup> Des analyses complémentaires par calorimétrie différentielle (DSC) permettent aussi de déterminer la température de transition vitreuse (T<sub>α</sub>) de ces matériaux hybrides O/I lorsque l'analyse DMA n'est pas possible.<sup>9, 14, 19</sup>

## 2. CARACTERISATION DU SYSTEME HYBRIDE POLYESTER-POLYSILOXANE

La morphologie des films hybrides O/I à base de polyester-polysiloxane (SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL) obtenus après l'étape de post-condensation (étape 2) a été étudiée par les différentes méthodes nommées 'directes' et 'indirectes' et citées ci-dessus.

### 2.1. Morphologie observée par les méthodes directes

Les films et revêtements à base de SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL sont optiquement transparents et sont alors observés par MET (Figure 2).

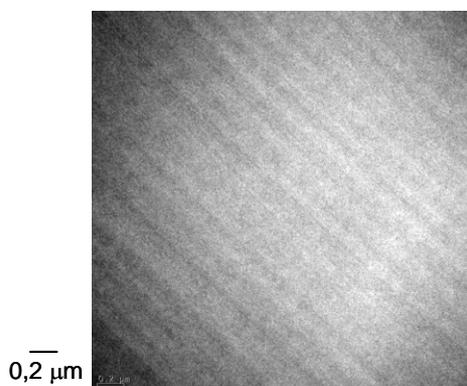


Figure 2: Cliché MET d'un film de polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL

Le cliché MET du polyester-polysiloxane ne permet pas de distinguer les domaines inorganiques. Le matériau apparaît homogène à cette échelle d'observation. Nous pouvons alors penser qu'il existe une séparation de phase à une échelle inférieure à 100 nm et que les interfaces entre les domaines O/I sont très diffuses, ce qui peut être associé à la formation de liaisons covalentes -Si-O-C- entre les composantes organiques et inorganiques.<sup>17</sup>

### 2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

#### 2.2.1. Continuité de la phase inorganique

Le matériau hybride O/I a été calciné (52 h à 300°C) pour ne conserver que la phase inorganique (Figure 3).

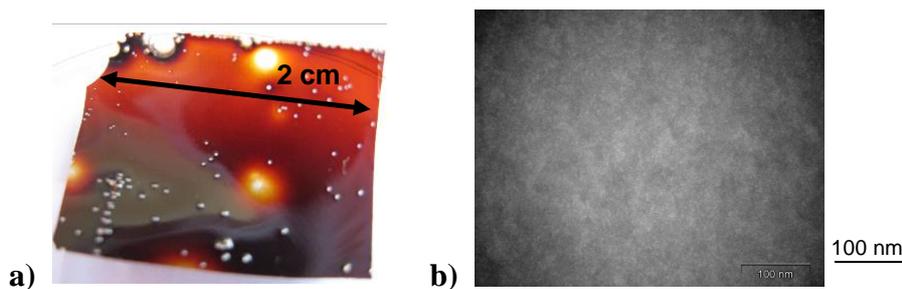


Figure 3 : a) Photographie et b) cliché MET des films de polyester-polysiloxane SILIKOFTAL® HTL après calcination du polyester (52 h à 300°C)

Le résidu obtenu après calcination (Figure 3 a) reste un film cohésif ce qui reflète la présence d'un réseau inorganique continu et donc une morphologie faite d'une matrice inorganique avec des nanodomains organiques ou une morphologie co-continue. Cette observation signifie que, dans ce système hybride, la teneur en silicium de 8,8% massique est suffisante pour provoquer une inversion de phase en cours de réaction se traduisant par un continuum inorganique final. Le film après calcination a été observé par MET (Figure 3 b) afin de mettre en évidence l'existence de pores créés par la dégradation de la phase organique lors de la calcination. Toutefois, aucune porosité n'a pu être observée ce qui confirme une séparation de phase à une échelle inférieure à 100 nm.

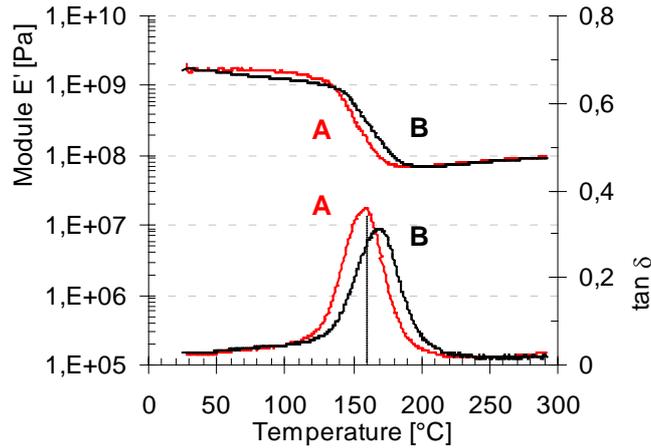
Pendant la calcination, le film hybride est porté à des températures élevées (250°C à 350°C), ce qui entraîne une post-réticulation de ce continuum inorganique. La structure inorganique finale observée après calcination est probablement plus dense que celle résultante après l'étape 2 (20 min à 80°C, puis 15 min à 270°C).

Lorsque le film de polyester-polysiloxane a été immergé dans le THF (3 jours à température ambiante dont 30 min dans bain à ultrasons), ce dernier reste intègre ce qui va dans le sens de la présence d'une morphologie co-continue ou inorganique continue.

### 2.2.2. Comportement thermomécanique

Afin d'évaluer l'influence du traitement thermique sur l'état de réticulation, et sur les propriétés thermomécaniques, des films ont subi différents traitements thermiques (Figure 4) :

- isothermes 10 min à 150°C puis 30 min à 250°C (A),
- isotherme 20 min à 80°C avant d'atteindre 270°C à 5,4 K/min et maintenir 15 min à 270°C (B).



**Figure 4 : Influence du traitement thermique (↔) A (10 min à 150°C + 30 min à 250°C), ou (↔) B (20 min à 80°C + montée à 5,4 K/min jusqu'à 270°C + 15 min à 270°C) sur le module E' et tan δ des films de polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)**

Il est remarquable de noter la haute valeur de la température de transition vitreuse de la phase organique  $T_{\alpha}$  (~ 160°C) et du module de conservation E' au plateau caoutchoutique (70 MPa à 200°C) alors que la teneur en composés inorganiques (20% massique équivalent SiO<sub>2</sub>) reste faible. De plus, la valeur du module E' reste la même quelque soit l'état de condensation de la phase inorganique. Ces valeurs peuvent s'expliquer par la présence d'un continuum inorganique dont l'état de condensation ne peut influencer le comportement mécanique au-delà de  $T_{\alpha}$ , ce qui corrobore les observations précédentes.<sup>8,9</sup> En revanche, la température de transition mécanique ( $T_{\alpha}$ ) est augmentée de 7°C lors de l'application du deuxième traitement thermique (Figure 4 B). Cette augmentation est liée à une réduction de la mobilité des chaînes de polyester confinées dans la phase inorganique continue, mobilité également affectée par des réactions aux interfaces entre les fonctions hydroxyle et silanol.

### 2.3. Bilan

La morphologie finale du polyester-polysiloxane s'explique par la présence d'un continuum inorganique lié au polyester par l'intermédiaire, entre autre, de liaisons covalentes et conduit à des valeurs élevées de transition mécanique,  $\alpha$ , associée à la transition vitreuse de la phase organique et du module E' (70 MPa) dans l'état caoutchoutique. La microstructure du polyester est responsable de la haute température de transition vitreuse observée sur ce matériau hybride (160°C). La morphologie composée de deux phases, l'une riche en composés inorganiques et l'autre riche en polyester, d'échelle nanométrique avec de fortes

interactions (créations de liaisons interfaciales covalentes) conduit à l'impossibilité de distinguer les domaines organiques et inorganiques par MET.

### 3. CARACTERISATION DU SYSTEME HYBRIDE POLYESTER HYPERRAMIFIE/TETRAETHOXYSILANE DE REFERENCE

Cette partie est consacrée à l'étude approfondie de la morphologie du système référence à base du polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40 et de TEOS contenant 20% massique équivalent silice (H40-20 référence).

#### 3.1. Morphologie observée par les méthodes directes

##### 3.1.1. Echelle macro et microscopique

Le film à base de polyester hyperramifié/TEOS référence est optiquement transparent (Figure 5) signifiant que la taille des différents domaines formés est inférieure à 400 nm.

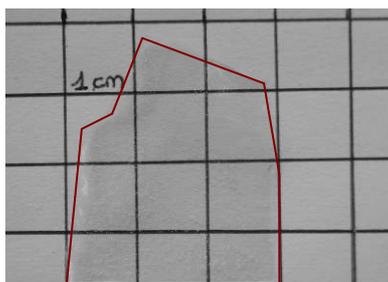


Figure 5 : Film hybride H40-20 de référence

L'observation du film par MET (Figure 6) révèle en effet un matériau O/I homogène. Il est difficile de distinguer les domaines riches en phase inorganique de ceux riches en polyester.

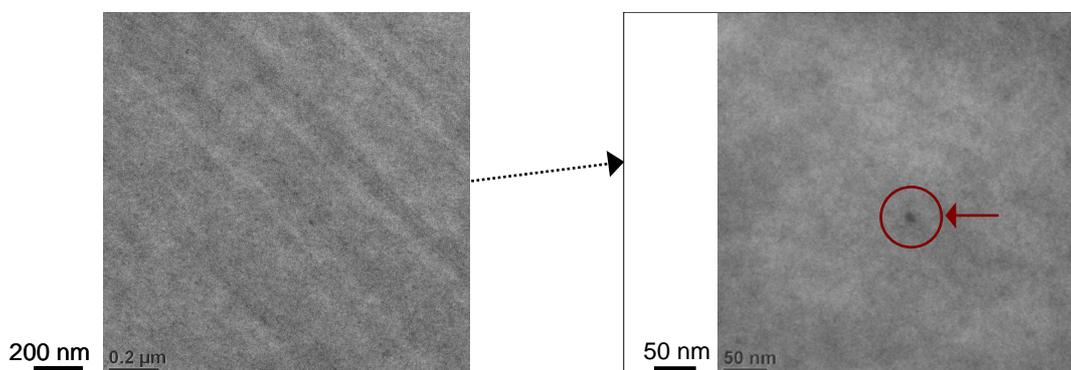


Figure 6 : Cliché MET d'un film hybride H40-20 de référence

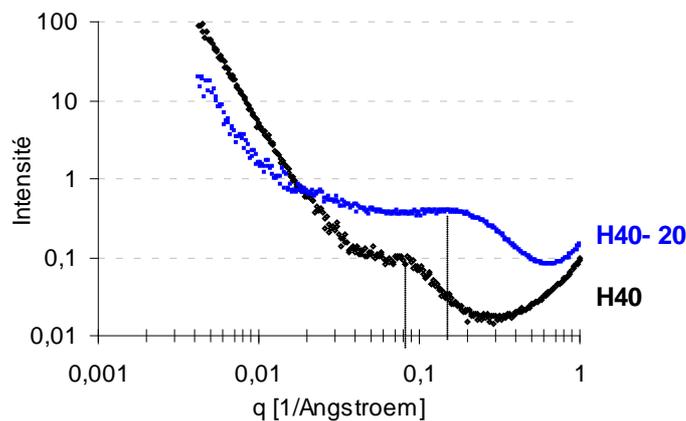
Sur les clichés MET à l'échelle 50 nm, des zones sphériques plus contrastées d'environ 10 nm aux interfaces diffuses sont observées, correspondant probablement à des domaines plus denses en phase inorganique. La séparation de phase est intervenue, donnant lieu à une

morphologie d'échelle inférieure à la dizaine de nanomètres. Les interfaces entre les domaines organiques et inorganiques ne sont pas 'abruptes' mais présentent un continuum ou un gradient qui traduit de fortes interactions entre les deux phases.

La morphologie obtenue sur le système hybride H40-20 de référence diffère des systèmes hybrides similaires, à base de polyesters hyperramifiés et de TEOS, décrits dans la littérature (chapitre 1)<sup>6, 7, 17, 20-22</sup> : sa nanostructuration se fait à plus petite échelle (< 10 nm), sans la présence d'agents de couplage et pour une faible teneur en silice (20% en masse). La présence de nombreuses fonctions hydroxyle sur le polyester hyperramifié (théoriquement 64 -OH par molécule) et silanol sur le composé inorganique issu du TEOS (synthèse en milieu acide) permet des interactions plus fortes en cours de réactions, réactions contrôlant la séparation de phase (RIPS) conduisant à des domaines de très petite taille aux interfaces diffuses difficilement observables par MET.

### 3.1.2. Echelle moléculaire

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été utilisée pour mieux comprendre l'organisation des domaines O/I (conditions de l'expérience en annexe, § 3.2.3.2.). La Figure 7 représente le profil de diffusion du film hybride de référence comparé à celui du polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40 sans TEOS.



**Figure 7 : Influence de l'addition de TEOS, (↔) 0%, (↔) 20% massique de silice sur les profils de diffusion SAXS des films à base de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40**

Lorsque la silice est synthétisé *in-situ* par voie sol-gel au sein du polyester hyperramifié, le pic de diffusion du polyester à  $0,07 \text{ \AA}^{-1}$  ( $14 \text{ \AA}$ ) est déplacé à  $0,127 \text{ \AA}^{-1}$  ( $7,9 \text{ \AA}$ ). Cette nouvelle structuration, à plus petite échelle, peut correspondre à l'organisation de la phase inorganique à une échelle moléculaire.

Le profil de diffusion peut être décomposé en deux régimes, celui dit de Guinier aux petites valeurs de diffusion  $q$ , et celui de Porod aux grandes valeurs de  $q$ . Dans ce cas, il est admis que le pic de diffusion observé est localisé dans la région de Porod. L'intensité diffusée est alors proportionnelle à  $q^{-\alpha}$  où  $\alpha$  correspond à la pente de la courbe de diffusion  $I(q)$ . Lorsque la valeur  $\alpha$  est égale à 4, les interfaces entre les phases sont bien définies, tandis que des valeurs plus faibles ( $\alpha < 4$ ) mettent en évidence des interfaces diffuses ou s'apparentant à des fractales.<sup>10</sup> Pour le matériau H40-20 de référence la valeur de  $\alpha$  est de 1,5 indiquant la présence d'interfaces diffuses entre les phases organiques et inorganiques, comme le montrent les analyses par MET.

## 3.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

De la même façon que pour les films de polyester-polysiloxane, des analyses complémentaires dites 'indirectes' ont été effectuées.

### 3.2.1. Continuité de la phase inorganique

Le polyester contenu dans les films libres hybrides O/I a été calciné (52 h à 300°C) (Figure 8) puis analysé par thermogravimétrie (Figure 9).



Figure 8 : Film hybride H40-20 référence après calcination du polyester (52 h à 300°C)

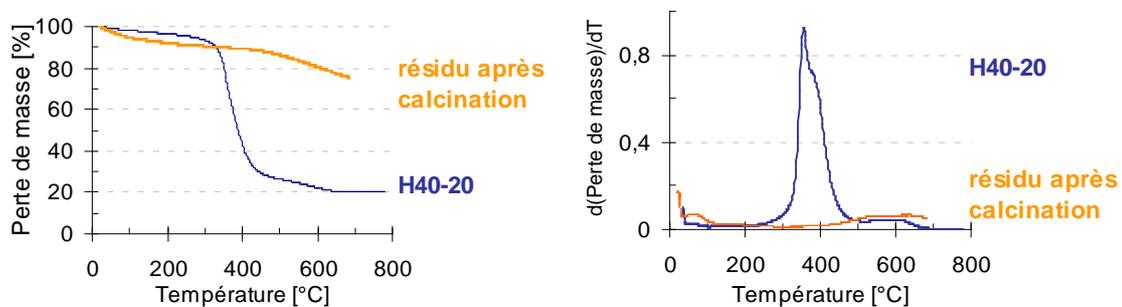


Figure 9 : Thermogrammes ATG (10 K/min, air) du film hybride H40-20 de référence et de son résidu après calcination

Après 52 h à 300°C, le pic de dégradation du polyester hyperramifié (à 357°C) n'est plus détecté par thermogramme d'ATG (Figure 9), le cycle thermique de calcination du polyester est alors suffisant.

Sur la Figure 8, le résidu inorganique après calcination reste sous forme d'un film cohésif ce qui mène à penser à la présence d'un continuum inorganique. Rappelons que la température élevée de la pyrolyse (300°C) peut pousser l'état de condensation de la composante inorganique et densifier le réseau de silice. Néanmoins, la morphologie 'générale' existe déjà lors de l'étape 2 de post-condensation.

Le film alors immergé pendant une semaine à température ambiante dans le THF, reste à l'état de film, c'est-à-dire conserve son intégrité.

Par SEC, la solution d'extraction (après 3 jours à température ambiante dont 30 min dans un bain à ultrasons) est analysée. Seulement 3% en masse de composés extrait (assimilé au polyester hyperramifié par SEC) est détecté, ce qui peut s'expliquer par les raisons suivantes :

- les conditions d'extraction (temps, température) ne sont pas optimales pour tout extraire,
- le THF n'est pas le meilleur solvant du polyester H40. En effet, les polyesters hyperramifiés Boltorn<sup>®</sup> sont difficiles à solubiliser en raison des fortes liaisons hydrogène intra et intermoléculaires,
- la formation d'une liaison covalente entre le polyester et la phase inorganique, *via* la réaction  $-OH + -SiOH$ , suffit pour que le polymère ne soit plus extractible,
- l'accessibilité des domaines organiques par le solvant peut être gênée si ceux-ci sont inclus dans la phase inorganique continue.

D'après la littérature<sup>5, 17, 23, 24</sup> et au vue de la température élevée (180°C) lors de l'étape 2 de post-condensation du film hybride, la formation de couplages covalents de type  $-SiOC-$  entre les fonctions hydroxyle du polyester et silanol du TEOS hydrolysé peut être envisagée, d'autant plus que les polyesters hyperramifiés Boltorn<sup>®</sup> H40 possèdent de nombreuses fonctions  $-OH$  et que les espèces hydrolysées  $-SiOH$  sont favorisées durant la synthèse en milieu acide. Ce type de liaisons ( $-SiOC-$ ) est généralement visible par spectroscopie IR avec un pic vers  $1086\text{ cm}^{-1}$ .<sup>18</sup> De plus, les groupements carbonyle du polyester peuvent également interagir *via* des interactions hydrogène inter et intramoléculaire avec les nombreuses fonctions hydroxyle du polyester ou avec les fonctions silanol du TEOS hydrolysé. La

présence d'une quantité non négligeable de liaisons hydrogène par rapport à la proportion de fonctions hydroxyle ou carbonyle propres aux phases en présence peut décaler les signaux caractéristiques des groupements -OH et -C=O.

Les films hybrides avant et après extraction (1 semaine THF, à température ambiante) sont alors observés par spectroscopie infrarouge (ATR) afin de mettre en évidence la nature des interactions O/I (Figure 10 et Tableau 1). Ces films sont séchés (10 min à 100°C) pour éliminer les traces d'humidité lors de la conservation du film hybride afin de minimiser la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les fonctions carbonyle et hydroxyle du polyester.

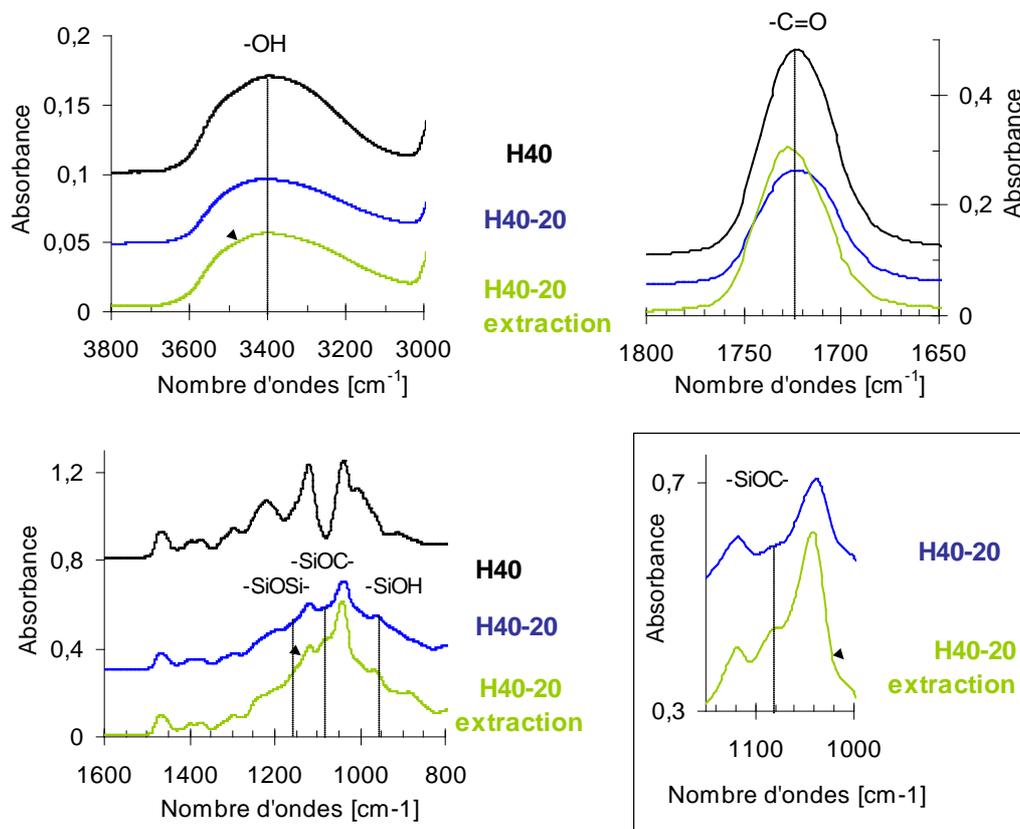


Figure 10 : Spectres IR-ATR des films (↔) sans silice, (↔) avant et (↔) après extraction d'une partie du polyester contenu dans le film hybride H40-20 de référence

	H40	H40-20	H40-20 après extraction
-OH	3 393 cm <sup>-1</sup>	3 401 cm <sup>-1</sup>	3 400 cm <sup>-1</sup>
-C=O	1 724 cm <sup>-1</sup>	1 723,5 cm <sup>-1</sup>	1 728 cm <sup>-1</sup>

Tableau 1 : Vibrations caractéristiques des groupements hydroxyle et carbonyle

Après l'élaboration du film hybride H40-20, le pic caractéristique des groupements carbonyle du polyester hyperramifié H40 reste inchangé (1 724 cm<sup>-1</sup>). De même, la présence susceptible de silanol appartenant à la phase inorganique (signal caractéristique à 3 588 cm<sup>-1</sup>)<sup>11</sup> n'entraîne

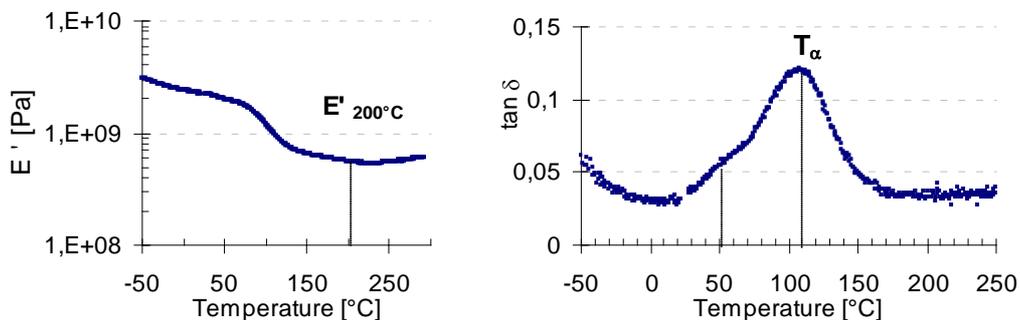
pas un déplacement significatif du pic relatif aux fonctions –OH. L’analyse par spectroscopie IR ne détecte pas la présence d’une quantité supérieure d’interactions hydrogène, autres que celles déjà présentes dans le polyester H40 et mises en évidence par l’existence d’une phase cristalline (analyses DSC et DRX, Chapitre 2). Le signal caractéristique d’un couplage covalent –SiOC- est détecté sur le film H40-20 à  $1\,086\text{ cm}^{-1}$ , visible par un léger épaulement.

Après extraction d’une partie du polyester contenu dans le film H40-20, du polyester résiduel est détecté grâce à un signal –C=O légèrement décalé ( $1\,728\text{ cm}^{-1}$ ) et un épaulement plus marqué du signal –Si-O-C- ( $1\,086\text{ cm}^{-1}$ ). Le polyester résiduel semble plus fortement lié au réseau inorganique par des couplages covalents et la contribution des interactions hydrogène semble moindre. Ces différences restent toutefois minimes.

L’analyse des films hybrides par spectroscopie IR-ATR ne permet pas d’obtenir des informations sur la nature et la quantification des interactions O/I mises en jeu. Néanmoins, la morphologie du matériau hybride H40-20 à très petite échelle, inférieure à la dizaine de nanomètre, peut s’expliquer par des interactions fortes entre les phases organiques et inorganiques. Au vu des nombreuses fonctions hydroxyle portées par le polyester hyperamifié, des conditions de synthèse favorisant l’obtention de fonctions silanol, de la température élevée de post-condensation, il est très probable que des couplages covalents de type –SiOC- se forment.

### 3.2.2. Comportement thermomécanique

L’analyse thermomécanique dynamique ( $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température) du film H40-20 de référence après l’étape 2 est représentée sur la Figure 11.



**Figure 11 : Variation du module  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température du film hybride H40-20 de référence après l’étape 2 (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)**

Le module élastique  $E'$  reste élevé après la transition vitreuse de la phase polymère (620 MPa) et s’apparente à un comportement de type vitreux ce qui conforte la présence d’une

phase inorganique continue.<sup>8, 9</sup> Le pic d'amortissement est large et donne un maximum à 110°C avec un épaulement vers 50°C. La température de transition mécanique  $T\alpha$  augmente en présence de domaines inorganiques par rapport à celle du polyester H40 (25°C) du fait des interactions de type liaisons hydrogène et des liaisons covalentes formées entre les deux phases diminuant comme on l'a évoqué la mobilité du polyester. La forme du pic d'amortissement peut s'expliquer par la coexistence de deux types de polyester : (i) le H40 « libre » qui a une transition vers 50°C et (ii) le H40 « lié » à la phase inorganique, parfois appelée phase mixte dans la littérature.<sup>12</sup> L'existence d'interfaces O/I diffuses révélées par analyses SAXS va dans le sens de l'existence d'une phase « polyester lié ».

### 3.3. Bilan

Les conditions de synthèse et de post-condensation appliquées permettent d'atteindre la percolation de la phase siliciée pour un taux massique de silice de seulement 20% (équivalent) au sein du polyester hyperramifié H40. Le comportement thermomécanique est gouverné par la présence de ce continuum inorganique. Ce dernier interagit fortement avec le polyester H40 par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et covalentes du type –SiOC–.

## 4. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES AUX REACTIONS SOL-GEL

L'influence des paramètres de synthèse directement liés aux réactions sol-gel, tels que l'état d'hydrolyse du TEOS lors de l'addition au polyester, le temps d'hydrolyse/condensation et le rapport H<sub>2</sub>O/TEOS sur la morphologie finale des matériaux hybrides a été étudiée et est présentée dans cette partie.

### 4.1. Influence de l'état d'hydrolyse du tétraéthoxysilane lors de l'addition au polyester

Lors de la synthèse, décrite chapitre 2, du matériau hybride H40-20 de référence, le TEOS est hydrolysé en présence de polyester à 90°C (étape 1). Ici, l'hydrolyse du TEOS a été réalisée préalablement à l'ajout au polyester pendant 37 min dans de l'éthanol. L'objectif a été d'améliorer la miscibilité des deux phases en favorisant la formation de groupements silanol issus du TEOS hydrolysé et susceptibles d'interagir avec les nombreuses fonctions

hydroxyle du polyester pour ainsi retarder le phénomène de séparation de phase. Les autres paramètres de synthèse décrits dans le chapitre 2 restent inchangés.

L'addition de TEOS pré-hydrolysé en début de synthèse conduit à un film transparent (Figure 12 a) et à un film qui conserve son intégrité après calcination du polyester pendant 52 h à 300°C (Figure 12 b).

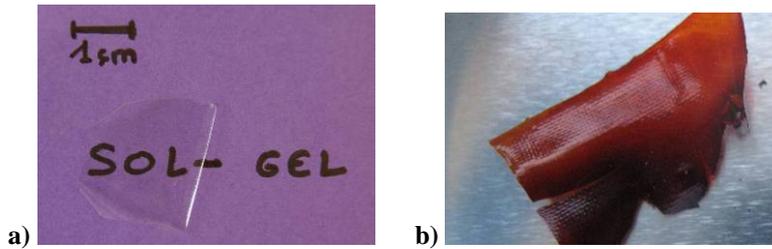


Figure 12 : Films hybrides H40-20 PréTEOS (pré-hydrolysé pendant 37 min dans de l'éthanol) a) avant et b) après calcination du polyester (52 h à 300°C)

Le comportement thermomécanique ( $E'$  et  $\tan \alpha$ ) est similaire à celui du système référence (Figure 13).

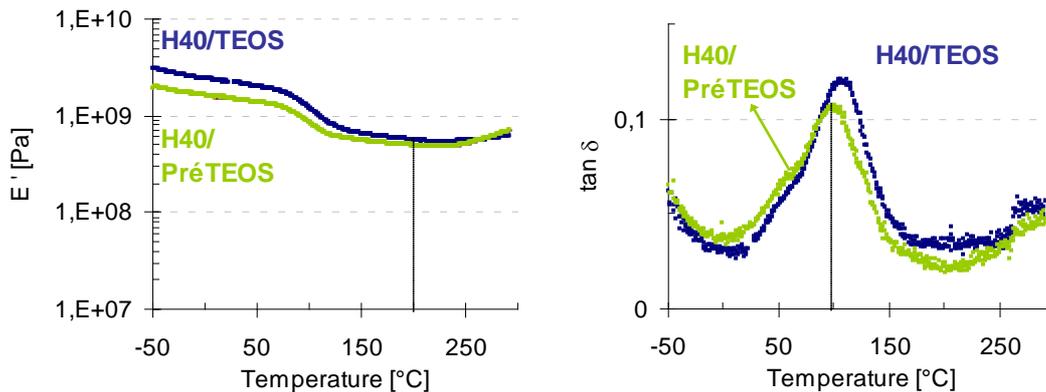


Figure 13 : Influence de l'état d'hydrolyse de l'addition du TEOS au polyester ( $\rightarrow$  TEOS initial, ou  $\leftarrow$  pré-hydrolysé sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)

La pré-hydrolyse du TEOS avant addition dans le mélange réactionnel polyester/dioxane n'est donc pas nécessaire. L'utilisation d'un acide fort *in-situ* tel que HCl lors de l'étape 1, permet d'hydrolyser rapidement le TEOS et d'avoir le même effet que la préhydrolyse du TEOS.

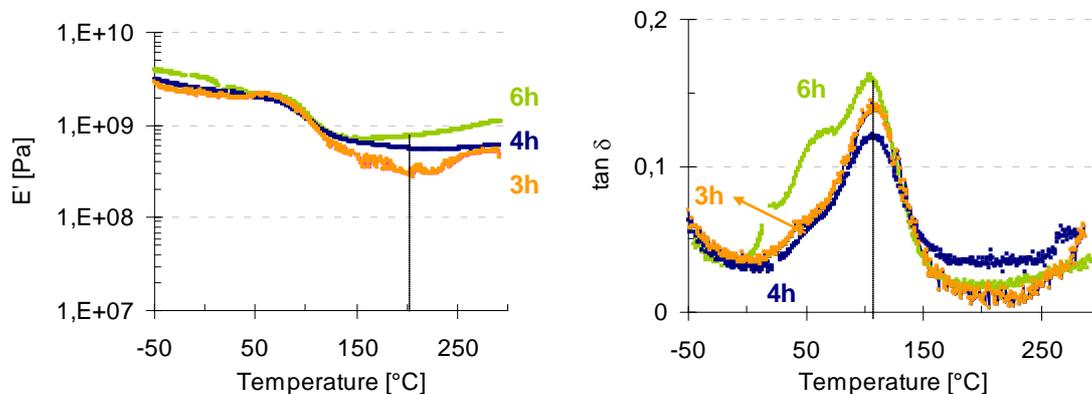
## 4.2. Influence du temps de l'étape 1

Des films hybrides à base de polyester H40 et contenant 20% massique en équivalent silice ont été élaborés en faisant varier le temps d'hydrolyse/condensation lors de la première étape (3 h, 4 h –référence- ou 6 h). La seconde étape de post-condensation reste identique au

protocole de référence décrit dans le chapitre précédent. L'objectif a été de moduler la proportion d'espèces inorganiques condensées en fin de première étape pour ainsi évaluer leur influence sur la morphologie du matériau hybride final.

L'ensemble des revêtements hybrides issus de différents temps de réaction sont optiquement transparents. Après pyrolyse, les films restent intègres et transparents. Une morphologie similaire, à savoir un continuum inorganique, semble donc se former quelque soit le temps de réaction d'hydrolyse/condensation.

Par analyse thermomécanique dynamique, les valeurs de module élastique élevées après la température  $T_{\alpha}$  ( $E' > 10^8$  Pa) confortent cette conclusion (Figure 14).



**Figure 14 : Influence du temps d'hydrolyse et de condensation lors de l'étape 1 (↔ 3 h, ↔ 4 h, ou ↔ 6 h sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)**

Néanmoins, des différences entre les valeurs de module au plateau caoutchoutique à 200°C sont observées (306 MPa, 620 MPa et 750 MPa pour respectivement 3 h, 4 h, 6 h de réaction lors de l'étape 1). Ainsi, plus le temps de réaction est long, plus le module  $E'$  est élevé, ce qui s'explique par la condensation plus avancée des espèces inorganiques (lors de l'étape 1) menant à un continuum inorganique plus dense.

Sur des synthèses dont le temps d'hydrolyse/condensation est de 6 h, des dépôts de phase inorganique sur le ballon en fin d'étape 1 ont été observés. Au delà de 6 h de réaction, le nombre d'espèces inorganiques condensées augmente ce qui tend vers la formation de particules susceptibles de former des films hétérogènes (pic plus large à faible température avec la présence d'un épaulement à 70°C). Un compromis doit donc être trouvé pour avoir une séparation de phase optimale, c'est-à-dire conduisant à des structures inorganiques de dimensions nanométriques, formant des revêtements optiquement transparents.

### 4.3. Influence du pH

La synthèse lors de la première étape se fait en milieu acide (HCl) ce qui favorise les réactions d'hydrolyse du TEOS par rapport à la condensation. La valeur du pH du milieu réactionnel a été augmentée en modulant la quantité d'acide ajouté (pH de 4 au lieu de 2) ce qui diminue la vitesse d'hydrolyse.

Le revêtement hybride final reste transparent (Figure 15). Par ailleurs, il garde son intégrité après pyrolyse (52 h à 300°C).

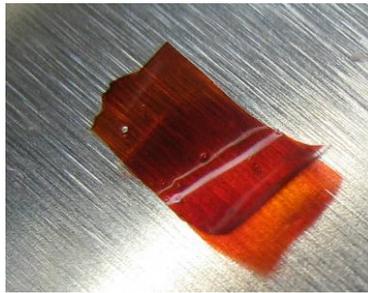


Figure 15 : Photographie du film hybride H40-20 pH 4 après calcination du polyester (52 h à 300°C)

De plus, le comportement thermomécanique étudié par DMA est proche de celui du film hybride de référence comme l'illustre la Figure 16.

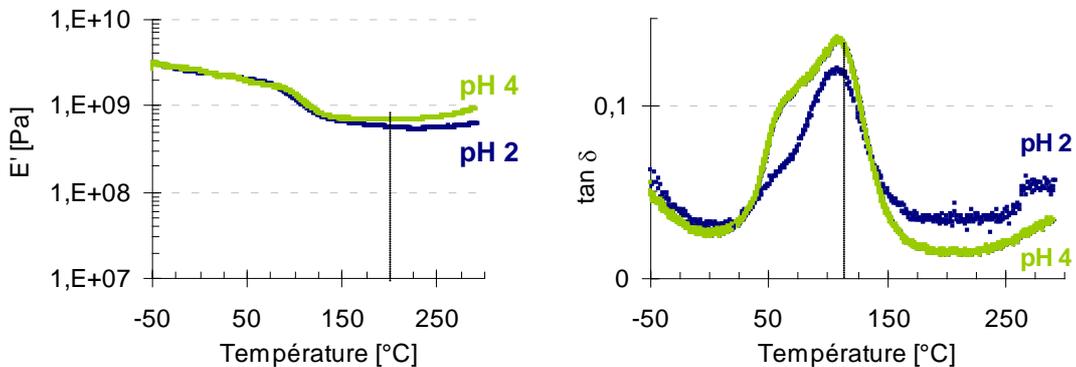


Figure 16 : Influence du pH ( $\leftrightarrow$  2 ou  $\leftrightarrow$  4) sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)

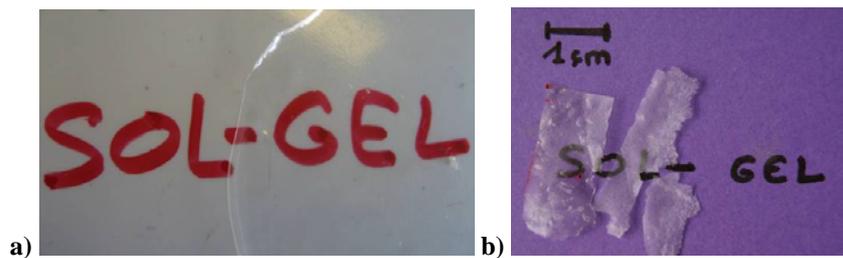
La diminution de module au passage de  $T_{\alpha}$  reste faible mais la remontée du module  $E'$  au-delà de 200°C, traduisant une post-condensation des espèces inorganiques, est plus marquée (692 MPa au lieu de 620 MPa). La température au maximum de  $\tan \delta$  est similaire (110°C) alors que le pic d'amortissement présente un épaulement plus marqué vers 50°C, ce qui traduit un plus grand degré d'hétérogénéité du matériau.

En résumé, la morphologie du revêtement hybride, un continuum inorganique, n'est pas modifiée si la synthèse lors de l'étape 1 s'effectue à un pH 4 plutôt que 2.

#### 4.4. Influence du rapport stœchiométrique H<sub>2</sub>O/TEOS

L'eau, qui est introduite dans le mélange réactionnel lors de la première étape de synthèse, a été ajoutée en quantité sous-stœchiométrique ( $R = n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{TEOS}} = 1$  au lieu de 4). Ceci a pour effet de limiter les réactions d'hydrolyse du TEOS et donc de réduire la proportion d'espèces inorganiques hydrolysées -Si-OH. Ces modifications ont été effectuées sur le système hybride à base de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 et non pas sur le H40. Le temps de réaction de l'étape 1, de 6 h, diffère de celui du système H40-20 de référence, les autres paramètres restant inchangés.

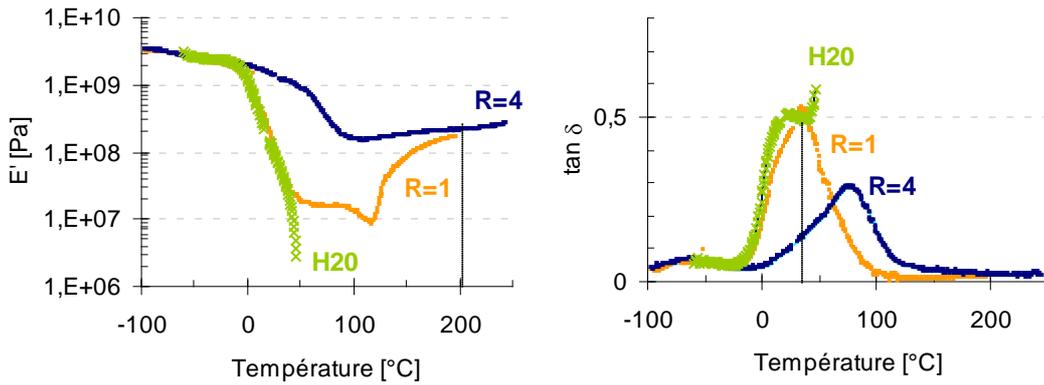
Il en résulte un revêtement hybride final opalescent (Figure 17 b) traduisant une séparation de phase à une échelle supérieure à 400 nm.



**Figure 17 : Films hybrides H20-20 (étape 1 de 6 h) et influence du rapport molaire a)  $R = 4$  à b)  $R = 1$  sur leur aspect final**

De plus, contrairement au film issu d'un rapport molaire plus élevé ( $R = 4$ ), le film ne conserve pas son intégrité lors d'une immersion dans le THF (3 jours à  $T_{\text{ambiante}}$ ). Il n'y a donc pas de phase percolante réticulée, organique ou inorganique, puisque le matériau se dissout partiellement. Les espèces ne forment alors pas de continuum inorganique lié chimiquement par des liaisons covalentes au polyester.

Les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température montrent un comportement complexe de ce matériau (Figure 18).



**Figure 18 : Influence du rapport molaire ( $\leftrightarrow$ )  $R = 4$  à ( $\leftrightarrow$ )  $R = 1$  sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température par rapport ( $\leftrightarrow$ ) au polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)**

A faible température, jusqu'à 40°C, le film hybride ( $R = 1$ ) se comporte comme le film à base de polyester hyperramifié H20 (chute de module  $E'$  vers 20°C,  $\tan \delta \approx 0,5$  et  $T_{\alpha} = 40^{\circ}\text{C}$ ).

A partir de 50°C, un plateau caoutchoutique apparaît à une valeur de 13 MPa caractéristique du comportement d'un polymère réticulé, à savoir une chute de deux décades par rapport au module vitreux.<sup>8, 12, 25</sup> Le film réalisé à partir d'un rapport molaire  $R = 1$  a donc une morphologie constituée d'une phase continue polymère (polyester H20) et d'une phase dispersée inorganique jouant le rôle de nœuds de réticulation peu denses (chimiques ou physiques). Etant donné que la proportion d'espèces hydrolysées est plus faible que lorsque  $R = 4$ , les espèces se condensent très vite et l'incompatibilité avec le polyester H20 arrive plus tôt créant probablement des domaines inorganiques non connectés (non percolants). Une autre hypothèse concerne le cycle de température appliqué qui conduit à des réactions de réticulation du polyester, pouvant expliquer l'apparition de ce plateau caoutchoutique entre 50 et 100°C.

Au-delà de 100°C, le module  $E'$  augmente fortement jusqu'à atteindre 165 MPa (à 200°C), valeur proche du film de référence. Cette augmentation de module est due à la densification de la phase inorganique par réactions de post-condensation, qui forme alors un continuum inorganique.

Le rapport stœchiométrique  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  a une influence importante sur les réactions d'hydrolyse/condensation lors de l'élaboration du matériau hybride conduisant à la présence d'hétérogénéité au niveau de la morphologie finale.

## 5. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES AUX INTERACTIONS ENTRE LES PHASES ORGANIQUES ET INORGANIQUES

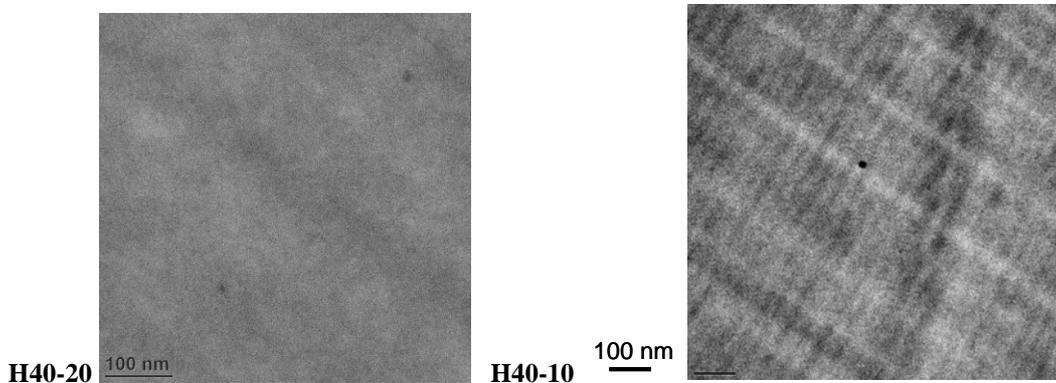
### 5.1. Influence de la teneur en composés inorganiques

La teneur en composés inorganiques, que ce soit dans un matériau nanocomposite ou microcomposite, est un paramètre extrêmement important pour contrôler les propriétés du matériau.<sup>9, 17</sup> Pour les films hybrides élaborés, elle a été modulée en ajustant la teneur en TEOS, de 5 à 20% massique en équivalent silice, tout en conservant les autres paramètres identiques à ceux du système de référence.

#### 5.1.1. Morphologie observée par les méthodes directes

##### 5.1.1.1. Echelle macro et microscopique

Quelque soit la teneur en composés inorganiques, les systèmes élaborés sont optiquement transparents. Seuls les films contenant 20 et 10% massique équivalent silice ont pu être découpés pour une observation MET (Figure 19).<sup>1</sup>



**Figure 19 : Influence de la teneur en composés inorganiques, 20 ou 10% massique équivalent silice, sur la morphologie des films hybrides à base de polyester hyperramifié H40 (MET)**

Ce problème de découpe sur le film H40-5 révèle une différence probable de morphologie par rapport aux systèmes hybrides H40-20 et H40-10. Sur ces derniers films hybrides, les composantes organiques et inorganiques sont difficilement distinguables sur les clichés MET

<sup>1</sup> Le système hybride contenant 5% massique équivalent silice est difficile à découper. Une découpe par cryotomie en incluant le film dans une résine polymère a été testée sans succès, la température du cryotome n'était pas suffisamment basse.

ce qui indique une organisation O/I à l'échelle nanoscopique du même type que celle du H40-20 de référence.

### 5.1.1.2. Echelle moléculaire

La recherche d'une organisation à plus petite échelle a été étudiée par SAXS (Figure 20) afin d'observer d'éventuelles différences entre les films hybrides résultant des trois teneurs en composés inorganiques.

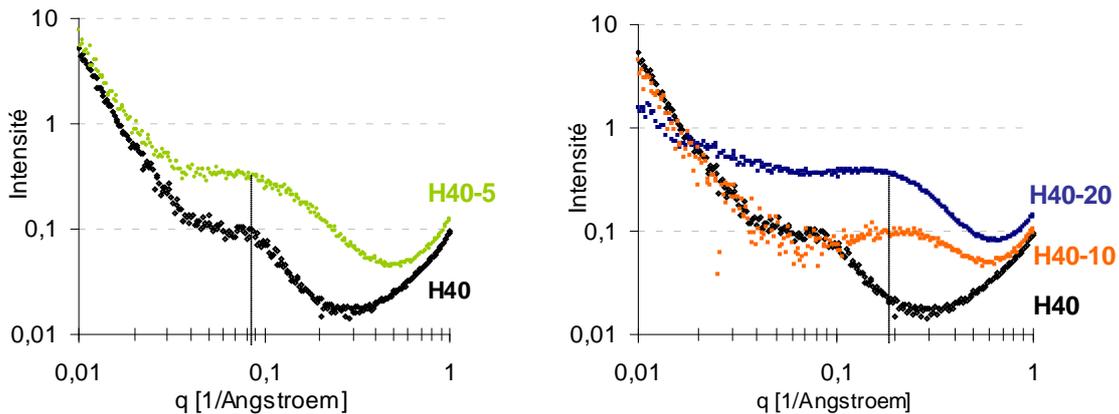


Figure 20 : Influence de la teneur en composés inorganiques, (↔) 0, (↔) 5, (↔) 10 et (↔) 20% massique équivalent silice, sur le profil de diffusion (SAXS)

Pour le film H40-5, le profil de l'intensité  $I(q)$  est proche de celui du polyester hyperramifié H40, à savoir un pic de corrélation à  $0,07 \text{ \AA}^{-1}$  ( $1,36 \text{ nm}$ ) caractéristique de la taille de la molécule de polyester hyperramifié. Seule l'intensité est plus élevée ( $0,35$  au lieu  $0,11$  à  $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ ) indiquant la présence de la phase inorganique. Des objets inorganiques existent mais leur quantité et leur organisation ne changent pas drastiquement la structuration de la matrice à base de polyester hyperramifié H40. Pour cette faible teneur en composés inorganiques, on peut expliquer le spectre de diffusion par la présence de nano-objets inorganiques dispersés au sein d'une matrice organique.

En augmentant la teneur en composés inorganiques (10 et 20% massique équivalent  $\text{SiO}_2$ ), des pics de corrélation existent toujours mais sont déplacés vers de plus grandes valeurs de  $q$  (environ  $0,118 \text{ \AA}^{-1}$ ). En d'autres termes, il existe une structuration à plus petite échelle ( $0,84 \text{ nm}$ ) provenant probablement de la phase inorganique. La morphologie de ces films hybrides est différente du matériau hybride H40-5 puisque pour les fractions importantes de TEOS, une nanostructure avec un continuum d'espèces inorganiques condensées est obtenue.

## 5.1.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

### 5.1.2.1. Continuité de la phase inorganique

Après calcination du polyester (52 h à 300°C), les films restent intègres et transparents quelque soit la teneur en composés inorganiques (Figure 21) indiquant la présence d'un continuum inorganique.



Figure 21 : Films hybrides à base de polyester hyperramifié H40 après calcination (52 h à 300°C) et influence de la teneur en composés inorganiques (20, 10, 5% massique équivalent SiO<sub>2</sub>)

L'intégrité du film hybride contenant 5% massique équivalent silice (H40-5) montre que les espèces inorganiques semblent pouvoir s'organiser de la même manière que les autres systèmes (H40-20 et H40-10) pendant la post-condensation de la pyrolyse (300°C).

Pour les trois teneurs en silice, les films hybrides ont été immergés dans le THF (3 jours à température ambiante dont 30 min dans bain à ultrasons) et seuls les films H40-20 et H40-10 conservent leur intégrité, ce qui confirme la présence d'un continuum inorganique. Le film H40-5 perd son intégrité et se dissout partiellement dans le solvant révélant une morphologie différente qui a une phase organique continue et une phase inorganique dispersée et corrobore les interprétations issues des analyses « directes ».

La solution d'extraction avec le THF est analysée par chromatographie d'exclusion stérique. La quantité de composés extraits est assimilée à la quantité de polyester extrait (Tableau 2) en établissant une courbe de calibration reliant les valeurs du signal RI à la concentration connue d'un polyester H40 dilué dans du THF.

	Polyester hyperramifié extrait
H40-20	3%
H40-10	20%
H40-5	56%

Tableau 2 : Proportion massique du polyester hyperramifié extrait des films hybrides en fin d'étape 2 via une analyse chromatographique SEC (THF)

La proportion de composés extraits diminue avec l'augmentation de la teneur silice au sein du système hybride.

A 20% massique équivalent silice, le polyester est difficile à extraire avec seulement 3% massique. Plusieurs raisons peuvent être invoquées. D'une part, le polyester est plus difficilement accessible à cause de l'existence du continuum inorganique. D'autre part, un plus grand nombre d'interactions hydrogène et/ou covalentes de type -SiOC- peuvent exister par rapport aux autres systèmes hybrides et expliquerait les résultats obtenus. Il suffit qu'une très faible fraction des fonctions hydroxyle du polyester hyperramifié ait réagi avec les groupements silanol pour que la fraction extraite soit très faible.

A 10% massique équivalent silice, la quantité de polyester extrait s'élève à 20% massique. Le polyester est moins lié au continuum inorganique que le film hybride H40-20 de référence. Cette différence peut aussi s'expliquer par l'existence d'une phase inorganique co-continue avec celle du polyester, facilitant ainsi l'extraction des espèces organiques.

A 5% massique équivalent silice, plus de la moitié (56% massique) de composés issus du film hybride sont extraits ce qui conduit à la décohésion du film hybride. Les composantes inorganiques restent de taille nanoscopique comme l'ont montré les analyses par MET et SAXS mais ne sont pas liées entre elles de façon covalente de manière à former le continuum inorganique. La réticulation du film hybride H40-5 a alors été prolongée (45 min à 200°C) ainsi que le temps d'extraction (1 semaine dont 11 h dans un bain à ultrasons à 40°C) afin d'observer son impact sur l'extraction du polyester (Tableau 3).

	Polyester hyperramifié extrait
<b>H40-5</b>	66%
<b>H40-5 après post-condensation 45 min à 200°C</b>	19%

**Tableau 3 : Influence d'une post-condensation (45 min à 200°C) du film hybride H40-5 sur la quantité (en masse) de polyester extrait (1 semaine + 11 h bain à ultrasons à 40°C) par analyse SEC (THF)**

D'une part, l'augmentation du temps d'extraction montre l'extraction d'une quantité plus importante de polyester H40 (66% vs 56% massique). D'autre part, la post-condensation modifie le comportement du matériau, il est observé des fragmentations des films dans le THF. En effet, la formation de plus nombreux couplages covalents de type -SiOC- et la densification de la phase inorganique est rendue possible à haute température (200°C) lors de la post-condensation, ce qui explique que le polyester devient plus difficile à extraire. Ce phénomène mène à penser que la composante inorganique est répartie de façon homogène à l'échelle nanoscopique, grâce à la forme particulière des polyesters hyperramifiés et à ses

nombreuses fonctions hydroxyle, permettant le couplage covalent entre les composés inorganiques conduisant à la percolation des condensats inorganiques.

### 5.1.2.2. Etat de condensation

L'état de condensation des espèces inorganiques contenues dans les divers films hybrides à l'issue de l'étape 2 a été observé, en fonction de leur teneur en composés inorganiques, par RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (Figure 22).

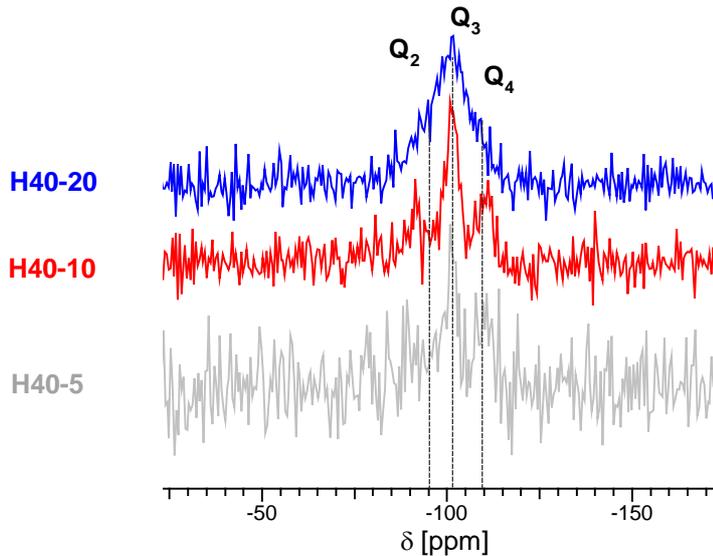


Figure 22 : Influence de la teneur en composés inorganiques, (↔) 5, (↔) 10 et (↔) 20% massique équivalent silice, sur l'état de condensation des films hybrides à base de polyester hyperramifié H40 - RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (sonde CPMAS, 27°C, 60 MHz)

Pour le film hybride H40-5, il est difficile de détecter un signal en RMN  $^{29}\text{Si}$  car le rapport signal/bruit est important. Le calcul, par déconvolution, de la proportion molaire d'espèces condensées de type  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  est alors difficile à déterminer. En revanche, il a été possible de déterminer ces proportions pour les matériaux hybrides H40-20 et H40-10 (Tableau 4).

	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$
$\delta$ [ppm]	- 90 à - 96	- 102	-110 à -113
H40-10	21%	52%	26%
H40-20	17%	72%	11%

Tableau 4 : Proportion molaire des espèces inorganiques formées après la déconvolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide selon leur état de condensation

En abaissant la teneur en TEOS, la quantité d'espèces  $Q_3$  reste majoritaire malgré leur diminution (72% et 52% molaire pour H40-20 et H40-10 respectivement), ce qui augmente alors la quantité d'espèces  $Q_4$  (11 à 26% molaire respectivement). Cette évolution peut

s'expliquer par une séparation de phase (RIPS) différente en diminuant la fraction massique de composés inorganiques, conduisant par exemple à une phase inorganique de plus grande pureté.

### 5.1.2.3. Comportement thermomécanique

L'influence de la teneur en composés inorganiques sur le comportement thermomécanique (DMA) est illustrée sur la Figure 23.

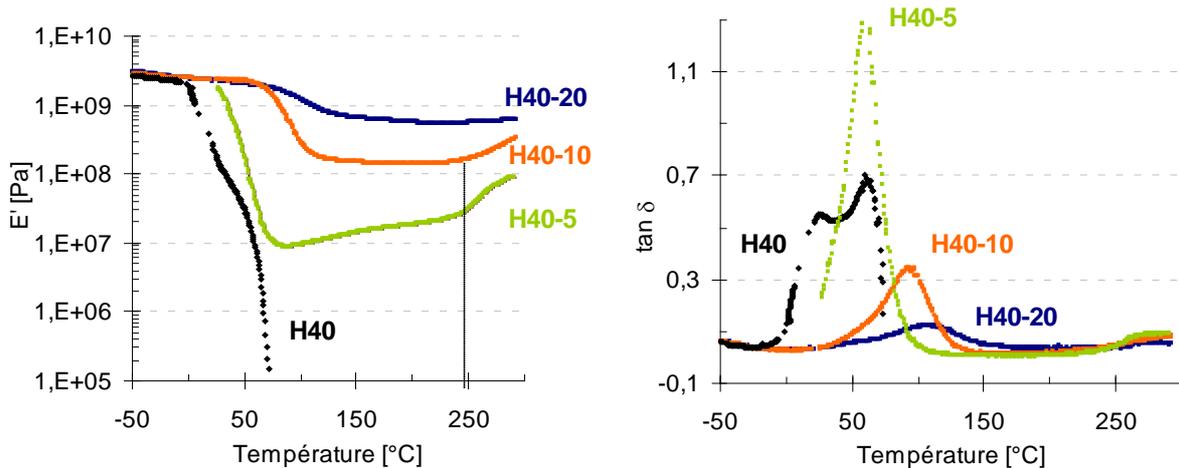


Figure 23 : Influence de la teneur en composés inorganiques, (↔) 0, (↔) 5, (↔) 10 et (↔) 20% massique équivalent silice, sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)

Le module  $E'$  au-delà de  $T_g$ , la transition mécanique ( $T\alpha$ ) et la largeur du pic d'amortissement ( $L_{1/2}$ ) augmentent de façon significative avec la teneur en composés inorganiques (Tableau 5), alors que l'amplitude du pic diminue.<sup>15, 17</sup>

	Boltorn® H40	H40-5	H40-10	H40-20
$E'_{200^\circ\text{C}}$ [MPa]	/	17	116	620
$T\alpha$ [°C]	25	60	90	110
$L_{1/2}$ [K]	/	30	49	95

Tableau 5 : Valeurs du module  $E'$  au plateau caoutchoutique,  $T\alpha$  et sa largeur à mi-hauteur  $L_{1/2}$

Lorsque le film contient 5% massique équivalent silice, la transition mécanique intervient dans la même zone de température que celle du polyester H40. Cependant le module chute de 2 décades et un plateau caoutchoutique est observé au-delà de  $T\alpha$  contrairement au H40 qui présente un écoulement dès 50°C. Ce comportement, qui est typique d'un polymère réticulé, montre que la phase continue est organique.<sup>9</sup> La transition vitreuse varie peu (de 25 à 60°C) et sa largeur à mi-hauteur est étroite (30 K) ce qui montre qu'il n'y a pas d'interactions ou

d'effets de confinement lié à la phase inorganique. Le module  $E'$  au plateau augmente progressivement avec la température (17 MPa à 200°C vs 89 MPa à 290°C) traduisant la post-condensation des espèces inorganiques conduisant à un système plus dense qui se rapproche des films H40-10. Cette observation va dans le sens d'une répartition homogène des espèces inorganiques à l'échelle nanoscopique permettant une percolation de celles-ci conduisant à un continuum inorganique si le temps et la température de post-condensation sont adaptés. Les conditions de réticulation des films hybrides lors de l'étape 2 ne sont pas suffisantes pour obtenir une morphologie dont l'état de condensation de la phase inorganique est stable.

L'augmentation du module  $E'$  et des valeurs liées à la transition mécaniques ( $T\alpha$ ,  $L_{1/2}$ ) avec la teneur en composés inorganiques s'explique par l'augmentation du nombre d'interfaces O/I fortes ou d'un effet de confinement de la phase organique, confirmant une organisation O/I à l'échelle nanométrique. Pour les films H40-10 et H40-20, la valeur du module au plateau caoutchoutique est élevée ( $>10^8$  Pa) révélant la présence d'un réseau inorganique continu. Le passage d'une phase inorganique dispersée au sein d'une matrice polymère à une phase continue inorganique se produit, dans nos conditions de synthèse, pour des teneurs en composés inorganiques comprises entre 5 et 10% massique équivalent silice.

Pour le matériau H40-10, une augmentation de module au plateau caoutchoutique existe au-delà de 250°C et tend vers des valeurs  $E'$  (317 MPa à 290°C) proches de celle du film H40-20. Une 'post'-réticulation par condensation intervient mais son effet sur le module  $E'$  est moins prononcé que sur le film H40-5, phénomène qui peut être associé à la présence du continuum inorganique gouvernant le comportement thermomécanique.

### 5.1.3. Bilan

La teneur en composés inorganiques a une influence significative sur la structuration des phases O/I. La morphologie passe d'un continuum organique pour un film hybride contenant 5% massique équivalent silice à un continuum inorganique au-delà de 10% massique équivalent silice. La présence d'un réseau inorganique confine de manière importante le polyester hyperramifié ce qui augmente les valeurs de la transition mécanique et du module au plateau caoutchoutique diminuant ainsi l'évolution du système par post-condensation à hautes températures (supérieures à 200°C). De façon générale, la synthèse à base de polyesters hyperramifiés H40 fonctionnalisés hydroxyle et de TEOS dans les conditions choisies (milieu acide, pH = 4 ...) permet d'atteindre une structuration O/I à

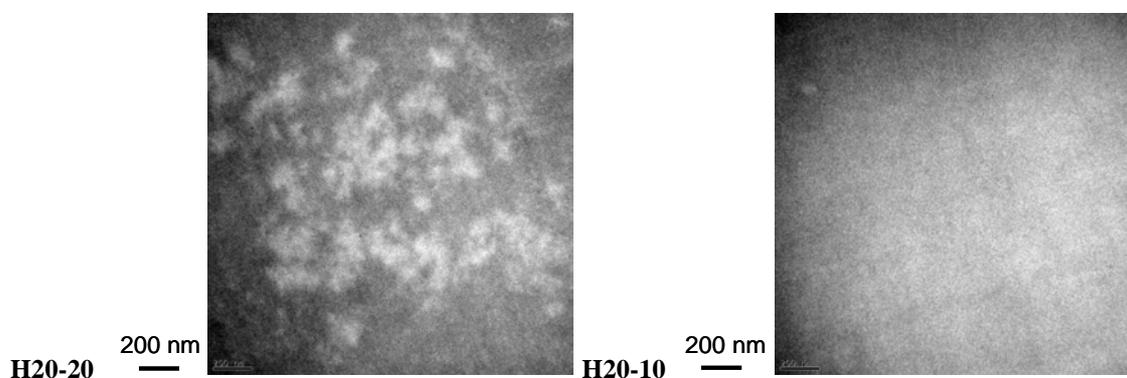
l'échelle nanométrique dont la densité du matériau est modulée en fonction de la teneur en composés inorganiques et du cycle de post-condensation.

## 5.2. Influence de la masse molaire du polyester hyperramifié

Le polyester Boltorn<sup>®</sup> H20 de masse molaire plus faible que celle du H40 ( $\overline{M}_w$  : 1 750 g/mol au lieu de 7 323 g/mol) mais de teneur en fonctions hydroxyle proche ( $11,8 \times 10^{-3}$  au lieu de  $11,0 \times 10^{-3}$  –OH/g pour le H40) a été utilisé pour synthétiser des films hybrides. Les paramètres de synthèse sont identiques à ceux utilisés pour réaliser les films hybrides à base de H40. La teneur en composés inorganiques a été ajustée en utilisant différentes proportions de TEOS de manière à obtenir des matériaux ayant 5, 10 et 20% massique équivalent silice. Au vu du rapport  $\text{OH}/\overline{M}_n$  proche, on peut penser que les interactions entre les phases organiques et inorganiques seront de même nature et de même nombre. Toutefois la différence importante de masse molaire des polyesters induit une mobilité moléculaire différente, ce qui peut avoir une influence sur les mécanismes de séparation de phase O/I en cours de réaction, à faible dilution (étape 2).

### 5.2.1. Morphologie observée par les méthodes directes

Quelque soit la teneur en composés inorganiques, les films hybrides élaborés à partir de la masse molaire la plus faible sont optiquement transparents. Seuls les films hybrides H20-20 et H20-10 ont pu être découpés sous forme de lame mince par microtomie et observés par MET (Figure 24).



**Figure 24 : Influence de la teneur en composés inorganiques, 20 ou 10% massique équivalent silice, sur la morphologie des films hybrides polyester hyperramifié H20/TEOS (MET)**

Le film H20-20 montre la présence de zones plus ou moins contrastées dont les interfaces ne sont pas clairement définies. Il existe une séparation de phase à l'échelle nanométrique présentant des zones inorganiques de contraste différent qui ne permettent pas de conclure sur leur composition. La plus faible masse molaire combinée à 20% massique équivalent silice mène à un matériau hybride plus hétérogène que le film H40-20.

Cette tendance n'est pas observée pour une teneur en composés inorganiques plus faible (10% massique équivalent SiO<sub>2</sub>). La séparation de phase est différente conduisant à de très petits domaines non distinguables par observation MET.

A 5% massique équivalent silice, il est difficile de découper le film hybride pour une observation MET. Comme pour le polyester hyperramifié H40, la morphologie de ce système hybride semble différente des hybrides H40-20 et H40-10.

## 5.2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

### 5.2.2.1. Continuité de la phase inorganique

Après calcination de la phase organique polyester (52 h à 300°C), les trois matériaux hybrides O/I élaborés sous forme de films conservent leur forme et sont transparents quelque soit la teneur en composés inorganiques (5 à 20% massique équivalent SiO<sub>2</sub>).

Après extraction (1 semaine à T<sub>ambiante</sub>) d'une partie du polyester et de composés inorganiques faiblement condensés solubilisables *via* l'immersion du film hybride réticulé dans du THF, on constate que tous les films hybrides, y compris le H20-5, conservent leur intégrité. Il semble donc qu'une phase inorganique continue soit formée en fin d'étape 2 dont le degré de condensation est probablement différent, ce qui expliquerait la difficulté de découper le film hybride H20-5 pour une observation par MET. L'utilisation d'un polyester de plus faible masse molaire semble déplacer l'inversion de phase vers de plus faibles teneurs en espèces inorganiques. L'interface entre les phases organiques et inorganiques est générée peut-être de nature différente (densité de liaisons covalentes –SiOC- vs liaisons hydrogène).

### 5.2.2.2. Comportement thermomécanique

Les résultats d'analyse thermomécanique des films hybrides à base de H20 sont reportés sur la Figure 25 et sont comparés aux systèmes à base de polyester H40, ceci pour les trois teneurs en composés inorganiques considérées.

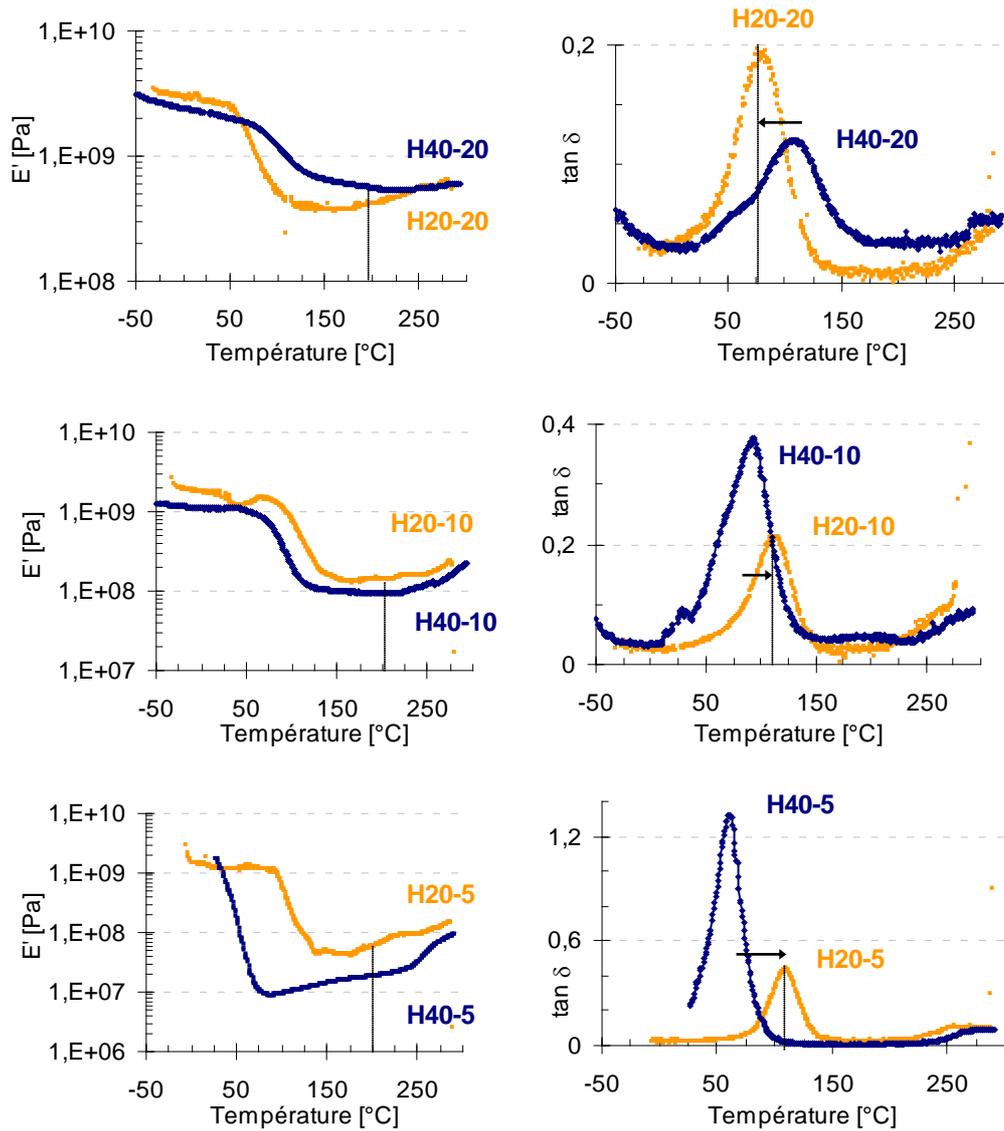


Figure 25 : Influence de la teneur en composés inorganiques et de la masse molaire du polyester hyperramifié (↔) H20 et (↔) H40 des films hybrides sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)

Les valeurs caractéristiques  $E'$ ,  $T_\alpha$  et la largeur à mi-hauteur du pic d'amortissement  $L_{1/2}$  sont rassemblées dans le Tableau 6 et comparées à celles obtenues sur la première série de films hybrides à base de polyester H40.

	Boltorn® H20	H20-5	H20-10	H20-20
$E'_{200^\circ\text{C}}$ [MPa]	/	57	140	460
$T_\alpha$ [°C]	23	109	110	69
$L_{1/2}$ [K]	/	30	39	57
	Boltorn® H40	H40-5	H40-10	H40-20
$E'_{200^\circ\text{C}}$ [MPa]	/	17	116	620
$T_\alpha$ [°C]	25	60	90	110
$L_{1/2}$ [K]	/	30	49	95

Tableau 6 : Valeurs du module  $E'$  au plateau caoutchoutique,  $T_\alpha$  et largeur à mi-hauteur  $L_{1/2}$

Si l'on s'intéresse à la teneur en composés inorganiques, on remarque que les modules à 200°C augmentent avec la teneur en composés inorganiques. Cette tendance est analogue à celle observée sur les films hybrides à base de polyester hyperramifié H40. De plus, la largeur du pic d'amortissement du polyester s'étend sur une gamme de température plus grande, s'expliquant par l'évolution de la morphologie vers un continuum inorganique confinant les composants macromoléculaires du polyester. De même, la température de transition mécanique  $T\alpha$  est constante (environ 110°C) pour les deux plus faibles teneurs en composés inorganiques (5 et 10% massique éq. SiO<sub>2</sub>), puis diminue lorsqu'une teneur de 20% massique équivalent silice est atteinte, résultat opposé à celui obtenu sur les films à base de H40. Ce dernier résultat peut expliquer l'hétérogénéité de la structuration des phases O/I observée par MET.

Si l'on s'intéresse à l'influence de la masse molaire du polyester, les propriétés thermomécaniques des matériaux hybrides O/I élaborés sont contrastées.

- **Films contenant 20% équivalent silice**

Dans les deux cas, polyester hyperramifié H20 et H40, les matériaux présentent une phase inorganique continue comme le montrent les valeurs élevées et similaires de modules  $E'$  dans le domaine caoutchoutique. En revanche, la phase organique présente une température  $T\alpha$  plus faible de 26 K pour le matériau à base de polyester H20 et la largeur à mi-hauteur du pic d'amortissement est diminuée de 38 K.

- **Films contenant 10% équivalent silice**

A nouveau dans les deux cas considérés, la chute de module au passage de  $T\alpha$  de la phase organique est faible, d'environ une décade avec des modules au plateau caoutchoutique importants (140 et 116 MPa pour les matériaux à base de H20 et de H40 respectivement). Ces matériaux ont des comportements qui permettent de conclure, comme précédemment, qu'une phase continue inorganique a été formée.

La variation de  $T\alpha$  avec la masse molaire du polyester hyperramifié est différente par rapport au cas précédent (20% éq. SiO<sub>2</sub>). Dans le cas actuel, 10% massique équivalent silice, la transition mécanique du polyester H20 devient supérieure de 20 K à celle du film hybride à base de H40, ce qui est un résultat très étonnant. On peut alors supposer que la structuration du matériau est telle que la phase organique est très confinée dans une morphologie constituée de domaines inorganiques avec la création d'interfaces O/I fortes, c'est-à-dire avec de nombreuses liaisons covalentes formées entre les fonctions silanol et les hydroxyles du polyester.

- **Films contenant 5% équivalent silice**

La chute de module au passage de la transition mécanique est plus importante que dans les deux cas précédents (10 et 20% éq. silice). Le module  $E'$  au plateau caoutchoutique de cette phase organique atteint une valeur plus élevée (57 MPa) comparativement au système à base de H40. Cette valeur élevée laisse supposer un continuum inorganique, cependant moins dense que pour les films hybrides précédents, H20-10 et H20-20. La température  $T_\alpha$  est aussi largement augmentée par rapport au film à base de H40 pour atteindre 109°C.

L'influence de la masse molaire du polyester hyperramifié est donc très importante pour les systèmes O/I contenant 5% massique équivalent silice puisqu'un continuum inorganique peut être obtenu lorsque la masse molaire est plus faible et pour un rapport  $-\text{OH}/\overline{M}_n$  similaire, ce qui est le cas du H20. Ceci est remarquable pour une teneur en composé inorganique aussi faible.

Globalement, la largeur du pic d'amortissement à mi-hauteur de la phase polyester H20 des matériaux hybrides est moins importante que celle pour les matériaux à base de H40, ce qui signifie que la distribution des temps de relaxation est plus étroite. En revanche, le pic est déplacé vers de plus hautes températures pour les hybrides contenant 5 et 10% massique équivalent silice, ce qui peut être dû à la formation d'interactions O/I plus fortes ou plus nombreuses. La formation d'un continuum inorganique est ainsi favorisée à de plus faibles teneurs en silice.

### 5.3. Influence de la microstructure de la matrice organique

Comme décrit dans le chapitre précédent, le concept de synthèse de nanomatériaux développés pour un système hybride référence à base de polyester hyperramifié/TEOS a été appliqué à d'autres composants organiques tels que des oligomères polyesters aliphatiques et aromatiques ramifiés.

#### 5.3.1. Système hybride à base d'oligoester aliphatique

##### 5.3.1.1. Morphologie observée par les méthodes directes

L'utilisation d'oligoester aliphatique fonctionnalisé hydroxyle, tel que le SYNTOESTER<sup>®</sup> 215 HS, de masse molaire équivalente au Boltorn<sup>®</sup> H20 (2 500 g/mol) avec un rapport  $-\text{OH}/\overline{M}_n$  plus faible ( $8,7 \times 10^{-3} -\text{OH}/\text{g}$ ), aboutit à des revêtements hybrides O/I

contenant 20% massique équivalent silice. Ces derniers sont optiquement transparents indiquant que les la structuration à une échelle inférieure à 400 nm (Figure 26).

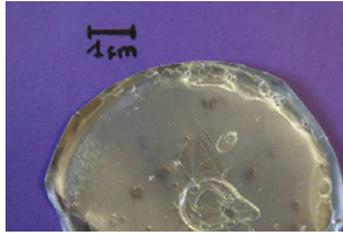


Figure 26 : Film hybride réticulé Syntho-20

Les clichés MET (Figure 27) révèlent une morphologie à deux échelles.

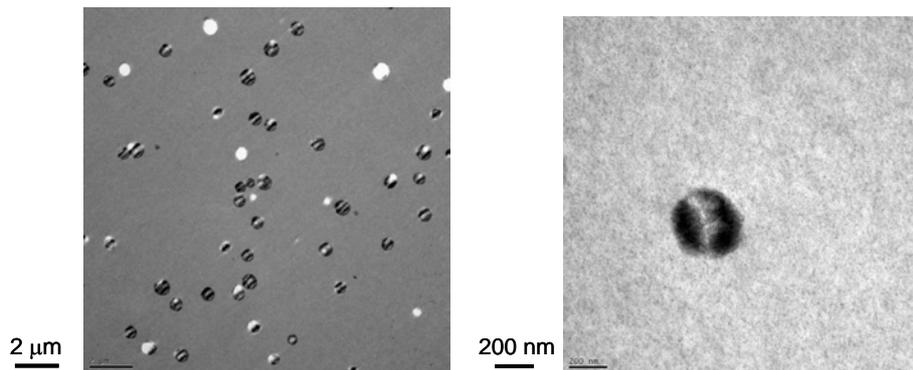


Figure 27 : Clichés MET d'un film hybride réticulé Syntho-20

Des zones denses, sphériques et de diamètre d'environ 300 nm sont observées (en noirs sur les clichés MET caractéristiques d'une densité électronique élevée). Lors de l'étape de microtomie pour l'observation par microscopie, certains domaines sont arrachés de part leur module plus important que celui du continuum et aussi du fait d'une faible adhésion interfaciale. Une analyse EDX a été réalisée à la fois sur les zones sombres et sur le continuum de moindre contraste (Figure 28).

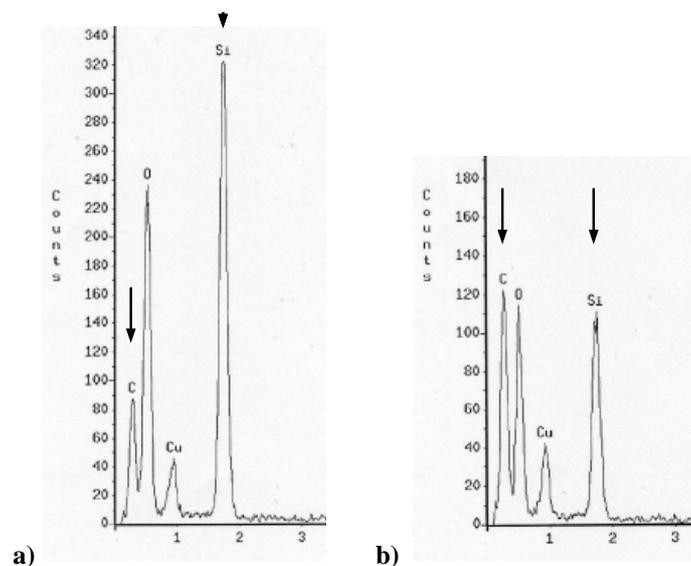


Figure 28 : Analyse EDX (spot de 300 à 400 nm) a) des agrégats de fort contraste, b) du continuum pour un matériau hybride O/I Syntho-20

Le spectre EDX réalisé sur les zones de fort contraste confirme la présence importante du composé silicium par rapport au carbone. Sur le spectre réalisé sur le continuum, le signal caractéristique du silicium ( $K\alpha$ ) diminue et celui du carbone est plus important. La phase continue est alors constituée d'oligoesters et d'espèces inorganiques. Ainsi, il peut être conclu que le phénomène de séparation de phase induit par les réactions d'hydrolyse et condensation en présence d'oligoesters conduit à une séparation de phase avec des phases générées non 'pures', c'est-à-dire contenant à la fois des espèces organiques et inorganiques.

La forme parfaitement sphérique des zones riches en phase inorganique et les problèmes de miscibilité entre l'acétate de butyle et l'eau rencontrés lors de la synthèse laissent penser que l'ajout de dioxane en tant que co-solvant pour améliorer la miscibilité initial du mélange réactionnel n'est pas suffisante pour éviter un phénomène de séparation de phase conduisant à des phases de composition intermédiaire et à une interphase O/I peu étendue.

#### 5.3.1.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

Après calcination (52 h à 300°C), le matériau hybride O/I reste intègre et transparent, ce qui confirme que la phase riche en composés inorganiques est continue, comme cela a pu être démontré par analyse EDX.

Le film hybride contenant 20% massique équivalent silice, obtenu en fin d'étape 2, reste intègre lorsqu'il est immergé soit dans du THF, soit dans du dioxane (7 jours à  $T_{\text{ambiante}}$ ) et met en avant la présence d'un continuum inorganique dans lequel est piégé l'oligoester.

Les films hybrides à base d'oligoester SYNTHOESTER<sup>®</sup> obtenus à partir des conditions usuelles présente une trop grande fragilité pour être caractérisés par DMA. De ce fait, les films ont été analysés seulement par calorimétrie DSC (Figure 29) afin de déterminer et comparer les valeurs de température de transition vitreuse  $T_g$  en relation avec la morphologie obtenue en présence de 20% massique de la phase inorganique (éq.  $\text{SiO}_2$ ) synthétisé *in-situ* en présence de l'oligoester.

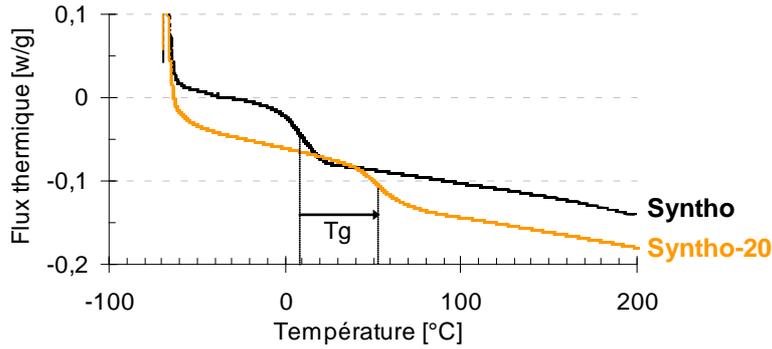


Figure 29 : Influence de la teneur en composés inorganiques, (↔) 0 ou (↔) 20% équivalent  $\text{SiO}_2$ , au sein de l'oligoester Synthoester<sup>®</sup> sur la  $T_g$  (DSC - 10 K/min)

La valeur de la température de transition vitreuse est augmentée de  $40^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}$  à  $50^\circ\text{C}$ ) entre l'oligoester Synthoester<sup>®</sup> et le film hybride Syntho-20 et signifie que le mouvement des macromolécules est considérablement réduit par la présence du continuum inorganique et par la possible présence d'interactions hydrogène ou covalentes avec la phase inorganique.

### 5.3.1.3. Bilan

Une morphologie hybride constituée de domaines très riches en composés inorganiques de taille bien définie ( $\sim 300$  nm) peut être obtenue en considérant des oligoesters fonctionnalisés hydroxyle de faible masse molaire (2 500 g/mol) dans des conditions de synthèse similaires à celles utilisées pour l'élaboration du système hybride de référence à base de polyester hyperramifié. Cette morphologie conduit à une augmentation importante de la transition vitreuse de l'oligoester dans le matériau hybride et traduit la présence d'interactions O/I fortes.

## 5.3.2. Système hybride à base d'oligoester ramifié

### 5.3.2.1. Morphologie observée par les méthodes directes

A l'issue de l'étape 2, le matériau hybride O/I à base d'oligoesters ramifiés issus des dérivés tanniques et de 20% massique équivalent silice est fragile et génère la fracture des films en plus petits morceaux quel que soit le substrat (anti-adhésif ou aluminium) (Figure 30).

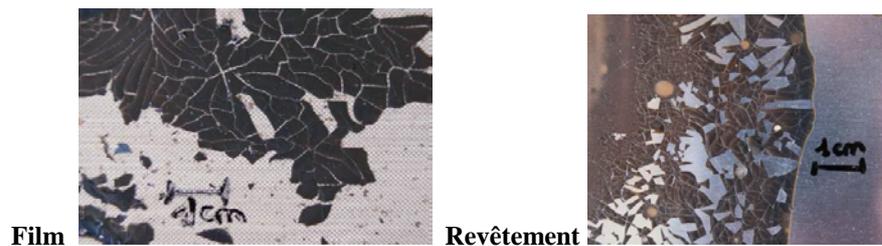


Figure 30 : Films (substrat anti-adhésif) ou revêtements (substrat aluminium) hybrides O/I à base de dérivés tanniques et 20% massique équivalent silice en fin d'étape 2 de post-condensation

Cette grande fragilité est très certainement apportée par la présence de nombreux groupements aromatiques. Le revêtement est opaque. De ce fait, nous n'avons pas effectué d'analyse microscopiques par MET.

### 5.3.2.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

Après calcination de la phase organique (52 h à 300°C), les films restent cohésifs et opaques (Figure 31) ce qui suppose une séparation de phase à une échelle supérieure à 400 nm.



Figure 31 : Photographie du film hybride Tannin-20 après calcination de l'oligoester (52 h à 300°C)

Lors de l'extraction de la phase organique contenue dans le matériau hybride, l'oligoester se dissout instantanément dans le THF. Le résidu récupéré est une poudre blanche constituée majoritairement de la phase inorganique. Ce résidu a été analysé par ATG (Figure 32).

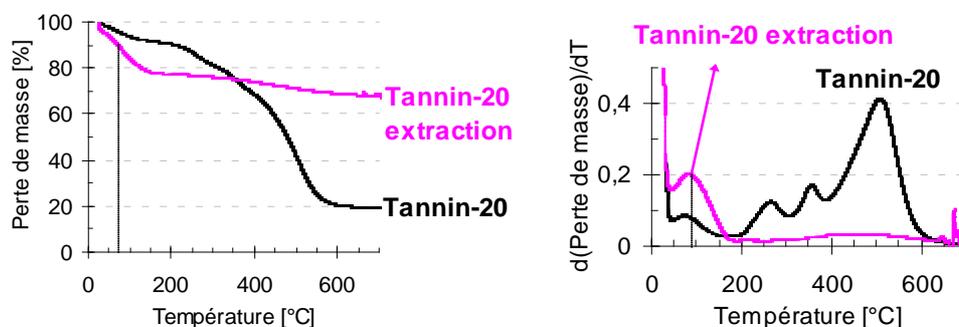


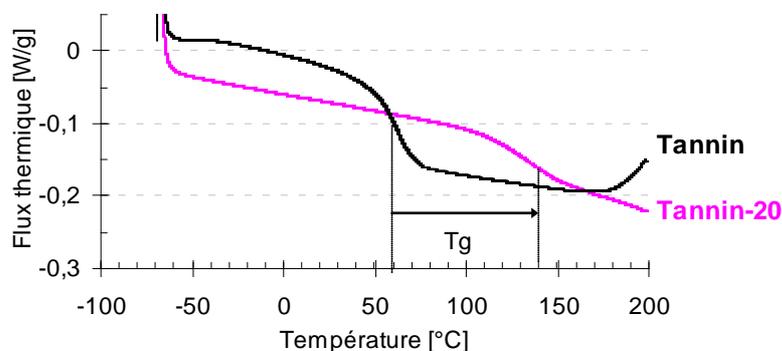
Figure 32 : Thermogramme ATG (→) avant et (↔) après extraction des oligoesters aromatiques ramifiés (tannin) contenus dans le film hybride Tannin-20

La dégradation après 200°C, caractéristique des oligoesters issus des dérivés tanniques, n'est pas observée sur le résidu après extraction et confirme leur totale dissolution dans le solvant d'extraction THF. Notons que la perte de masse observée vers 80°C correspond à l'évaporation de THF résiduel.

Le matériau hybride à base d'oligoesters aromatiques de faible masse molaire conduit à la formation d'un continuum organique au sein duquel se trouve des nanocharges de silice et dont les phases O/I ne semblent pas liées par des couplages covalents ni de fortes interactions

hydrogène. De plus, la condensation de la phase inorganique ne semble pas suffisante pour conduire à l'inversion de phase observée lors de la calcination. Il faut noter également que le solvant utilisé durant l'élaboration du matériau hybride (EtOH) est dans ce cas polaire et protique. Il peut donc interagir avec les espèces intermédiaires formées durant les réactions d'hydrolyse/condensation accélérant ainsi les cinétiques de ces deux réactions. Cette différence peut également expliquer les différences de morphologie par rapport aux autres matériaux hybrides élaborés à partir du dioxane, solvant apolaire et aprotique.

Une analyse par DSC (Figure 33) montre une augmentation très importante de la température de transition vitreuse de l'oligoester ( $T_g$  : 60 à 140°C), ainsi qu'un élargissement, lorsque le système hybride O/I contient 20% massique équivalent silice.



**Figure 33 : Influence de la teneur en composés inorganiques, (↔) 0 ou (↔) 20% massique équivalent silice, sur des films à base d'oligoester issus des dérivées tanniques sur la  $T_g$  (DSC - 10 K/min - 2<sup>ème</sup> montée en température)**

## 6. INFLUENCE DU PROCÉDE D'ÉLABORATION

Afin d'évaluer l'impact du procédé d'élaboration sur les propriétés des matériaux hybrides O/I, un matériau de type 'nanocomposite' a été étudié, matériau élaboré par addition de particules de silice préformée au polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup>. Les nanoparticules de silice pyrogénée ('fumed silica') utilisées sont commercialisées sous le nom de HDK<sup>®</sup> H20 (WACKER).<sup>26</sup> Elles sont partiellement modifiées en surface par des fonctions diméthylesiloxy, de façon à lui conférer un léger caractère hydrophobe, susceptible de favoriser l'obtention d'une dispersion homogène. La fraction massique en silice préformée est limitée à 10% (en masse) compte tenu de l'augmentation considérable de la viscosité de la suspension nanocharges/polyester. La silice pyrogénée est ainsi additionnée au polyester hyperramifié H40 préalablement dissous dans du dioxane sous agitation (disperseur Rayneri) pendant 1 h à 90°C. La dispersion est alors déposée sous forme de film pour subir l'étape 2 de

traitement thermique. Cette étape correspond à la post-réticulation dans les systèmes hybrides O/I avec génération *in-situ* de domaines riches en inorganiques. Ici, la phase inorganique est préformée et le cycle thermique appliqué doit permettre la comparaison avec la série précédente de matériaux hybrides (sol-gel) H40-10 et H20-10.

## 6.1. Morphologie observée par les méthodes directes

L'utilisation de silice pyrogénée conduit à un film transparent (Figure 34) ce qui suppose que les nanocharges de silice sont bien dispersées. Un agrégat de silice (élément non dissociable) a une dimension d'environ 200 nm.<sup>26</sup> Notre procédé de dispersion est donc efficace.

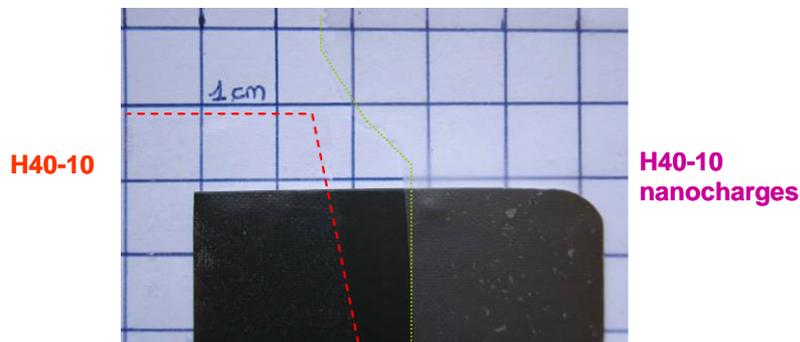


Figure 34 : Films hybrides contenant 10% massique équivalent silice et élaborés *in-situ* par voie sol-gel (H40-10) ou par l'addition de nanocharges préformées (H40-10 nanocharges)

Une observation par MEB (Figure 35) a été effectuée pour pallier les problèmes de découpe par microtomie de l'échantillon rencontrés par MET.

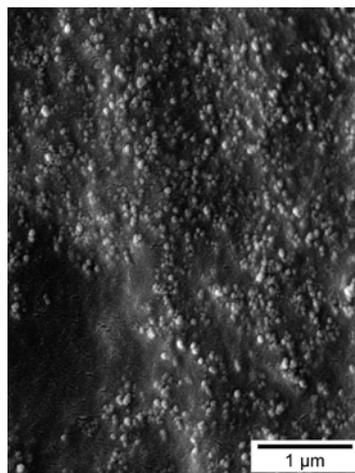


Figure 35 : Cliché MEB du film hybride H40-10 nanocharges (silice pyrogénée HDK® H20)

Des agrégats de silice (en blanc sur le cliché MEB) sont répartis de manière homogène au sein du polyester et à l'échelle nanométrique.

## 6.2. Morphologie observée par les méthodes indirectes

Après la calcination (52 h à 300°C) du polyester hyperramifié (Figure 36) il reste un réseau inorganique transparent formé de particules de silice.



Figure 36 : Film hybride H40-10 nanochargés après calcination du polyester (52 h à 300°C)

Cette observation signifie qu'un continuum inorganique est formé lors de la calcination *via* la percolation des agrégats de silice par les réactions de post-condensation entre les fonctions silanol à 300°C.

En présence de THF, le film hybride se dissout et va dans le sens des observations par MET indiquant la présence de particules de silice dispersées au sein d'un continuum organique sans de faible couplages covalents entre les phases de silice et de polyester.

L'analyse calorimétrique par DSC (Figure 37) montre que l'addition de nanocharges préformées de silice au polyester H40 augmente la Tg, 10°C, alors que cette augmentation était de 30°C pour le matériau hybride issu de la synthèse *in-situ* par voie sol-gel de silice au sein du polyester.

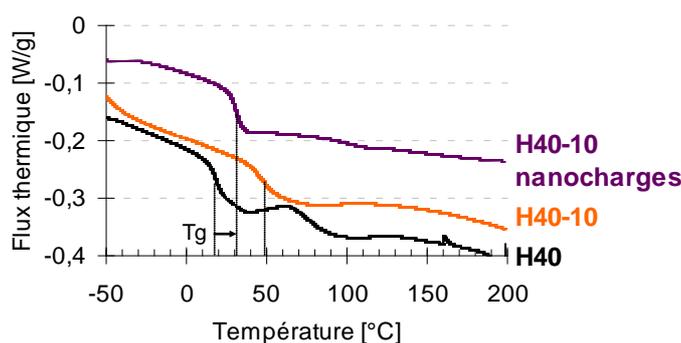


Figure 37 : Influence du procédé d'élaboration des films hybrides contenant 10% de silice, (↔) *in-situ* par voie sol-gel ou (↔) *via* addition de nanocharges préformées et (↔) comparé à un film de polyester H40 sur la Tg (DSC – 10 K/min)

La variation de la capacité calorifique au passage de la Tg est prononcée comme dans le cas du polyester H40. Cette transition rapide laisse penser à l'existence (i) d'un continuum organique dans lequel est dispersée la silice pyrogénée, (ii) des interactions interfaciales

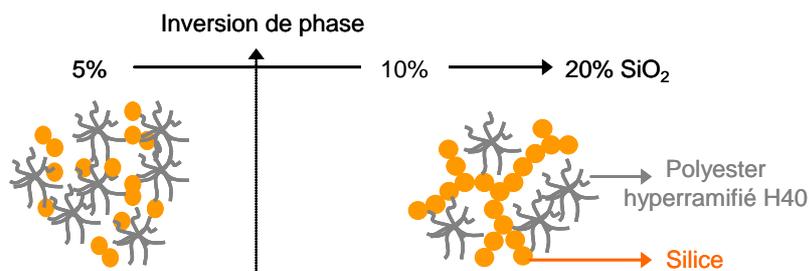
existantes (décalage de Tg) mais moins importante par rapport à celles existantes dans le système H40-10 élaboré par voie sol-gel. La mobilité des macromolécules au sein du continuum organique est plus importante que celle des chaînes au sein d'un continuum inorganique, comme observée pour les films hybrides élaborés par voie sol-gel. Le procédé d'élaboration des matériaux hybrides, à partir des réactions d'hydrolyse/condensation de précurseurs inorganiques ou de l'addition de nanocharges inorganiques préformées, a une influence significative sur la morphologie finale.<sup>16</sup>

## 7. CONCLUSIONS

Le matériau hybride polyester-polysiloxane commercial est caractérisé par la présence d'un réseau inorganique continu, mis en évidence par une valeur de module au plateau dans le domaine caoutchoutique de la phase organique polyester élevée (proche de  $10^8$  Pa). La structuration des phases O/I s'opère à l'échelle nanométrique avec la génération d'interfaces O/I diffuses où les phases interagissent fortement *via* des interactions hydrogène et des couplages covalents du type -SiOC-. Ces interactions, en conjonction avec la présence de cycles aromatiques apportés à la fois par le polyester et le polysiloxane, permettent d'atteindre une valeur de transition mécanique élevée (supérieure à 150°C) et sont favorisées lors de l'augmentation de la température ou du temps de post-condensation.

Le développement de nouveaux matériaux hybrides par la synthèse d'une phase inorganique *in-situ* par des réactions d'hydrolyse/condensation du TEOS au sein de polyesters ou oligoesters a pour objectif final d'obtenir des films et revêtements hybrides ayant des propriétés optiques spécifiques comme une très bonne transparence c'est-à-dire une structuration homogène à l'échelle nanométrique. Un matériau hybride O/I H40-20 de référence a été étudié à travers les variations des paramètres liés aux réactions d'hydrolyse/condensation du TEOS. Ces matériaux O/I ont été obtenus en se plaçant en milieu acide (pH 4 à 2), ce qui permet d'hydrolyser rapidement le TEOS en formant des fonctions silanol susceptibles d'interagir avec les fonctions hydroxyle et carbonyle du polyester et ainsi augmenter la miscibilité des espèces organiques et inorganiques. Cette compatibilité O/I permet de limiter la séparation de phase lors des réactions de condensation menant à une structuration O/I à l'échelle nanométrique. La pré-hydrolyse du TEOS avant l'addition au polyester n'a pas d'impact sur la morphologie finale du matériau hybride. En revanche la formation de nombreuses fonctions silanol est favorisée en utilisant un rapport stœchiométrique  $H_2O/TEOS$  de 4, plutôt que sous-stœchiométrique ( $R = 1$ ). Ce dernier conduit à des domaines O/I de plus grande taille. Enfin, le temps d'hydrolyse/condensation lors de la première étape ne doit pas dépasser 6 h afin d'éviter la formation d'oligomères polysiloxane de très grande masse et très ramifiés voire réticulés. Un compromis doit alors être trouvé pour optimiser la séparation de phase afin de conserver la transparence optique des revêtements.

La variation de la teneur en composés inorganiques (5 à 20% massique éq. SiO<sub>2</sub>) est d'un grand intérêt pour moduler la morphologie finale des hybrides à base de polyester hyperramifié H40 et de TEOS. En effet, la morphologie passe d'un continuum organique pour un film hybride contenant 5% massique de composés inorganiques (équivalent SiO<sub>2</sub>) à un continuum inorganique au-delà de 10% massique (équivalent SiO<sub>2</sub>), dont la densité augmente avec la teneur en composés inorganiques (Figure 38).



**Figure 38 : Morphologies des hybrides à base de polyester hyperramifié H40 en fonction de la teneur en composés inorganiques (éq. SiO<sub>2</sub>)**

La présence d'un réseau inorganique confine considérablement le polyester hyperramifié ainsi que l'existence de couplages covalents du type  $-SiOC-$  et d'interactions hydrogène à l'interface O/I se traduisent par l'augmentation des valeurs de température de transition mécanique  $T_{\alpha}$  et du module  $E'$  au plateau dans le domaine caoutchoutique de la phase organique. Ce dernier atteint des valeurs élevées (de l'ordre de 600 MPa) caractéristiques de la réponse d'un matériau au comportement de solide à l'état vitreux. En effet le continuum riche en composés inorganiques gouverne le comportement mécanique.

Le système contenant une faible teneur en composés inorganiques (5% massique éq. SiO<sub>2</sub>) est formé de pré-condensats inorganiques, pré-disposés autour des macromolécules de polyester hyperramifié du fait de leur microstructure particulière (sphérique et fortement ramifiée), qui peuvent percoler lors d'une post-condensation pour former un continuum inorganique. Cela signifie que ces pré-condensats ont encore suffisamment de fonctions réactives silanol en fin d'étape 2 pour pousser l'état de condensation du matériau hybride.

L'utilisation de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H20 de plus faible masse molaire (1 750 vs 7323 g/mol), mais possédant un rapport  $-OH/\overline{M}_n$  proche de celui du Boltorn<sup>®</sup> H40 ( $11,8 \times 10^{-3} -OH/g$ ) génère une inversion de phase pour de plus faibles teneurs en composés inorganiques ( $< 5\%$  massique éq. SiO<sub>2</sub>) par rapport aux matériaux hybrides O/I à base de polyester H40 ( $< 10\%$  massique éq. SiO<sub>2</sub>). En effet, un réseau inorganique est observé pour

les films contenant 5% de silice. L'utilisation de plus faibles masses molaires (1 750 g/mol) semble favoriser la formation d'un continuum inorganique à l'échelle nanométrique en supposant que le nombre d'interface O/I forte est augmenté. Ce phénomène est notamment mis en évidence par l'augmentation du module au plateau E' et par l'augmentation importante de la température de transition mécanique  $T\alpha$  (23 à 110°C).

L'utilisation d'un oligoester aliphatique (Synthoester<sup>®</sup>) possédant de nombreuses fonctions hydroxyle et une faible masse molaire (2 500 g/mol) conduit à une morphologie bimodale. Il existe à la fois des particules inorganiques sphériques (300 nm), probablement dû à un problème de miscibilité entre les constituants en début de synthèse et à la fois une structuration à plus petite échelle dans la matrice faite d'un continuum inorganique, comme observé pour les systèmes O/I à base de polyesters hyperramifiés.

L'utilisation d'oligoesters aromatiques ramifiés de très faible masse molaire (440 g/mol) bien qu'ils soient fortement hydroxylés, ne permet pas l'obtention d'un continuum inorganique. Par ailleurs, les nombreux groupements aromatiques apportés par les dérivés tanniques conduisent à un matériau hybride fragile et rend plus difficile l'élaboration d'un film ou d'un revêtement homogène sans défauts.

L'addition de 10% de particules préformées de silice pyrogénée au polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40, conduit à une nanostructuration homogène constituée d'agrégats de silice non percolant. Le procédé par voie sol-gel offre l'avantage de permettre l'élaboration des matériaux hybrides O/I possédant une structuration O/I à très petite échelle, de l'ordre du nanomètre.

## 8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Spirkova, M.; Brus, J.; Hlavata, D.; Kamisova, H.; Matejka, L.; Strachota, A., Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic epoxyde-based films and coatings prepared by the sol-gel process *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 937-950.
2. Tian, D.; Blacher, S.; Jérôme, R., Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials: 4. Effect of acid content and water content on the incorporation of aliphatic polyesters into silica by sol-gel process. *Polymer* **1999**, 40, 951-957.
3. Hajji, P.; David, L.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Vigier, G., Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer-Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1999**, 37, 3172-3187.
4. Schaefer, D. W.; Justice, R. S., How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules* **2007**, 40, (24), 8501-8517.
5. Frings, S. Organic-inorganic hybrid coatings based on polyester resins and *in-situ* formed silica. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1999.
6. Zhao, Y.; Zou, J.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and characterization of mesoporous silica spheres with bimodal pore structure from silica/hyperbranched polyester nanocomposites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 92, 251-258.
7. Zou, J.; Shi, W.; Hong, X., Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process. *Composites* **2005**, Part A: 36, 631-637.
8. Landry, C. J. T.; Coltrain, B. K.; Wesson, J. A.; Zumbulyadis, N.; Lipper, J. L., In-situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers. Chemical nature of the interaction. *Polymer* **1992**, 33, (7), 1496-1506.
9. Tian, D.; Dubois, P.; Jérôme, R., Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials. I. Syntheses and characterization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry* **1997**, 35, (11), 2295.
10. Glatter, O.; Kratly, O., Small-Angle X-ray Scattering. In Academic Press: London, 1982.
11. Huang, S.-L.; Chin, W.-K.; Yang, W. P., Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA. *Polymer* **2005**, 46, (6), 1865-1877.
12. Wilkes, G. L.; Schaefer, D. W.; Mark, J. E., The synthesis, structure and property behavior of organic-inorganic hybrid network materials prepared by sol-gel process. In *Material research society symposium processings*, Boston, 1990; Vol. 71, pp 15-29.

13. Glaser, R. H.; Wilkes, G. L.; Bronnimann, C. E., Solid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, 113, (1), 73-87.
14. Huang, Z. H.; Qiu, K. Y., The effects of interactions on the properties of acrylic polymers/silica hybrid materials prepared by the in situ sol-gel process. *Polymer* **1997**, 38, (3), 521-526.
15. Sangermano, M.; Amerio, E.; Epicoco, P.; Priola, A.; Rizza, G.; Malucelli, G., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite Coatings by Cationic UV-Curing and the Sol-Gel Process of a Vinyl Ether Based System. *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, 292, 634-640.
16. Amerio, E.; Fabbri, P.; Malucelli, G.; Messori, M.; Sangermano, M.; Taurino, R., Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 129-133.
17. Amerio, E.; Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Rizza, C., Preparation and characterization of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1287-1292.
18. Mammeri, F. Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de film minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel. Thèse CMP, LMP, SGR, Université Paris VI, 2003.
19. Mammeri, F.; Bourhis, E. L.; Rozes, L.; Sanchez, C., Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Material Chemistry* **2005**, 15, 3787-3811.
20. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W., Preparation and characters of hyperbranched polyester-based organic-inorganic hybrid material compared with linear polyester. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16, 55-60.
21. Asif, A.; Shi, W., Synthesis and properties of UV curable waterborne hyperbranched aliphatic polyester. *European Polymer Journal* **2003**, 39, 933-938.
22. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and properties of proton conducting organic-inorganic hybrid membranes based on hyperbranched aliphatic polyester and phosphoric acid. *Journal of Membrane Science* **2004**, 245, 35-40.
23. Hsu, Y. G.; Chiang, I. L.; Lo, J. F., Properties of Hybrid Materials Derived from Hydroxy-Containing Linear Polyester and Silica Through Sol-Gel Process. I. Effect of Thermal Treatment. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 78, (6), 1179-1190.
24. Surivet, F. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques: les cerameres. Thèse IMP@INSA, INSA Lyon, 1992.
25. Huang, H.-H.; Wilkes, G. L.; Carlson, J. G., Structure-property behaviour of hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with multifunctional poly(tetramethylene oxide). *Polymer* **1989**, 30, (11), 2001-2012.
26. Wacker Perfect toner hide a secret :HDK® Pyrogenic Silica. <http://www.wacker.com/cms/en/products-markets/trademarks/hdk/hdk.jsp>

# CHAPITRE 4

---

## **STABILITE THERMIQUE ET MECANIQUE DE SURFACE DES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUE/S/INORGANIQUE**



## SOMMAIRE

<b>1. Introduction .....</b>	<b>171</b>
<b>2. Etude de la stabilité thermique des films hybrides .....</b>	<b>172</b>
2.1. Influence de la teneur en composés inorganiques .....	173
2.1.1. Films hybrides à base de polyesters hyperramifiés .....	173
2.1.2. Films hybrides à base d'oligoesters aliphatiques .....	176
2.1.3. Films hybrides à base d'oligoesters aromatiques et ramifiés .....	177
2.2. Influence de la microstructure de la matrice organique .....	178
2.3. Influence des paramètres liés aux réactions sol-gel .....	181
2.4. Influence du procédé d'élaboration .....	182
2.5. Bilan .....	184
<b>3. Propriétés mécaniques de surface des revêtements hybrides.....</b>	<b>185</b>
3.1. Généralités.....	185
3.1.1. Principe.....	185
3.1.2. Définitions des grandeurs analysées : illustration avec le revêtement polyester/TEOS de référence .....	186
3.1.3. Influence des paramètres du test .....	189
3.1.3.1. Influence de l'épaisseur du revêtement .....	189
3.1.3.2. Influence de l'adhésion du revêtement sur le substrat .....	190
3.1.3.3. Influence du diamètre de l'indenteur .....	191
3.1.3.4. Bilan .....	191
3.2. Comportement à température ambiante .....	192
3.2.1. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique .....	192
3.2.1.1. Comportement de type fragile.....	192
3.2.1.2. Comportement fragile et ductile : état intermédiaire .....	194
3.2.2. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum organique .....	195
3.2.3. Bilan .....	198
3.3. Comportement à 200°C .....	198

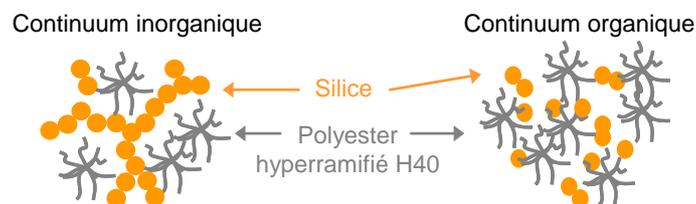
3.3.1. Revêtement hybride polyester/TEOS de référence .....	199
3.3.2. Autres revêtements hybrides élaborés .....	200
3.3.2.1. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique .....	200
3.3.2.2. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum organique .....	203
3.3.3. Bilan .....	204
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>206</b>
<b>5. Références bibliographiques .....</b>	<b>208</b>

## 1. INTRODUCTION

Des morphologies variées telles qu'un continuum organique ou encore un continuum inorganique, peuvent être obtenues suivant le mode d'élaboration des matériaux hybrides et les conditions de synthèse utilisées. Comme il a été expliqué auparavant, la combinaison d'une phase inorganique à une matrice polymère, dans la mesure où la phase inorganique conduit à une dispersion nanométrique et homogène, permet d'élaborer des revêtements fonctionnels, chaque partenaire apportant sa spécificité pour conférer à l'ensemble des caractéristiques inédites.<sup>1,2</sup> Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'étudier le comportement en température des systèmes hybrides ainsi que leurs propriétés de surface avec en particulier la résistance à la rayure, puisque ces propriétés sont requises pour une utilisation en tant que revêtement extérieur d'articles culinaires. La température d'utilisation est estimée à environ 300°C. Le caractère emboutissable des revêtements hybrides O/I est détaillé dans la partie annexe B.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation, en termes de stabilité thermique et résistance à la rayure à différentes températures, des différents matériaux hybrides sous forme de films et de revêtements, dont l'élaboration et la morphologie ont été décrits dans les deux chapitres précédents. D'après la littérature, la teneur en composés inorganiques et la microstructure de la matrice organique influencent le comportement en température du matériau hybride.<sup>3-6</sup>

Une première partie concerne l'influence de certains paramètres comme la teneur en composés inorganiques, la microstructure de la phase organique, les paramètres directement liés aux réactions sol-gel et le procédé d'élaboration (voie sol-gel ou addition de nanocharges préformées). Rappelons que nous avons mis en évidence, dans le chapitre 3, deux catégories principales de matériau hybride distinguées selon leur morphologie (Schéma 1).



**Schéma 1 : Morphologies des matériaux hybrides O/I élaborés**

La première morphologie est constituée d'une phase inorganique continue présentant le comportement d'un verre, et la seconde résulte d'une phase organique continue dont le comportement s'apparente à celui d'un polymère. Les résultats concernant la résistance à la

rayure seront présentés en fonction de la morphologie considérée, ceci afin de mieux appréhender le rôle de la structuration sur les propriétés mécaniques de surface.

## 2. ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DES FILMS HYBRIDES

La stabilité thermique des films hybrides a été analysée par ATG, plus précisément en suivant la perte de masse (*i*) au cours d'une montée en température (10 K/min, de la température ambiante à 700°C) ce qui permet d'atteindre la dégradation maximale des matériaux et (*ii*) au cours d'une isotherme à 300°C permettant d'approcher et de simuler les conditions réelles d'utilisation des revêtements hybrides, à savoir sous flamme en atmosphère oxydante.

La dégradation du polyester a été évaluée à travers la température à laquelle 50% en masse de composé organique est dégradé, température nommée  $T_{50}$  dans la suite du chapitre. Ainsi, pour un échantillon contenant 20% massique équivalent silice (théorique),  $T_{50}$  est la température correspondant à une perte de masse de 40% par rapport à la perte de masse globale du matériau hybride étudié La masse résiduelle observée à 700°C provient des 20% massique de silice.

La résistance à la flamme est quantifiée par la détermination de la masse de résidu après 1 h et 11 h à 300°C. Pour chaque système hybride, la valeur du résidu a été comparée à celle du polyester (Schéma 2).

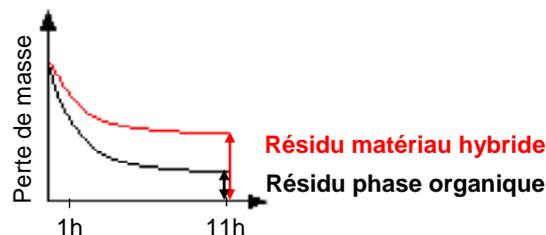


Schéma 2 : Allure des thermogrammes d'ATG issus d'une isotherme à 300°C

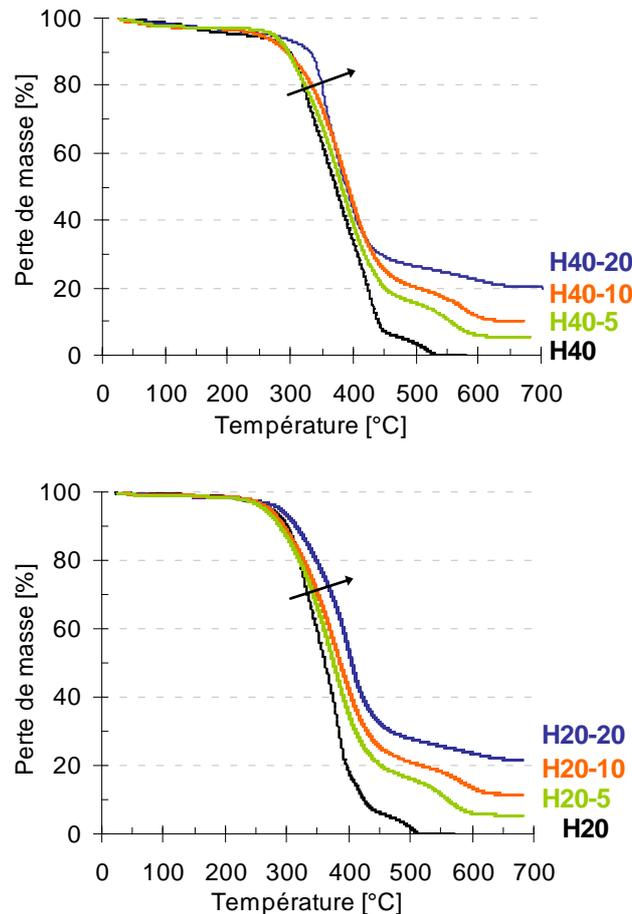
Afin de mieux observer les différences existantes entre les matériaux hybrides O/I et le polymère seul, la valeur du résidu organique après 1 h et 11 h à 300°C est donnée après soustraction de la teneur en silice théorique présente au sein du matériau hybride. Par exemple, pour le film hybride référence H40-20, 20% massique de silice est soustrait à la proportion en masse du matériau hybride après 1 h ou 11 h.

## 2.1. Influence de la teneur en composés inorganiques

### 2.1.1. Films hybrides à base de polyesters hyperramifiés

D'après la littérature, dans un matériau hybride la stabilité thermique de la phase organique est étroitement liée aux interactions chimiques et physico-chimiques développées à l'interface O/I.<sup>4, 7-9</sup> Dans le chapitre précédent, il a été montré que la variation de la teneur en composés inorganiques au sein des polyesters hyperramifiés H40 et H20 conditionne les morphologies finales différentes ce qui illustre le rôle particulier du nombre d'interfaces O/I sur le comportement final.

Les thermogrammes d'ATG des films hybrides à base de polyesters hyperramifiés H40 et H20 et de trois teneurs en silice (5, 10 et 20% massique), comparés aux films de polyester sans phase inorganique, sont reportés sur la Figure 1.



**Figure 1 : Influence de la teneur en composés inorganiques, (↔) 0, (↔) 5, (↔) 10 et (↔) 20% massique équivalent silice, sur la dégradation des polyesters hyperramifiés Boltorn<sup>®</sup> H40 ou H20 contenu dans les films hybrides (air, 10<sup>2</sup>/min)**

Les valeurs de température  $T_{50}$  sont reportées sur la Figure 2 et dans le tableau joint en fonction de la teneur en silice.

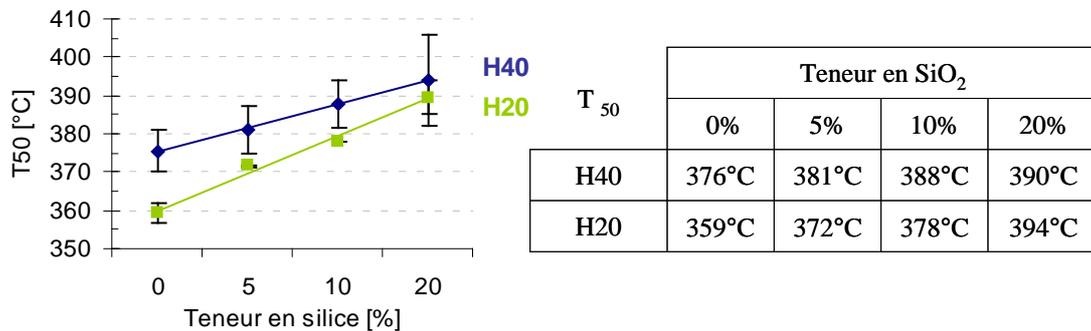


Figure 2 : Influence de la teneur en silice et de la masse molaire ( $\leftrightarrow$  1 750 g/mol (H20),  $\leftrightarrow$  7 323 g/mol (H40)) sur la température pour laquelle 50% de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> est dégradé ( $T_{50}$ )

Les résultats indiquent que la stabilité thermique est légèrement améliorée quand la masse molaire des polyesters Boltorn<sup>®</sup> augmente ( $\overline{M}_w$  de 1 750 à 7 323 g/mol pour le polyester H20 et H40 respectivement). Pour une même teneur en composés inorganiques, l'écart de  $T_{50}$  entre les matériaux hybrides O/I est plus faible (9 à 4°C) que celui observé entre les polyesters H40 et H20 (17°C) (Figure 2). Au vu de cette différence, il apparaît que le paramètre dominant est non pas la masse molaire du polyester (Boltorn<sup>®</sup>) mais la teneur en composés inorganiques et plus précisément la morphologie finale. Notons que tous les matériaux hybrides ont une phase continue inorganique (même le H40-5) qui de surcroît est probablement post-condensée durant la montée en température du test. La présence du continuum inorganique en silice limite la diffusion de l'oxygène et ce phénomène est d'autant plus marqué que la phase inorganique est dense. Ce continuum agit comme une barrière permettant de freiner le départ des composés volatiles issus de la dégradation thermique de la phase organique.<sup>10-12</sup>

La présence d'un continuum inorganique et l'augmentation de sa densité retarde donc la dégradation du polyester contenu dans le film hybride.

La Figure 3 présente la comparaison de la perte de masse des matériaux hybrides à base de polyester hyperramifié H40 et H20 en fonction du temps (isotherme à 300°C) pour différentes teneurs en composés inorganiques.

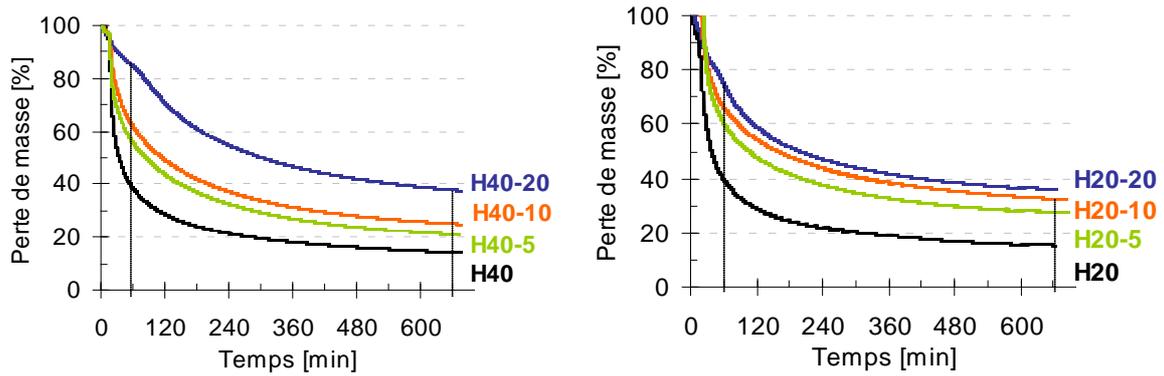


Figure 3 : Influence de la teneur en silice (↔ 0, ↔ 5, ↔ 10 et ↔ 20% sur la stabilité thermique des polyesters hyperramifiés Boltorn® H40 et H20 contenus dans les films hybrides (air, isotherme à 300°C)

Les résidus obtenus après 1 h et 11 h d'isotherme à 300°C sont représentés en fonction de la teneur en silice (Figure 4). Il s'agit des résidus calculés, dans chaque cas, après soustraction de la teneur en silice (théorique) de chaque film hybride.

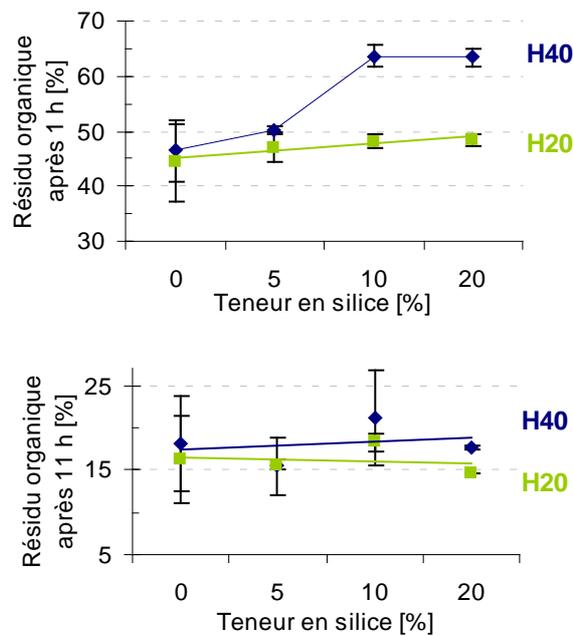


Figure 4 : Influence de la teneur en silice sur le résidu organique après 1 h et 11 h d'isotherme à 300°C (air) sur les revêtements à base de polyesters hyperramifiés Boltorn® (↔ H40 et ↔ H20)

Après 1 h d'isotherme à 300°C, que ce soit pour les matériaux à base de polyester H20 ou de H40, la perte de masse est élevée ( $\geq 36\%$  massique de composés organiques). Pour les films hybrides à base de polyester hyperramifié H20, la valeur du résidu organique varie assez peu (44 à 48% massique) avec la teneur en composés inorganiques. En revanche, concernant les films à base de H40, cette valeur est plus importante lorsque la teneur en composés inorganiques est plus élevée et en particulier pour des teneurs de 5 à 10% massique équivalent silice (résidu organique de 50 à 64% massique). Le chapitre précédent a montré que le

passage de 5 à 10% massique en silice théorique induit une évolution de morphologie qui est plus marqué pour les films hybrides à base de polyester H40. La stabilité thermique des films hybrides O/I (après 1 h à 300°C) dépend étroitement de la teneur en composés inorganiques et par extension est liée à la morphologie O/I finale. En d'autres termes, plus la morphologie tend vers un continuum inorganique dense, plus la cinétique de dégradation du polyester est lente pour des raisons similaires à celles expliquées précédemment.

Après 11 h d'isotherme à 300°C, les résidus organiques sont relativement faibles (~ 15% et 18% massique pour les films hybrides à base de H20 et H40 respectivement). Ces valeurs correspondent aux résidus observés sur les films de polyester hyperramifié H20 et H40 sans phase inorganique. Quelque soit la morphologie et la teneur en silice, l'exposition d'un film hybride à base de polyester hyperramifié à haute température (300°C) pendant une longue durée (11 h) conduit à la dégradation maximale du polyester.

### 2.1.2. Films hybrides à base d'oligoesters aliphatiques

La Figure 5 présente le thermogramme d'un matériau hybride à base d'oligoester aliphatique (SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215HS) contenant 20% massique équivalent silice, comparé à celui de l'oligoester sans phase inorganique.

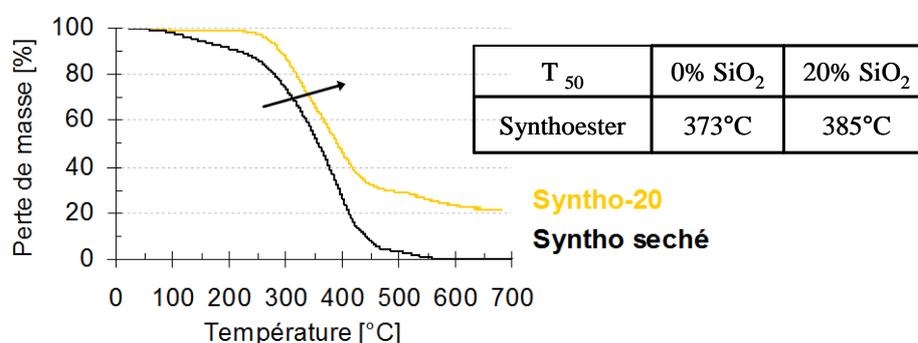


Figure 5 : Influence de la teneur en silice (↔ 0%, ↔ 20% massique du film hybride sur la dégradation de l'oligoester aliphatique SYNTHOESTER<sup>®</sup> (10°/min, air)

La présence d'un continuum inorganique au sein du matériau hybride, avec toutefois des hétérogénéités, améliore la stabilité thermique ce qui se traduit par une augmentation modérée de T<sub>50</sub> (373°C à 385 °C pour le film hybride Syntho-20).

La Figure 6 représente la perte de masse du revêtement hybride comparée à celle du film à base d'oligoester aliphatique (sans phase inorganique) et après 1 h et 11 h à 300°C.

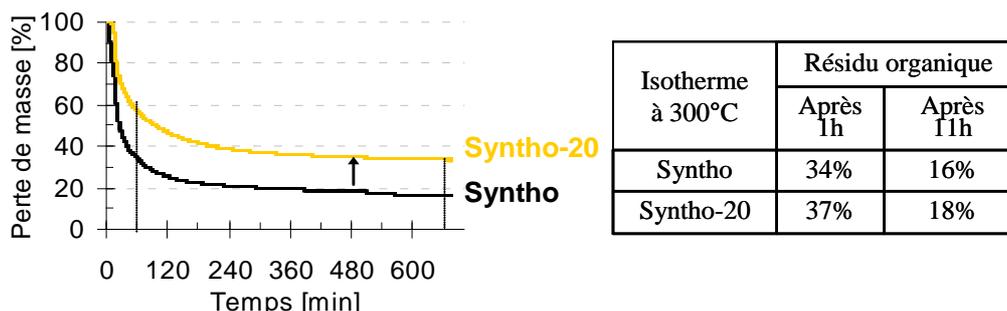


Figure 6 : Influence de la teneur en silice (→ 0%, (→) 20% massique du film hybride à base d'oligoester aliphatique SYNTHOESTER® sur la stabilité thermique (air, isotherme à 300°C)

Les teneurs en résidu organique du film hybride Syntho-20 par rapport à ceux de l'oligoester (après 1 h et 11 h à 300°C) sont semblables (2-3% de différence). Le comportement thermique lors de l'isotherme à 300°C est assez similaire à celui observé pour le film hybride H20-20. La morphologie bimodale du type continuum inorganique constituée de phases inorganiques sphériques plus concentrées observée pour les systèmes hybrides O/I à base de Synthoester® (chapitre 3), n'améliore pas la stabilité thermique.

### 2.1.3. Films hybrides à base d'oligoesters aromatiques et ramifiés

Comme expliqué dans le chapitre 3, la présence de 20% massique équivalent silice résultant des réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS au sein de l'oligoester d'acide tannique conduit à un continuum organique. En revanche, il est possible d'atteindre l'inversion de phase pour obtenir un continuum inorganique après post-condensation pendant la calcination de l'oligoester. A l'origine, cet oligoester a été utilisé du fait de la présence d'espèces aromatiques, connues pour apporter une meilleure résistance thermique.

La Figure 7 présente le thermogramme d'un matériau hybride à base de cet oligoester contenant 20% de silice, comparé à celui de l'oligoester sans phase inorganique.

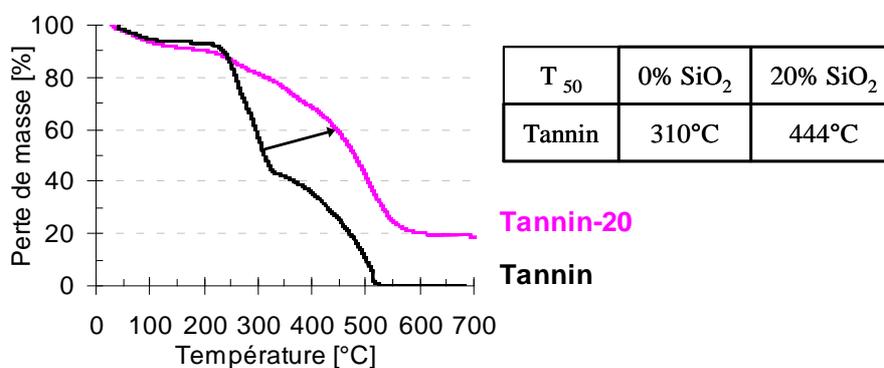


Figure 7 : Influence de l'addition de (→) 0%, ou (→) 20% massique de silice sur la dégradation de l'oligoester à base d'oligoester aromatiques et ramifiés dérivés de l'acide tannique (10°/min, air)

Au vu des résultats, la présence de la phase inorganique a une grande influence sur la stabilité thermique du matériau puisque la température  $T_{50}$  est de 310°C et 444°C pour l'oligoester et le film hybride respectivement. La perte de masse est également plus progressive. Cette amélioration de la stabilité thermique est surprenante du fait de la morphologie de type continuum organique de l'hybride. Cependant, lors de l'analyse thermogravimétrique, une post-réticulation par réaction de condensation entre les composés inorganiques voire entre l'oligoester (fonctions hydroxyle) et la phase inorganique (fonctions silanol du TEOS hydrolysé) est susceptible de se produire conduisant à une évolution de la morphologie vers un continuum plutôt inorganique.

Cette amélioration de la tenue en température est également observée lors de l'isotherme à 300°C (Figure 8) avec l'augmentation du résidu organique résultant du film hybride Tannin-20 par rapport à l'oligoester sans composés inorganiques (7% et 9% après 1 h et 11 h respectivement).

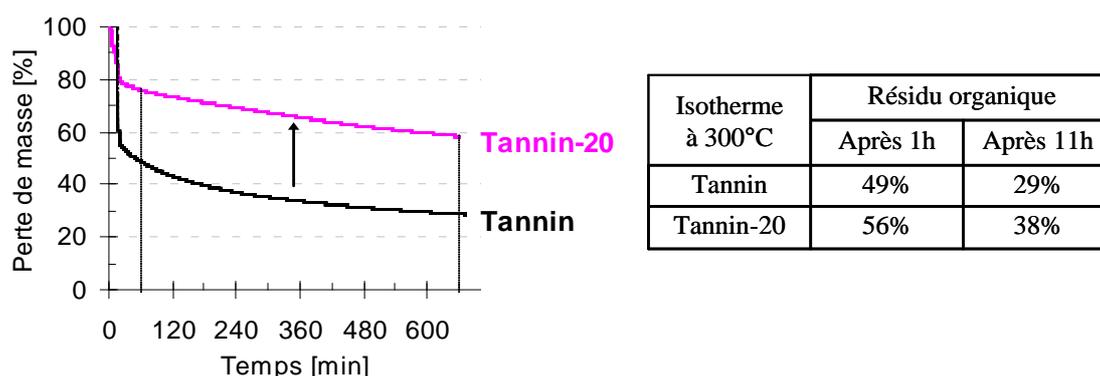


Figure 8 : Influence de la teneur en silice (→ 0%, ou ← 20% massique sur la dégradation de l'oligoester aromatique et ramifié (air, isotherme à 300°C)

Même si le comportement en température observé reste mal compris, l'addition de composés inorganiques par voie sol-gel améliore considérablement la stabilité thermique du matériau hybride à base de cet oligoester aromatique ramifié issu de dérivés tanniques.

## 2.2. Influence de la microstructure de la matrice organique

La tenue en température des films hybrides contenant 20% massique équivalent silice, à base des polyesters hyperramifiés (H20 et H40), d'oligoesters aliphatiques (SYNTHOESTER®) et aromatiques ramifiés (dérivées tanniques) est présentée dans ce paragraphe dans le but de mettre en exergue le rôle de la microstructure de la composante organique. Afin de mieux comprendre le rôle de cette dernière, le comportement en température des différentes matrices sans composés inorganiques a d'abord été comparé

(Figure 9 et 10). Cette analyse n'a pas été effectuée sur le polyester contenu dans le polyester-polysiloxane (SILIKOFTAL<sup>®</sup>) de fait qu'il soit commercialisé sous forme d'hybride.

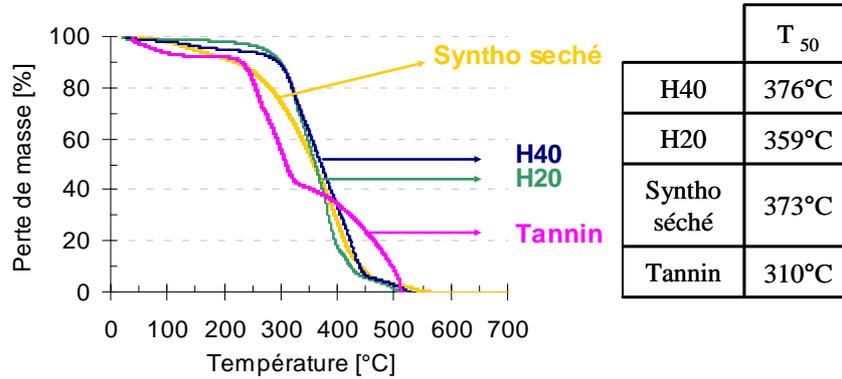


Figure 9 : Influence de la microstructure des polyesters hyperramifiés (↔ H20 ou ↔ H40, ↔ oligoester aliphatique, ↔ oligoester aromatique ramifié sur leur stabilité thermique (10°/min, air)

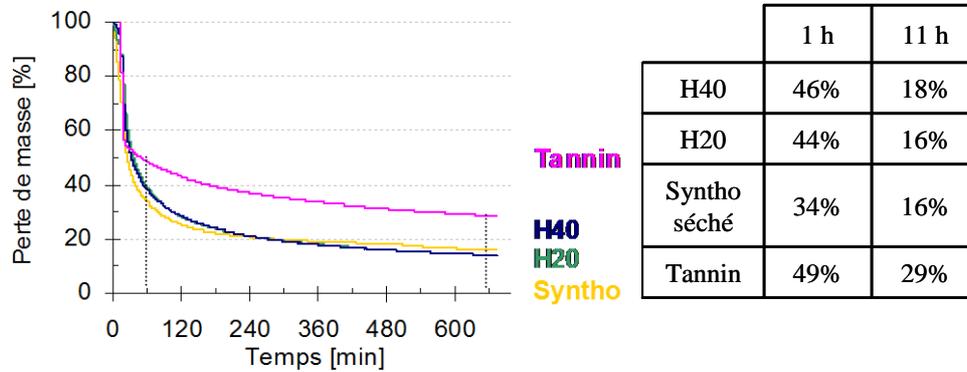


Figure 10 : Influence de la microstructure des polyesters hyperramifiés (↔ H20 ou ↔ H40, ↔ oligoester aliphatique, ↔ oligoester aromatique ramifié sur leur stabilité thermique (air, isotherme à 300°C)

Les tenues thermiques de la composante organique au sein des films hybrides O/I synthétisés à partir du TEOS et celle du film à base de polyester-polysiloxane (SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL) sont représentées sur la Figure 11 et la Figure 12, ceci malgré la nature différente de la phase inorganique (espèces de type Q<sub>3</sub> et contenant des groupements phényle).

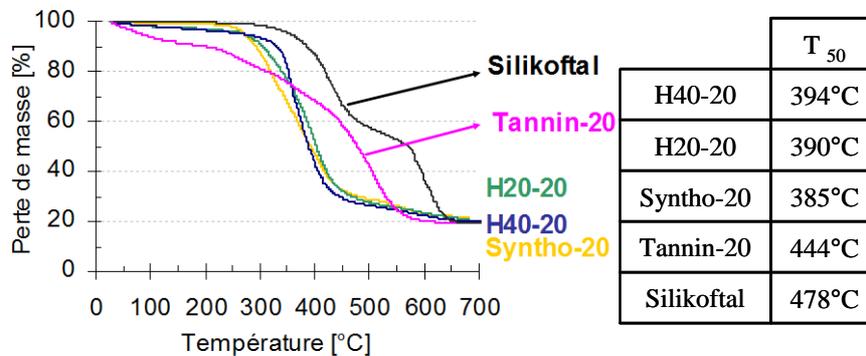
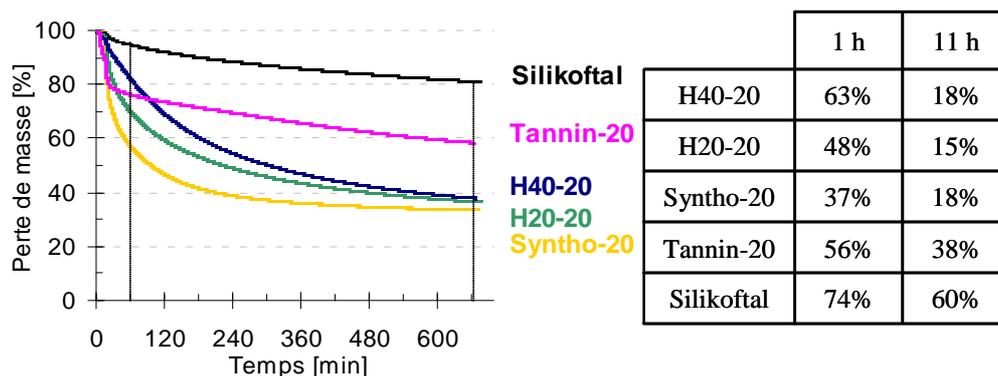


Figure 11 : Influence de la microstructure des polyesters hyperramifiés (↔ H20 ou ↔ H40, ↔ de l'oligoester aliphatique, ↔ de l'oligoester aromatique ramifié et ↔ du polyester aromatique contenu dans la Silikoftal<sup>®</sup> sur leur dégradation au sein des films hybrides contenant 20% massique de silice (air, 10°/min)



**Figure 12 : Influence de la microstructure des polyesters hyperramifiés (↔ H20 ou ↔ H40, ↔ de l'oligoester aliphatique, ↔ de l'oligoester aromatique ramifié et ↔ du polyester aromatique contenu dans la Silikoftal® sur leur stabilité thermique au sein des films hybrides contenant 20% massique équivalent silice (air, isotherme à 300°C)**

L'ensemble des thermogrammes d'ATG permet de dégager deux catégories de comportement en fonction de la nature aliphatique ou aromatique de la matrice organique.

La première catégorie concerne le comportement thermique de l'oligoester aliphatique SYNTHOESTER® ( $\overline{M}_w = 2\,600$  g/mol) et celui des polyesters hyperramifiés H20 et H40 ( $\overline{M}_w = 1\,750$  à  $7\,323$  g/mol) qui sont relativement semblables avec ou sans la présence de composés inorganiques malgré un léger décalage des températures de dégradation ( $T_{50}$  :  $385^\circ\text{C}$ ,  $390^\circ\text{C}$  et  $395^\circ\text{C}$  ; ou  $373^\circ\text{C}$ ,  $359^\circ\text{C}$  et  $376^\circ\text{C}$  sur les hybrides respectivement) (Figure 9 et Figure 11). L'isotherme à  $300^\circ\text{C}$  révèle des différences au niveau de la dégradation caractéristique des différents polyesters uniquement durant les deux premières heures. Après 1 h d'isotherme la valeur de résidu organique est différente (34%, 44% et 46% ; ou 37%, 48% et 63% sur les hybrides respectivement), tandis qu'après 11 h le résidu organique tend vers 18% massique quelque soit la microstructure du polymère (Figure 10 et Figure 12).

La deuxième catégorie regroupe les films composés d'une matrice organique possédant des cycles aromatiques, c'est-à-dire les films à base des dérivés d'acide tannique ou de polyester-polysiloxane Silikoftal®. Ces derniers améliorent considérablement la stabilité thermique du matériau hybride ce qui se traduit par des températures  $T_{50}$  élevées ( $444^\circ\text{C}$  et  $478^\circ\text{C}$  pour l'oligoester ramifié hybride et le polyester-polysiloxane respectivement) (Figure 11) ainsi qu'un résidu organique élevé après 11 h d'isotherme à  $300^\circ\text{C}$  (38% et 60% massique respectivement) (Figure 12). Pour le polyester-polysiloxane, notons que la haute stabilité peut également provenir d'une part de la nature de la phase inorganique qui contient également des groupements aromatiques et d'autre part des couplages covalents entre les phases organiques et inorganiques. Pour l'oligoester aromatique (tannin), deux étapes de dégradations de

l'oligoester sont observées (Figure 9) dont la première survient avant 300°C conduisant à la dégradation de 60% massique du composé organique. Cette première dégradation peut expliquer la perte de masse brutale (~ 50%) lors de la première demi-heure de l'isotherme appliquée, qui se stabilise ensuite (Figure 10).

La présence de groupements aromatiques au sein du matériau hybride améliore considérablement la stabilité thermique malgré des morphologies différentes (continuum organique ou inorganique). En plus de la morphologie finale, la nature chimique de la phase organique et inorganique a donc son importance sur les propriétés thermiques des matériaux hybrides O/I. En revanche, les composés à base de cycles aromatiques jaunissent lorsqu'ils sont soumis à haute température ce qui peut être un facteur limitant pour l'élaboration des revêtements visés.

### 2.3. Influence des paramètres liés aux réactions sol-gel

Lorsque l'eau est ajoutée en quantité sous-stœchiométrique ( $R = 1$ ) lors de la première étape d'hydrolyse/condensation, la morphologie du matériau hybride (chapitre 3) est constituée d'un continuum organique. Cependant, la phase inorganique peut post-condenser au-delà de 100°C pour se rapprocher d'une morphologie de type continuum inorganique proche de celle obtenue lorsque le rapport molaire  $R$  est égal à 4.

La dégradation thermique des polyesters hyperramifiés des hybrides O/I a été comparée à celle du polyester H20 (sans composante inorganique) (Figure 13).

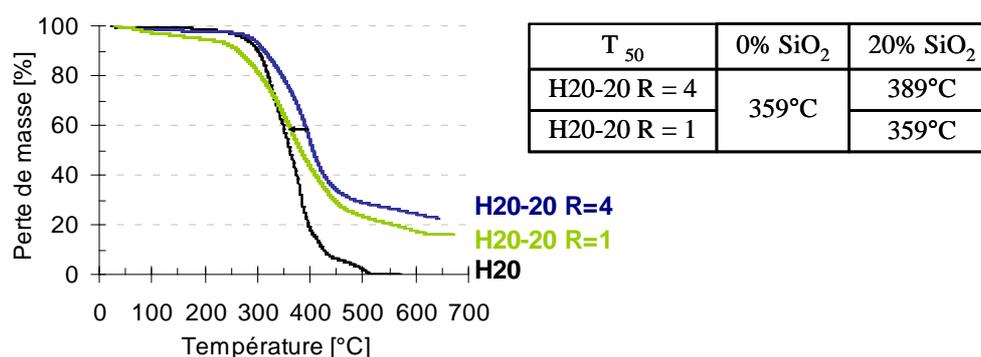


Figure 13 : Influence du rapport H<sub>2</sub>O/TEOS lors de l'élaboration de films hybrides ( $\leftrightarrow$   $R = 1$  et  $\leftrightarrow$   $R = 4$ ) sur la dégradation du polyester hyperramifié H20 comparée à celle du ( $\leftrightarrow$ ) polyester H20 (10°/min, air)

Entre 100°C et 250°C, une première perte de masse (~ 8%) est observée pour le film hybride H20-20 synthétisé selon un rapport  $R = 1$ . La température  $T_{50}$  est égale à celle du polyester hyperramifié H20 (~ 359°C) et inférieure à celle du film hybride H20-20  $R = 4$  (389°C).

Lorsque la morphologie du film hybride est constituée d'un continuum organique, la dégradation thermique de ce dernier est proche de celle d'un film de polyester précurseur. Elle semble même débiter à plus faible température. Lorsqu'un continuum inorganique est formé (lorsque  $R = 4$ ), la stabilité thermique s'en retrouve améliorée.

La Figure 14 présente le comportement thermique pendant l'isotherme à 300°C

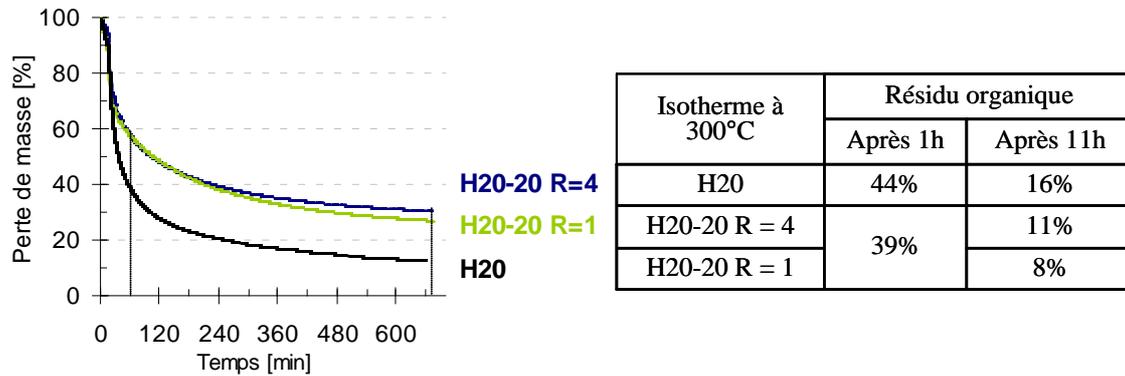


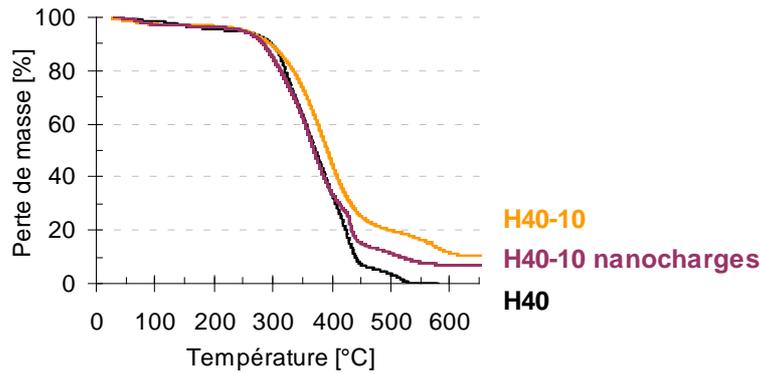
Figure 14 : Influence du rapport H<sub>2</sub>O/TEOS ( $\leftrightarrow R = 1$  et  $\leftrightarrow R = 4$ ) sur stabilité thermique des hybrides comparée à celle du ( $\leftrightarrow$ ) polyester Boltorn<sup>®</sup> H20 (air, isotherme à 300°C)

Concernant les matériaux hybrides, les pertes de masse et les valeurs des résidus organiques observées sont similaires quelque soit le rapport molaire H<sub>2</sub>O/TEOS ( $R = 1$  ou  $4$ ) ce qui s'explique par la post-condensation de la composante inorganique du fait de la température élevée de l'isotherme conduisant un continuum inorganique semblable à celui du film H20-20  $R = 4$ .

La comparaison des matériaux H20-20  $R=4$  et H20-20  $R=1$ , ayant des morphologies différentes, confirme que le présence du continuum inorganique retarde la dégradation du polyester contenu dans les films hybrides

## 2.4. Influence du procédé d'élaboration

La stabilité thermique des films hybrides issus de l'addition de particules de silice préformée, du type silice pyrogénée (HDK<sup>®</sup> H20), au sein du polymère H40 a été comparée à celle des films synthétisés par voie sol-gel à partir des réactions d'hydrolyse/condensation du TEOS (Figure 15).

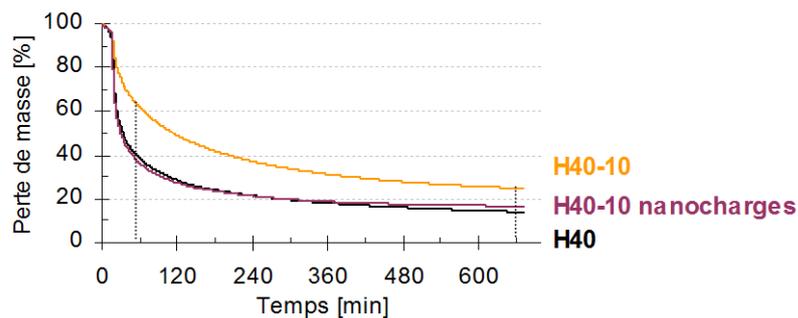


T <sub>50</sub>	0% SiO <sub>2</sub>	10% SiO <sub>2</sub>	10% nanocharges
H40	376°C	388°C	353°C

Figure 15 : Influence du procédé d'élaboration par  $\leftrightarrow$  voie sol-gel,  $\leftrightarrow$  addition de nanocharges préformées sur la dégradation du polyester H40 de films hybrides contenant 10% de silice ou  $\leftrightarrow$  0% (10°/min, air)

La température T<sub>50</sub> du nanocomposite est inférieure à celle du polyester H40 sans nanocharges (353°C vs. 376°C). L'addition de nanocharges préformées semble fragiliser la stabilité thermique de la composante organique bien que leur dispersion au sein d'un continuum organique (observée par MEB) soit homogène. L'absence d'un continuum inorganique du fait du procédé d'élaboration adopté diminue la stabilité thermique du matériau hybride O/I en comparaison à celui synthétisé par voie sol-gel (T<sub>50</sub> : 353°C vs 388°C).

La Figure 16 représente l'évolution de la perte de masse des films hybrides et polyester H40 lors d'une isotherme à 300°C.



Isotherme à 300°C	Résidu organique	
	Après 1h	Après 11h
H40	46%	18%
H40-10	64%	21%
H40-10 nanocharges	25%	7%

Figure 16 : Influence du procédé d'élaboration par  $\leftrightarrow$  voie sol-gel,  $\leftrightarrow$  addition de nanocharges préformées sur la stabilité thermique des films hybrides contenant 10% de silice ou  $\leftrightarrow$  0% (air, isotherme 300°C)

La stabilité thermique du film nanochargé est apparemment similaire à celui d'un polyester H40. Cependant les résidus organiques après 1 h et 11 h à 300°C, déduits après soustraction de la teneur en silice (10% massique), sont bien plus faibles que ceux observés pour le polyester H40 sans nanocharges (25% vs 46% et 7% vs 18% respectivement pour 1 h et 11 h). Cette différence est plus accentuée entre le résidu du nanocomposite et le matériau hybride élaboré par voie sol-gel (25% vs 64% et 7% vs 21% respectivement pour 1 h et 11 h).

La dispersion des nanocharges préformées conduit à des objets dont la taille est de la centaine de nanomètre contrairement à une séparation de phase où les domaines ont des tailles inférieures ou égale au nanomètre dans le cas de l'élaboration de la composante inorganique *in-situ* par voie sol-gel (chapitre 3). L'addition de nanocharges préformées ne conduit pas à une amélioration de la stabilité thermique et bien au contraire, il semble que le polyester se dégrade plus rapidement.

## 2.5. Bilan

L'élaboration de matériaux hybrides *via* l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur inorganique *in-situ* au sein d'une matrice organique mène à des phases O/I dispersées à l'échelle nanométrique. Ceci permet d'augmenter considérablement le nombre d'interfaces O/I et d'améliorer la stabilité thermique du matériau hybride par rapport aux matériaux nanochargés par des particules préformées. La morphologie a un impact important sur les propriétés de dégradation de la phase organique. La présence d'un continuum inorganique dense, ainsi que l'augmentation de la teneur en composés inorganiques, diminue la diffusion de l'oxygène susceptible de dégrader la composante organique ainsi que celle des composés organiques volatils dégradés, ce qui retarde la dégradation du matériau hybride. En revanche, pour une isotherme sous atmosphère oxydante à haute température (300°C) et après 11 h, la phase organique est fortement dégradée quelque soit la morphologie finale des films hybrides à base de polyesters et oligoesters aliphatiques. Seule la présence de cycles aromatiques sur la composante organique (dérivés d'acides tanniques et Silikoftal®) peut retarder la dégradation et ainsi conduire à une valeur de résidu organique après 11 h à 300°C plus élevée. La microstructure des phases organiques et inorganiques, en plus de la morphologie, a donc une influence importante sur les propriétés de stabilité thermique. Ces observations expliquent en partie la haute stabilité thermique du polyester-polysiloxane Silikoftal® et du matériau hybride à base des dérivés d'acide tannique.

### 3. PROPRIETES MECANIQUES DE SURFACE DES REVETEMENTS HYBRIDES

Cette partie concerne l'étude des propriétés mécaniques de surface des revêtements hybrides en terme de résistance à la rayure à température ambiante (21°C) et à haute température (200°C) afin de simuler au mieux les conditions réelles liées à une utilisation en tant que revêtement d'articles culinaires. Un microscratch testeur permettant de contrôler la formation d'une rayure a été utilisé et le comportement de la surface, après la rayure, a été observé par microscopie optique. Ce dispositif permet de déterminer la résistance à la fissuration et à la déformation, ainsi que les propriétés adhésives et le coefficient de friction à l'interface indenteur-revêtement.<sup>13</sup>

#### 3.1. Généralités

##### 3.1.1. Principe

Une pointe en diamant (Rockwell C) se déplace à vitesse constante à la surface du revêtement, sous une force progressive, afin de réaliser une rayure (Figure 17).

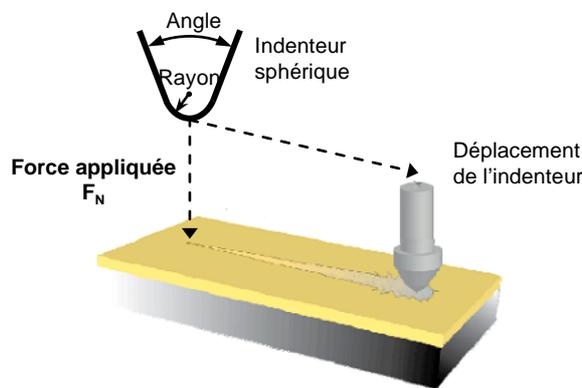


Figure 17 : Principe de formation d'une rayure *via* un microscratch testeur

Lors de la rayure, la contrainte appliquée par l'indenteur sur le revêtement engendre des mécanismes de friction. Ces derniers dépendent (i) des forces d'adhésion intermoléculaires (liaisons covalentes, hydrogène, interactions de van der Waals ...), liées à la nature chimique des constituants du revêtement, et (ii) des mécanismes de déformation induits tels que la déformation à la surface du revêtement et la dissipation d'énergie.<sup>14, 15</sup> Pour les matériaux polymères, les deux principales contributions de ces déformations sont de type viscoélastique et plastique.<sup>16</sup> Lors de la rayure, les contraintes et déformations induites sont localisées dans

la zone de compression (devant l'indenteur) et de tension (derrière l'indenteur)<sup>14, 15, 17-19</sup> (Figure 18).

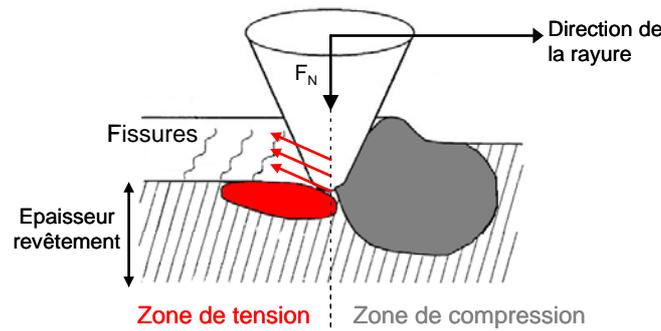


Figure 18 : Contraintes résiduelles existantes lors de l'application d'une charge croissante sur un revêtement<sup>18</sup>

Le revêtement commence à s'endommager à partir d'une force, nommée charge critique ( $L_c$ ),<sup>13, 20</sup> lorsqu'il n'arrive plus à dissiper l'énergie appliquée ce qui favorise les déformations plastiques menant à des endommagements du revêtement devant ou derrière l'indenteur. Un microscope optique permet entre autre de corrélérer la force normale appliquée ( $L_c$ ), la force tangentielle (coefficient de frottement) ainsi que la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le revêtement aux différents types d'endommagements observés (fissures, craquelures ...). Certains auteurs préfèrent associer l'apparition de ces différents endommagements à des valeurs de déformation critique.<sup>18</sup>

Un exemple appliqué au revêtement hybride à base de polyester H40/TEOS de référence illustre la définition des grandeurs utilisées et déterminées expérimentalement dans le paragraphe suivant.

### 3.1.2. Définitions des grandeurs analysées : illustration avec le revêtement polyester/TEOS de référence

Des essais préliminaires ont permis de fixer certains paramètres de l'expérience : la vitesse de déplacement de l'indenteur est de 4 mm/min, la force appliquée varie de 0,03 N à 15 N maximum (soit une vitesse de 3,98 N/min). Le revêtement à base de polyester hyperramifié et contenant 20% massique de silice a été déposé sur une plaque d'aluminium lisse préalablement dégraissée par de l'acétone avant d'être post-condensé suivant le protocole décrit dans le chapitre 2.

La réponse du revêtement, suite à une sollicitation par l'indenteur, a permis de mettre en exergue les différentes valeurs des charges critiques ( $L_c$ ) conduisant à différents phénomènes observables qualitativement par microscopie optique (Figure 19).<sup>16</sup>

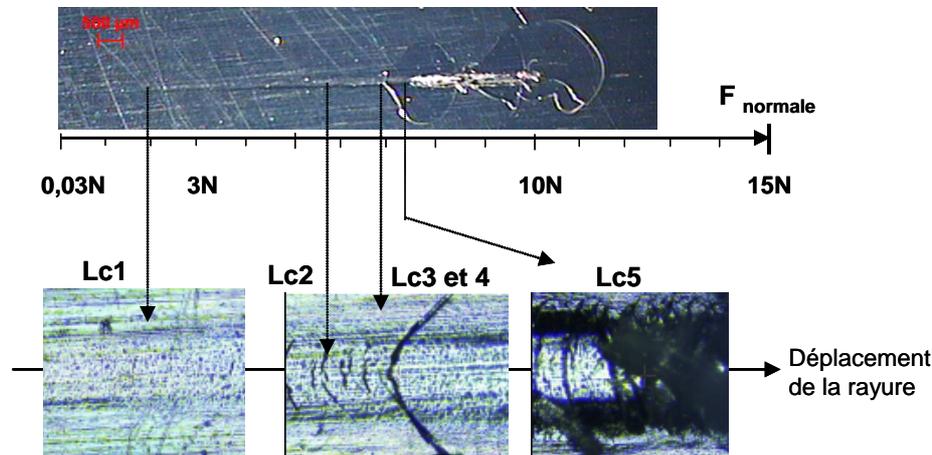


Figure 19 : Visualisation des endommagements par microscopie et détermination des charges critiques Lc1 à Lc5 après la rayure sur le revêtement H40-20 de référence

En nous référant à la Figure 19, nous observons successivement :

- la première charge critique, nommée Lc1, représentant la force à laquelle apparaissent les premières marques,
- la charge Lc2 représentant la force à laquelle les premières craquelures sont visibles,
- les premières fissures apparaissant pour une charge Lc3 et qui sont des craquelures propagées au-delà de la zone en contact avec l'indenteur,
- sur cet exemple, les premières fissures correspondent également à la charge Lc4 pour laquelle un éclat de revêtement n'adhérant plus au substrat est formé,
- enfin Lc5 qui est la charge à laquelle il existe une délamination continue à la surface du revêtement.

La définition de telles charges critiques a été employée par Sangermano et coll.<sup>21</sup>, ou encore Bautista et coll.<sup>16</sup> lors de tests similaires *via* un microscratch testeur sur des revêtements hybrides O/I

Les courbes de profondeur de pénétration de l'indenteur et d'émission acoustique relevées en fonction de la force appliquée pendant la rayure sont représentées sur la Figure 20 et permettent d'affirmer la détermination des valeurs des charges critiques.<sup>13</sup>

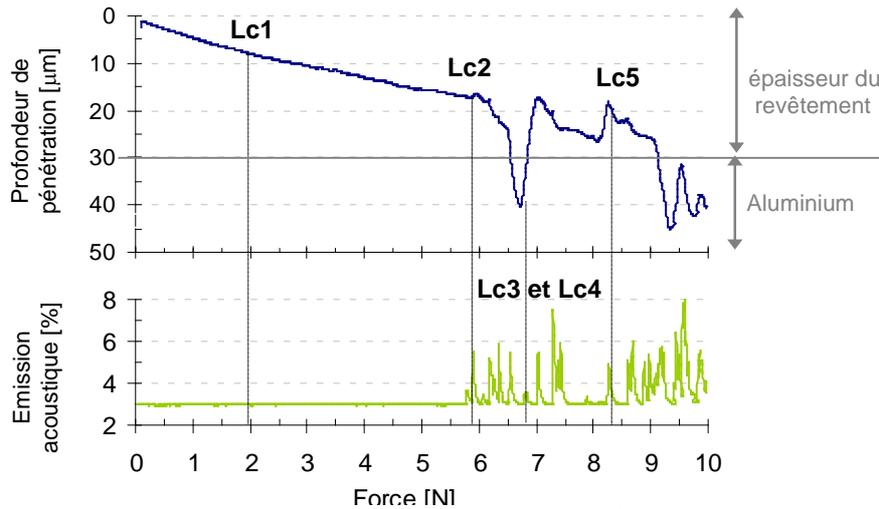


Figure 20 : Courbes de (↔) la profondeur de pénétration et de (↔) l'émission acoustique en fonction de la force appliquée durant la rayure sur le revêtement hybride H40-20 référence à 21°C

Les premières marques, à Lc1, sur le revêtement ne sont pas détectables par les signaux de profondeur de pénétration ni d'émission acoustique car elles sont de petites tailles et sont localisées uniquement en surface du revêtement ( $< 10 \mu\text{m}$ ). D'une manière générale, l'indenteur pénètre progressivement dans le revêtement jusqu'à une force de 5,8 N où les craquelures, à Lc2, apparaissent et sont suffisamment importantes pour être détectées par un signal en émission acoustique. Pour une charge de 6,9 N, la profondeur de pénétration chute brusquement et ponctuellement jusqu'à atteindre le substrat d'aluminium engendrant ainsi plusieurs signaux rapprochés en émission acoustique ce qui révèle la formation des fissures et des éclats (Lc3 et Lc4). Enfin, la délamination du revêtement, à Lc5 = 8,6 N, est observée lorsque l'indenteur s'enfonce dans le substrat en aluminium.

La profondeur résiduelle a été déterminée par un passage de l'indenteur environ 3 min après la rayure (temps qui dépend de la longueur de la rayure et de la vitesse de l'indenteur) et est comparée à la profondeur de pénétration de l'indenteur pendant la rayure (Figure 21).

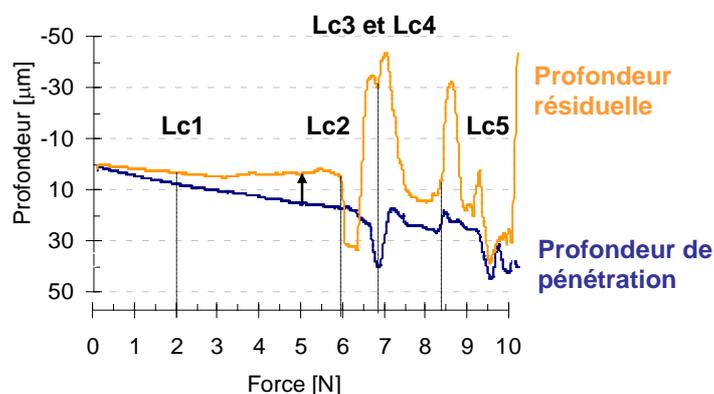


Figure 21 : Courbes de (↔) la profondeur de pénétration pendant et (↔) de la profondeur résiduelle après la rayure sur le revêtement hybride H40-20 référence à 21°C

La profondeur résiduelle est plus faible ( $5,7 \mu\text{m}$  à  $5,8 \text{ N}$ ) que la profondeur de pénétration durant la rayure ( $18 \mu\text{m}$  à  $5,8 \text{ N}$ ) ce qui traduit un phénomène de résilience élastique, définit par la relaxation des chaînes polymères après la rayure. Ce phénomène est observé jusqu'à l'apparition d'éclats (Lc4). Par la suite, le signal oscille fortement entre des valeurs positives et négatives et prouve la présence de morceaux décohésifs de revêtement qui, lors de la rupture et du déplacement de l'indenteur, se sont décalés sur la surface du substrat revêtu.

L'ensemble de ces grandeurs constitue une signature unique du matériau analysé *via* une analyse quantitative (valeurs de Lc, profondeur de pénétration, ...) et qualitative par l'observation microscopique de la rayure. Dans la suite du manuscrit, nous avons choisi de considérer essentiellement les valeurs Lc1, Lc3 et Lc5 afin de simplifier les comparaisons entre les différents revêtements hybrides. Cependant de nombreux paramètres ont une influence sur l'ensemble de ces grandeurs tels que les paramètres liés au microscratch testeur (diamètre de l'indenteur, vitesse de la rayure, force appliquée ...) et ceux propres à l'échantillon analysé (nature chimique du substrat, adhésion substrat/revêtement, épaisseur du revêtement, nature chimique et morphologie associée au revêtement hybride O/I, les propriétés mécaniques de surface c'est-à-dire l'élasticité, la topologie de surface et en particulier la rugosité du revêtement et l'homogénéité de surface ...).

### 3.1.3. Influence des paramètres du test

Une partie des paramètres à fixer pour réaliser des tests de résistance à la rayure a été étudiée sur les revêtements utilisés durant la thèse et est développée dans les paragraphes ci-dessous.

#### 3.1.3.1. Influence de l'épaisseur du revêtement

Sur la Figure 22, des revêtements à base de polyester-polysiloxane (Silikoftal ® HTL) ont été déposés à différentes épaisseurs ( $23$ ,  $75$  et  $89 \mu\text{m}$ ) sur le substrat en aluminium lisse préalablement dégraissé par de l'acétone.

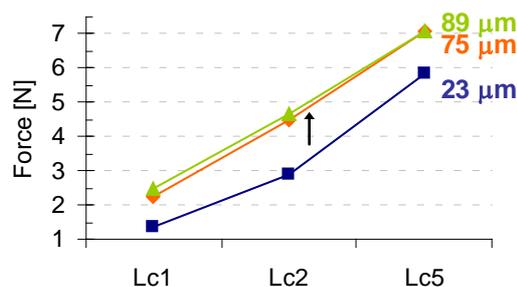


Figure 22 : Influence de l'épaisseur du revêtement polyester-polysiloxane ( $\leftrightarrow$   $23 \mu\text{m}$ ,  $\leftrightarrow$   $75 \mu\text{m}$  ou  $\leftrightarrow$   $89 \mu\text{m}$ ) sur la valeur des charges critiques après une rayure à  $21^\circ\text{C}$  (indenteur de  $50 \mu\text{m}$ )

Les valeurs des charges critiques augmentent avec l'épaisseur du revêtement (écart de 1 à 1,7 N pour les revêtements d'épaisseurs 23  $\mu\text{m}$  à 75 et 89  $\mu\text{m}$ ). L'augmentation de l'épaisseur du revêtement retarde l'apparition des endommagements.<sup>22</sup> L'épaisseur joue donc un rôle important sur les propriétés mécaniques de surface ce qui justifie d'utiliser une épaisseur de revêtement fixe pour établir des comparaisons plus rigoureuses.<sup>23</sup> Dans le cadre de la thèse, l'épaisseur des revêtements a été fixée à environ 30  $\mu\text{m}$  pour être proche de celle utilisée en application industrielle.

### 3.1.3.2. Influence de l'adhésion du revêtement sur le substrat

Le système H40-20 de référence a été déposé sous forme de revêtements sur des plaques d'aluminium soit préalablement dégraissées par de l'acétone, soit traitées chimiquement par de la soude puis de l'acide chlorhydrique. Ce dernier traitement permet d'attaquer l'aluminium afin de créer une rugosité de surface améliorant l'accroche du revêtement sur le substrat. Cette différence d'adhérence interfaciale a été mise en évidence après un test macroscopique de quadrillage (Figure 23). Une lame de rasoir a été utilisée pour faire un quadrillage d' $1\text{cm}^2$  en surface du revêtement avant d'appliquer un ruban adhésif puis de l'arracher rapidement.

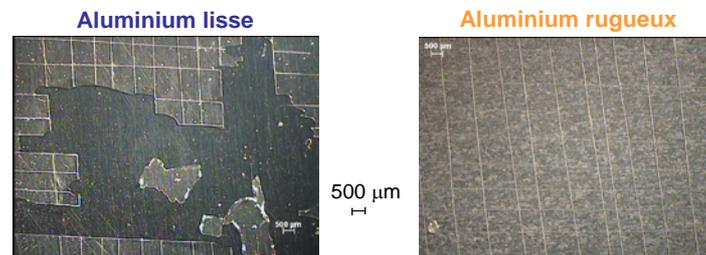


Figure 23 : Influence de l'état de surface du substrat en aluminium sur l'adhérence (tests par quadrillage) du revêtement hybride H40-20 de référence

Le revêtement adhère totalement sur une surface rugueuse contrairement à la surface lisse pour laquelle une partie du quadrillage est arrachée. Les résultats de résistance à la rayure obtenus ont été comparés (Figure 24).

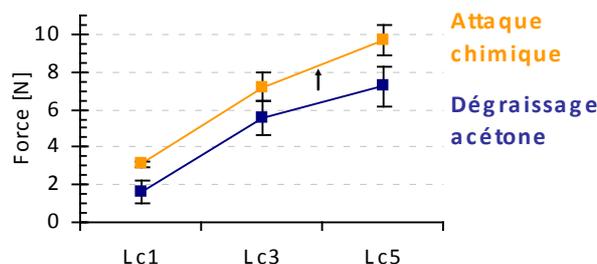


Figure 24 : Influence du traitement de surface du substrat en aluminium: (↔) dégraissage à l'acétone, (↔) attaque chimique, sur la valeur des charges critiques après une rayure 21°C du revêtement hybride H40-20 de référence (indenteur 200  $\mu\text{m}$ )

Le traitement chimique de la surface des plaques d'aluminium améliore la résistance à la rayure : les endommagements apparaissent à des valeurs de forces plus élevées d'environ 1 N pour Lc1 et Lc3 et de 3 N pour Lc5. L'amélioration de l'adhésion substrat/revêtement va dans le sens d'une résistance à la rayure améliorée.<sup>20</sup>

Les différents revêtements étudiés dans le cadre de la thèse ont été déposés sur des plaques d'aluminium dégraissés par de l'acétone (surface lisse), pour être dans des conditions les plus sévères, même si ce choix peut être contesté au vu des tests d'adhérence.

### 3.1.3.3. Influence du diamètre de l'indenteur

L'influence du diamètre de l'indenteur sur la résistance à la rayure du revêtement hybride référence (H40-20) a été observée (Figure 25).

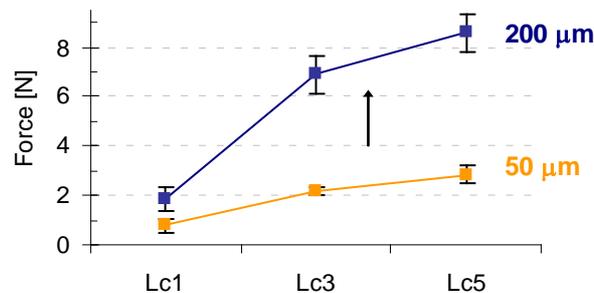


Figure 25 : Influence du diamètre de l'indenteur (↔ 200 µm, ou ↔ 50 µm sur les valeurs de charges critiques d'un revêtement hybride H40-20 référence à 21°C

L'utilisation d'une pointe de 200 µm de diamètre retarde l'apparition des dommages conduisant à des charges critiques plus élevées.<sup>22, 24, 25</sup> Par ailleurs, l'écart entre les charges critiques Lc1 et Lc3 devient plus important, le maximum étant atteint pour l'apparition de la délamination Lc5 qui varie de 2,9 N (pointe de 50 µm) à 8,6 N (pointe de 200 µm) pour un indenteur de 50 µm et 200 µm respectivement. Cette différence permet de mettre en évidence plus facilement les différences entre les matériaux hybrides élaborés.

### 3.1.3.4. Bilan

Dans la suite du manuscrit, l'ensemble des mesures a été réalisé dans des conditions similaires, à savoir des revêtements d'épaisseur 30 µm déposés sur des substrats en aluminium dégraissés par de l'acétone, et indenteur de 200 µm de diamètre. Industriellement, les substrats en aluminium sont préalablement traités chimiquement ou mécaniquement (sablage). Nos tests sont donc réalisés dans des conditions les plus sévères.

## 3.2. Comportement à température ambiante

Dans le chapitre précédent, la formation de différentes morphologies selon la teneur en composés inorganiques, la durée de l'étape de post-condensation ou encore la stratégie d'élaboration du matériau hybride (sol-gel ou addition de particules préformées) a été mise en évidence.

### 3.2.1. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique

#### 3.2.1.1. Comportement de type fragile

Le comportement des différents revêtements conduisant à un continuum inorganique (à savoir la Silikoftal, le H40-20, le H20-20 et le Syntho-20) ayant subi une rayure par indentation à température ambiante a été visualisée par microscopie optique (Figure 26).

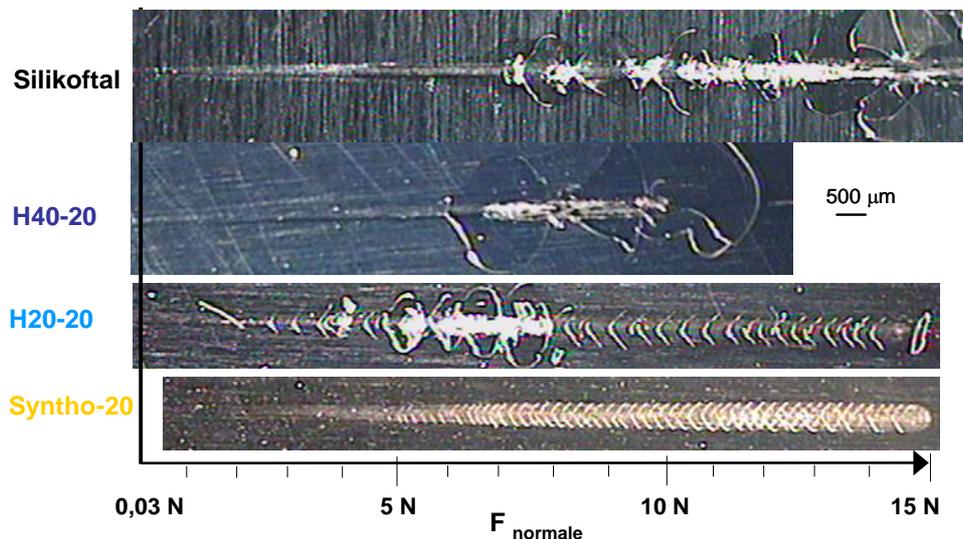


Figure 26 : Influence de la nature du polyester sur le comportement face à la rayure à 21°C observé par microscopie optique des revêtements hybrides (←) Silikoftal, (↔) H40-20, (↔) H20-20, (↔) Syntho-20

Un comportement de type fragile a été observé pour l'ensemble des revêtements *via* la présence de craquelures, fissures, éclats et délamination pouvant être associé à la présence du continuum inorganique apportant le caractère fragile. Les valeurs des charges critiques après une rayure sur ces revêtements sont rassemblées dans le Tableau 1.

Force associée au Lc [N]	Lc1	Lc3	Lc5
<b>Silikoftal</b>	2,5	7,2	11,9
<b>H20-20</b>	1,5	5,8	7,6
<b>H40-20</b>	1,9	6,9	8,6
<b>Syntho-20</b>	1,9	> 14	> 14

Tableau 1 : Influence de la nature du polyester sur la valeur des charges critiques après une rayure à 21°C pour les revêtements hybrides (←) Silikoftal, (↔) H40-20, (↔) H20-20, (↔) Syntho-20

L'évolution de la profondeur de pénétration de l'indenteur est tracée en fonction de la force appliquée lors de la rayure (Figure 27).

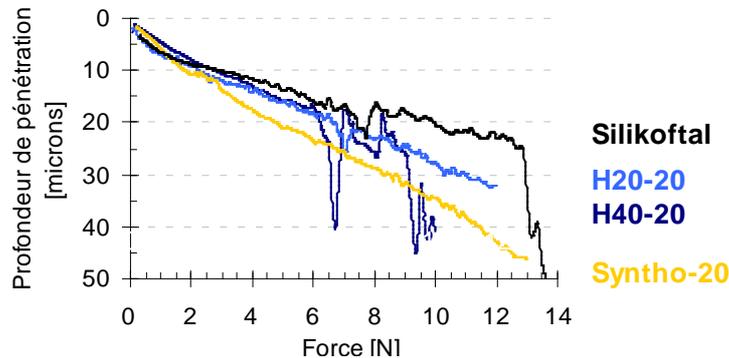


Figure 27 : Influence de la nature du polyester sur profondeur de pénétration de l'indenteur lors de la rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (—) Silikoftal, (—) H40-20, (—) H20-20, (—) Syntho-20

Pour les revêtements à base de polyester hyperramifié (H40-20, H20-20), les valeurs de charges critiques sont proches (environ 1 N de différence) (Tableau 1). Néanmoins, l'observation microscopique (Figure 26) du revêtement à base de polyester hyperramifié H20 montre que les fissures (Lc3) et éclats (Lc4) sont moins étendus dans le sens transversal à la rayure par rapport au revêtement hybride à base de polyester H40. De même, la progression de l'indenteur dans les revêtements H40-20 et H20-20 (Figure 27) est similaire jusqu'à l'apparition des fissures (Lc3) vers 6 N, force à laquelle la profondeur de pénétration mesurée pour le H40-20 oscille fortement ce qui s'explique par des fissures et éclats plus étendus. Ce phénomène peut provenir de la transition vitreuse du polyester H20 dans ce matériau hybride H20-20 plus faible (69°C vs 110°C) permettant d'absorber plus de contraintes et de limiter la propagation des fissures.

Dans le cas du revêtement à base d'oligoester Synthoester<sup>®</sup>, la résistance à la rayure est grandement améliorée car seules des craquelures (Lc2) sont observées sur la plage de contrainte imposée (0,03 à 14 N). Cela suppose que les autres dommages Lc3 à Lc5 interviendraient à des contraintes supérieures à 14 N. La morphologie de ce matériau hybride diffère des autres revêtements contenant 20% équivalent silice, de part la présence de particules inorganiques sphériques de taille nanométrique, dispersées dans un continuum inorganique. Cette morphologie particulière pourrait expliquer la différence du comportement face à la rayure. De plus, une meilleure adhésion à l'interface substrat/revêtement révélée par des tests d'adhérence par quadrillage, peut aussi constituer l'amélioration de la résistance à la rayure. En revanche, l'indenteur s'enfonce plus facilement dans le revêtement pour une force croissante lors de la rayure par rapport aux autres revêtements (Figure 27), ce qui est reflétée

par une profondeur de pénétration de 24  $\mu\text{m}$  et de 16  $\mu\text{m}$  à 6 N pour les revêtements à base de Synthoester et de H20 respectivement. Malgré la présence d'un continuum inorganique, le revêtement hybride à base d'oligoesters aliphatiques ramifiés (Synthoester) a un comportement face à la rayure moins fragile.

Le revêtement à base de polyester polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL présente un comportement amélioré par rapport à celui des revêtements à base de polyesters hyperramifiés H40 et H20 pour une teneur en composés inorganiques similaire (20% massique).

### 3.2.1.2. Comportement fragile et ductile : état intermédiaire

Les revêtements hybrides H20-10 et H40-10 ainsi que le revêtement H20-5 présentent un comportement intermédiaire, reflétant à la fois le comportement de la phase inorganique et celui de la matrice polymère (Figure 28).

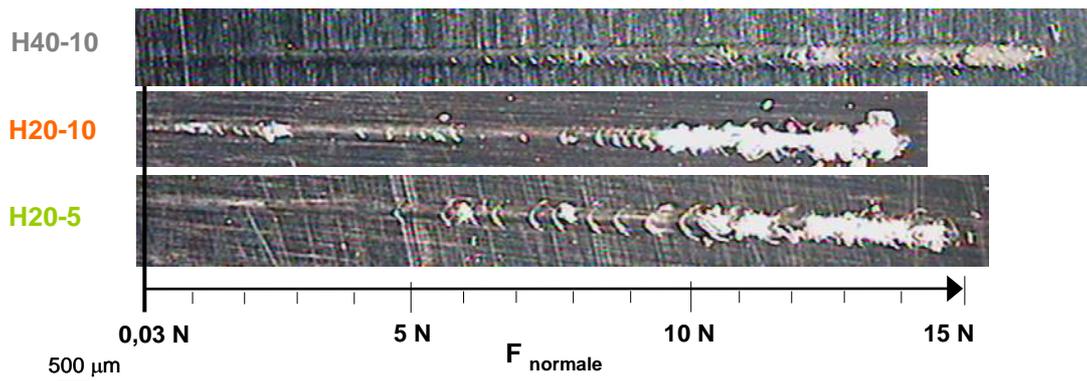


Figure 28 : Observation microscopique après la rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (↔ H40-10, ↔ H20-10, ↔ H20-5)

Le Tableau 2 montre l'évolution des valeurs des charges critiques en fonction de la nature du revêtement hybride.

Force associée au Lc [N]	Lc1	Lc3	Lc5
H40-10	2,5	/	13,2
H20-10	1,5	/	12,5
H20-5	1,8	/	12,5

Tableau 2 : Valeurs des charges critiques après une rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (↔ H40-10, ↔ H20-10, ↔ H20-5)

L'évolution de la profondeur de pénétration de l'indenteur en fonction de la force appliquée lors de la rayure est représentée sur la Figure 29.

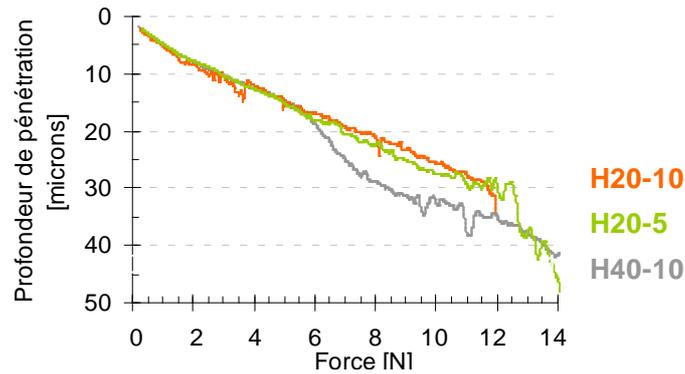


Figure 29 : Influence de la nature du polyester sur la profondeur de pénétration de l'indenteur lors de la rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (↔ H40-10, ↔ H20-10, ↔ H20-5)

Le même type de comportement face à la rayure est observé pour les trois revêtements hybrides (Figure 28). De plus, les dommages liés à des craquelures et à une délamination du revêtement hybride ne sont pas très étendus dans l'axe transversal à la rayure par rapport aux dommages observés sur les revêtements hybrides présentant un comportement de type fragile (Figure 26). En conséquent, les fissures (Lc3) ne sont pas observées. A 6 N, l'indenteur est enfoncé à environ 19  $\mu\text{m}$  pour les trois revêtements (Figure 29). En revanche, à partir de 6 N, l'indenteur pénètre 5  $\mu\text{m}$  de plus dans le revêtement H40-10 en comparaisons aux revêtements H20-10 et H20-5. Le revêtement à base de polyester hyperramifié H40 semble plus résistant face à la rayure en termes d'endommagements visibles à la surface du revêtement mais plus faiblement résistant en considérant la profondeur de pénétration.

La diminution de la teneur en composés inorganiques dans le revêtement H40-10 conduit à une morphologie inorganique continue du revêtement hybride qui est moins dense que celle des revêtements H40-20, H20-20 et polyester-polysiloxane, ce qui diminue le caractère fragile des revêtements et améliore la résistance face à la rayure.

### 3.2.2. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum organique

La Figure 30 montre le comportement face à la rayure des revêtements hybrides H40-5 et H40-10 nanocharges dont la morphologie est constituée d'un continuum organique.

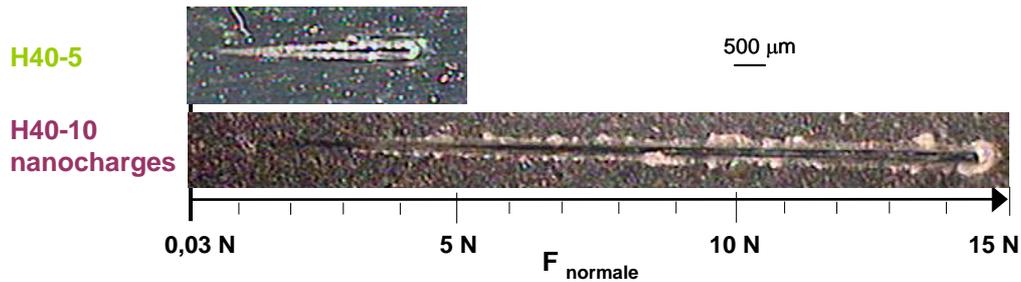


Figure 30 : Observation microscopique après une rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (→) H40-5 et (←) H40-10 nanocharges

Pour ces deux revêtements, la microscopie optique ne révèle aucune charge critique, telles que celles définies dans le paragraphe 2.1.2.. Le comportement face à l'application d'une rayure est complètement différent de celui des autres revêtements.

La Figure 31 représente l'évolution de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour ces deux revêtements hybrides en fonction de la force appliquée lors de la rayure.

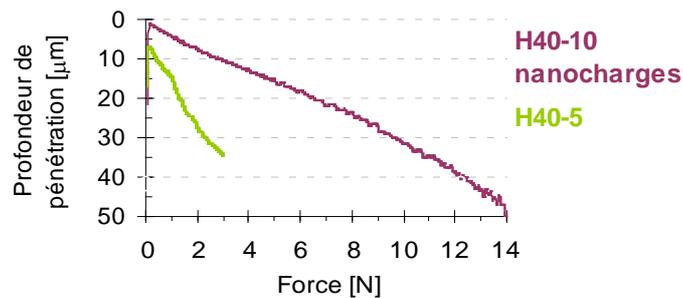


Figure 31 : Profondeur de pénétration lors de la rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (→) H40-5 et (←) H40-10 nanocharges

Dans le cas de revêtements réalisés par addition de nanocharges préformées, rappelons que 10% massique d'équivalent silice est une teneur importante. La présence de 10% de silice permet de retarder la pénétration de l'indenteur dans le revêtement et explique la courbe de profondeur de pénétration de l'indenteur (Figure 31) qui est proche de celle observée pour le revêtement hybride H40-10 synthétisé par voie sol-gel (Figure 32).

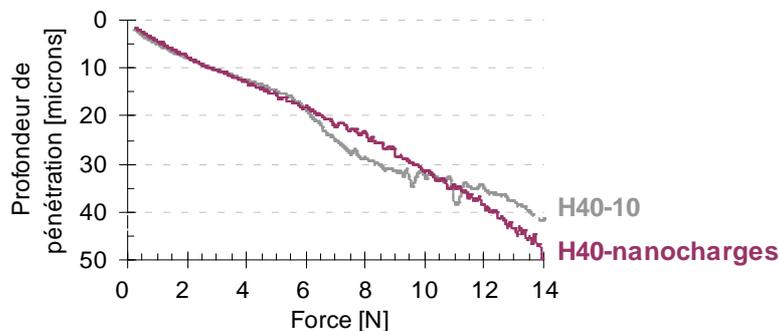


Figure 32 : Profondeur de pénétration lors de la rayure à 21°C sur les revêtements hybrides (→) H40-10 et (←) H40-10 nanocharges

L'absence d'endommagements de type fragile, telles que des fissures, craquelures, reflète un comportement face à la rayure de type ductile caractéristique d'un continuum organique (matrice polymère).

Comme décrit dans le chapitre 3 concernant la morphologie des différents revêtements, dans le cas d'une synthèse par voie sol-gel à base de polyester hyperramifié H40, une trop faible teneur en composés inorganiques (5% massique d'équivalent silice) conduit à un continuum organique, au détriment de la tenue thermo-mécanique du revêtement hybride. Cette faible tenue mécanique se traduit, dans ce cas précis de ces analyses de surface, par un fort enfoncement de l'indenteur au sein du revêtement (20  $\mu\text{m}$  à 1,4 N) résultant d'une déformation plastique importante et d'un comportement de type ductile.

Un post-traitement thermique, 45 min à 200°C, a été appliqué sur le revêtement H40-5 afin d'observer un éventuel effet de la post-condensation qui avait été mis en évidence par DMA dans le chapitre précédent et conduisant à la formation d'un continuum inorganique. La Figure 33 représente l'état des revêtements après application d'une rayure.

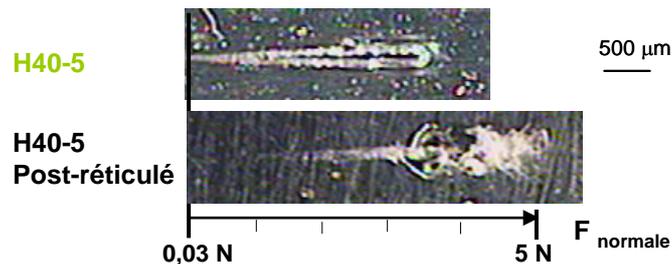


Figure 33 : Observation microscopique après la rayure à 21°C de revêtements hybrides H40-5 (↔) avant et (↔) après une étape de post-réticulation (45 min à 200°C)

L'apparition d'endommagements caractérisés par des craquelures puis une délamination révèle une évolution de la morphologie d'un continuum organique à inorganique. Regardons l'évolution de la profondeur de pénétration lors de la rayure en fonction de l'état de condensation du revêtement hybride (Figure 34).

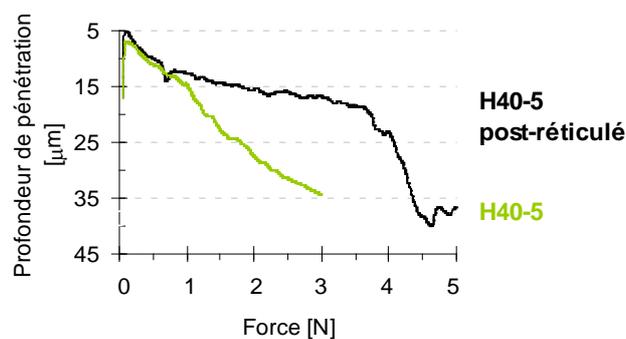


Figure 34 : Influence de l'état de condensation du revêtement H40-5 (↔) avant et (↔) après post-condensation (45 min à 200°C) sur la profondeur de pénétration de l'indenteur lors de la rayure à 21°C

La formation d'un continuum inorganique de silice retarde considérablement l'enfoncement de l'indenteur dans le revêtement, effet de barrière « mécanique » du continuum inorganique. La décohésion du revêtement est observée à partir d'une contrainte supérieure à 5 N.

### 3.2.3. Bilan

Les endommagements observés sur les différents revêtements après une rayure à température ambiante reflètent des comportements de type fragile et/ou ductile suivant la morphologie finale adoptée par les phases O/I.

La formation d'un continuum inorganique dense (comme celle observée pour les matériaux H20-20, H40-20, Syntho-20, Silikoftal) favorise l'apparition de dommages de type fragile tels que des fissures, craquelures à partir d'une force critique donnée. Dans ce cas la présence du continuum inorganique permet de retarder l'enfoncement de l'indenteur dans l'épaisseur du revêtement jusqu'à une contrainte suffisante pour faire apparaître des éclats (Lc4) puis la délamination du revêtement (Lc5) où le revêtement n'adhère plus au substrat.

A l'extrême inverse, un continuum organique au sein duquel est dispersée une composante inorganique (comme le cas pour les matériaux H40-5, H40-10 nanocharges) conduit à un comportement de type ductile, avec un enfoncement progressivement de l'indenteur dans le revêtement lors de la rayure. L'indenteur atteint alors d'autant plus rapidement le substrat que la teneur en inorganique est faible, ce qui augmente la possibilité de rayer le substrat en aluminium.

Un continuum inorganique moins dense obtenu pour une teneur en équivalent silice intermédiaire (10 ou 5% massique), comme dans le cas des systèmes à base de polyesters hyperramifiés H40 et H20, permet de retarder considérablement l'apparition des endommagements de type fragile. Par ailleurs, la contribution élastique du polymère a son importance. Un équilibre entre ductilité et fragilité, qu'il est possible d'ajuster par la teneur en composés inorganiques, doit être trouvé pour obtenir les propriétés recherchées.

## 3.3. Comportement à 200°C

Compte tenu des applications potentielles du revêtement, la résistance à la rayure à haute température est une caractéristique essentielle.<sup>26</sup> Les divers revêtements ont ainsi subi le

test de la rayure à 200°C. Il est important de noter qu'à cette température tous les revêtements étudiés sont au-delà de la température de transition vitreuse de leur phase organique.

### 3.3.1. Revêtement hybride polyester/TEOS de référence

Pour le revêtement hybride référence H40-20 ( $T_{\alpha} = 110^{\circ}\text{C}$ ), l'évolution des propriétés de résistance à la rayure à température ambiante puis à 200°C est comparée grâce à l'observation microscopique après la rayure (Figure 35) et les valeurs des charges critiques (Tableau 4).

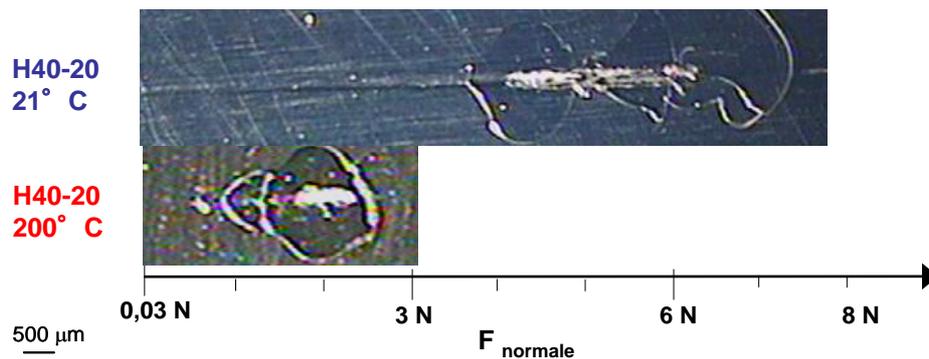


Figure 35 : Observation microscopique après la rayure sur les revêtements hybrides H40-20 de référence à  $\leftarrow$  21°C, et  $\rightarrow$  200°C

Force associée au Lc [N]	Lc1	Lc3	Lc5
<b>H40-20 à 21°C</b>	1,9	6,9	8,6
<b>H40-20 à 200°C</b>	0,5	0,9	1,9

Tableau 3 : Influence de la température  $\leftarrow$  21°C, ou  $\rightarrow$  200°C sur les valeurs des charges critiques du revêtement hybride H40-20 de référence

A 200°C, les endommagements apparaissent à des forces plus faibles qu'à 21°C : écart de 1,4 N, 6 N et 6,7 N pour l'apparition des premières marques (Lc1), fissures (Lc3) et délamination (Lc5) respectivement (Tableau 3). L'observation du profil de pénétration de l'indenteur dans le revêtement met également ce phénomène en évidence à travers une chute brutale du signal vers 1,9 N (Figure 36).

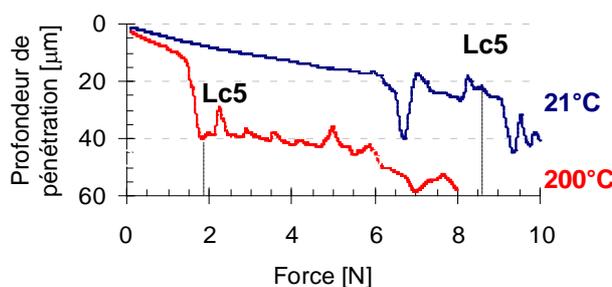


Figure 36 : Influence de la température  $\leftarrow$  21°C, ou  $\rightarrow$  200°C du revêtement hybride H40-20 de référence sur la profondeur de pénétration de l'indenteur

Les mesures par DMA (chapitre 3, § 2.2.3.) ont montré que le module de conservation  $E'$  varie peu avec la température. Notamment à 200°C, le module est égal à 620 MPa alors qu'à température ambiante le module est d'environ 2 GPa. Ceci laisse supposer que les facteurs, autres que le module, interviennent sur la résistance à la rayure à chaud. Les hypothèses suivantes sont envisagées :

- l'interface substrat aluminium/revêtement peut être modifiée à haute température. Nous avons en effet montré (§ 2.1.3.2.) que lorsque l'adhérence est plus faible, alors la résistance à la rayure diminue,
- la modification de cette interface peut être due aux différences de coefficient de dilatation entre le métal et le revêtement. Lors de la rayure le substrat (à 200°C) peut également se déformer sous la contrainte appliquée (Figure 37).

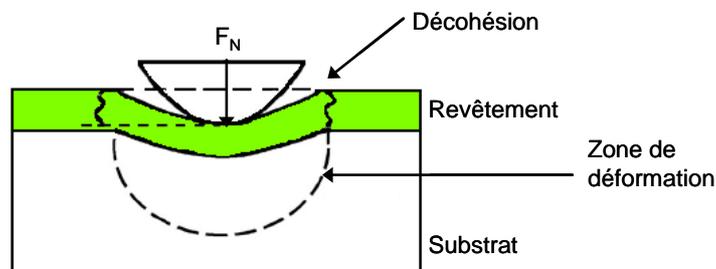


Figure 37 : Déformation induite lors de l'application d'une force via un indenteur à la surface d'un revêtement<sup>27</sup>

D'après Wu *et coll.*<sup>27</sup>, les zones de rupture du revêtement dépendent de la dureté du substrat, qui peut se déformer sous une contrainte, et de celle du revêtement. On peut imaginer qu'à 200°C il existe une différence plus importante en termes de dureté et d'adhérence substrat/revêtement. Le module de l'aluminium diminue avec la température (70 MPa à 20°C et 60 MPa à 200°C)<sup>28</sup>, ce qui favoriserait les contraintes locales à l'interface substrat/revêtement menant à l'apparition de déformations plastiques. Bien que le module à 200°C soit élevé, la phase organique est à l'état caoutchoutique ce qui a aussi des conséquences sur le comportement mécanique des revêtements.

### 3.3.2. Autres revêtements hybrides élaborés

#### 3.3.2.1. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique

Les images par microscopie optique des endommagements examinés après la rayure sur les revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum inorganique sont

représentées sur la Figure 38 et les valeurs des charges critiques correspondantes sont reportées dans le Tableau 4 .

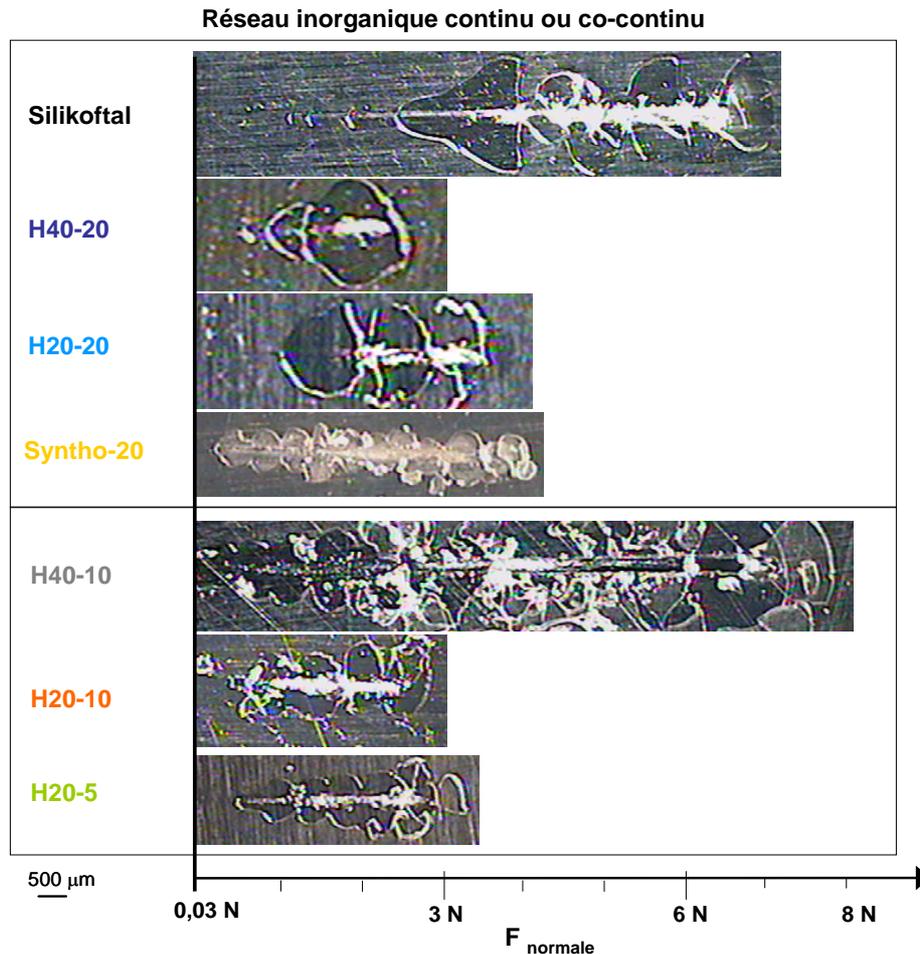


Figure 38 : Observation microscopique des revêtements hybrides ayant une morphologie de type continuum inorganique après l'application d'une rayure à 200°C

Force associée au Lc [N]	Lc1	Lc3	Lc5
<b>Silikoftal</b>	0,9	2,7	5
<b>H40-20</b>	0,5	0,9	1,9
<b>H20-20</b>	0,8	1	2,1
<b>Syntho-20</b>	/	0,07	1,6
<b>H40-10</b>	/	/	0,03
<b>H20-10</b>	/	0,6	1,7
<b>H20-5</b>	/	0,7	1,5

Tableau 4 : Valeurs des charges critiques après une rayure à 200°C sur les revêtements hybrides ayant une morphologie de type continuum inorganique

L'ensemble des revêtements hybrides ayant une morphologie de type continuum inorganique a un comportement de type fragile lors de la formation d'une rayure à 200°C, comme ce qui a été décrit dans le paragraphe précédent pour le revêtement H40-20 de référence. En effet, les endommagements définis préalablement apparaissent à de plus faibles valeurs de

force (Tableau 4) par rapport au comportement à température ambiante (Tableau 1 et Tableau 2). La délamination des revêtements (Lc5) apparaît à un maximum de 2,1 N pour le H20-20 et à un minimum de 0,03 N pour le H40-10. Etant donné que la force appliquée minimum est de 0,03 N, ce dernier revêtement ne présente aucune résistance à la rayure à 200°C. Les revêtements H40-10, H20-10 et H20-5 ont perdu leur comportement intermédiaire du type ductile-fragile et résistent moins à la rayure en comparaison aux matériaux contenant une teneur en composés inorganiques plus élevée (H20-20 et H40-20).

La même observation est effectuée pour le revêtement hybride à base d'oligoester aliphatique (Synthoester®). Les valeurs de forces auxquelles apparaissent les fissures (Lc3) et la délamination (Lc5) lors d'une rayure à 200°C sont à 0,07 N et 1,6 N respectivement (Tableau 4) et le profil de pénétration de l'indenteur lors de la rayure ressemble à celui obtenu sur le revêtement hybride H40-20 de référence (Figure 39).

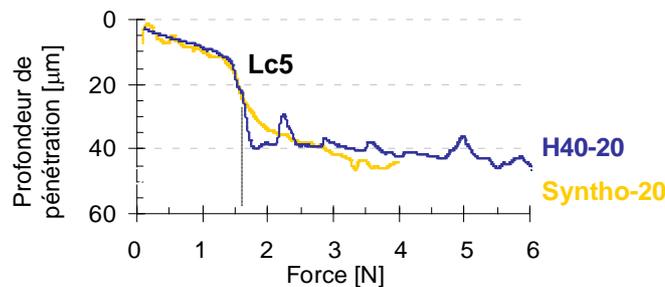


Figure 39 : Profondeur de pénétration de l'indenteur au cours d'une rayure appliquée à 200°C sur les revêtements hybrides (→ H40-20 de référence et (←) Syntho-20

Alors qu'à température ambiante, le revêtement polyester-polysiloxane (Silikoftal) présente un comportement face à la rayure proche de celui des revêtements H20-20 et H40-20. A 200°C, la résistance à la rayure du revêtement polyester-polysiloxane est diminuée. Ainsi Lc1, Lc3 et Lc5 chutent d'environ 1,6 N, 4,5 N et 7 N respectivement par rapport à 21°C, mais restent supérieures à celles des différents revêtements hybrides élaborés dans le cadre de ce travail (Tableau 4). La comparaison des profondeurs de pénétration de l'indenteur lors de la rayure à 200°C entre le revêtement polyester-polysiloxane et le l'H40-20 de référence (Figure 40) met en évidence cette différence de comportement à travers un enfoncement brutal de l'indenteur à Lc5 qui apparaît pour une valeur de force plus forte (5 N contre 1,9 N).

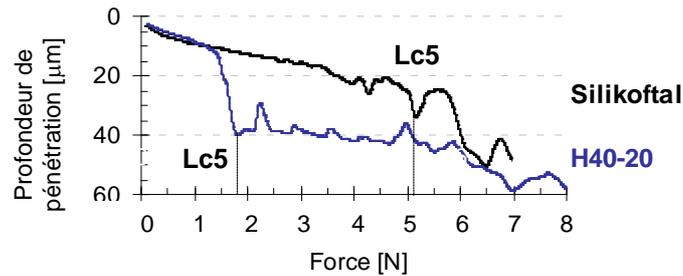


Figure 40 : Profondeur de pénétration de l'indenteur au cours d'une rayure appliquée à 200°C sur les revêtements hybrides (↔) H40-20 de référence et (↔) Silikoftal

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette différence de comportement. Il existe diverses différences entre ces matériaux hybrides qui peuvent être à l'origine d'une telle différence de résistance à la rayure à 200°C :

- la phase organique polyester est composée de motifs aromatiques,
- les phases organiques et inorganiques sont liées de façon covalente, en conséquence du mode de synthèse des prépolymères,
- les deux types de réseau (Silikoftal ou à base d'hyperramifié H20 ou H40) présentent un continuum inorganique, mais il est possible que la structure nanométrique ne soit pas la même,
- la température de transition mécanique  $T_{\alpha}$  du polyester-polysiloxane est plus élevée, 165°C, que les revêtements à base de polyesters hyperramifiés (110°C maximum),
- il se peut également que la formulation commerciale Silikoftal<sup>®</sup> comporte des promoteurs d'adhérence et nous avons observé que l'amélioration de l'adhérence revêtement/substrat contribue à l'augmentation de la résistance à la rayure.

Bien que ne connaissant pas exactement la structure chimique du prépolymère Silikoftal<sup>®</sup>, nous savons néanmoins que la phase inorganique est synthétisée à partir de précurseurs trifonctionnels et conduit à une phase inorganique de silice ( $\text{SiO}_{3/2}$ ) moins dense qu'une phase inorganique synthétisée à partir du TEOS ( $\text{SiO}_2$ ), comme dans le cas des matériaux hybrides élaborés au cours de cette thèse.

### 3.3.2.2. Revêtements hybrides présentant une morphologie de type continuum organique

Le comportement des revêtements présentant une morphologie de type continuum organique (H40-5 et H40-nanocharges) après une rayure à 200°C est observé sur la Figure 41.

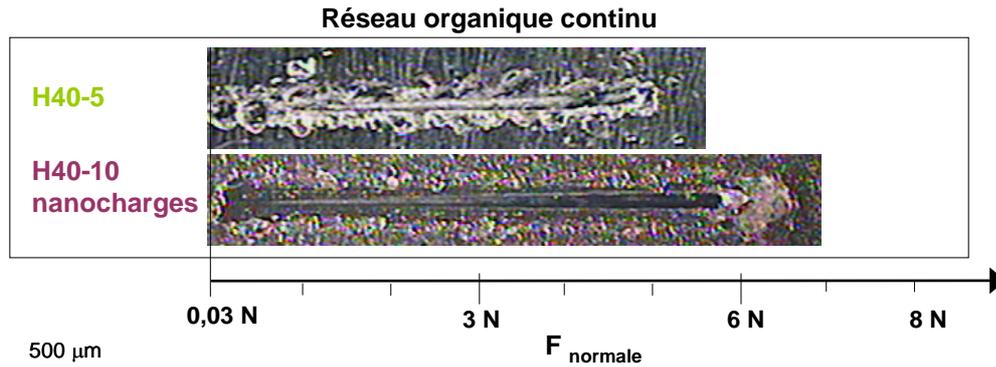


Figure 41 : Observation microscopique de la résistance après la rayure à 200°C des revêtements hybrides ayant une morphologie de type continuum organique

Comme ce qui a été montré lors d'une rayure à température ambiante, les revêtements hybrides ne présentent pas d'endommagement de type fragile à 200°C mais un endommagement de type ductile avec un 'bourlet' de matière qui est poussé lors de la rayure devant l'indenteur et que l'on retrouve en fin de rayure. Rappelons qu'à 200°C, tous les revêtements hybrides étudiés sont au-delà de leur température de transition vitreuse. Ainsi, lorsque la phase continue est organique (H40-5, H40-10 nanocharges), celle-ci est dans un état caoutchoutique voire liquide.

De plus, les revêtements ne changent pas de comportement durant le temps d'analyse. En effet, la post-condensation à 200°C n'est pas suffisante pour améliorer les propriétés de résistance à la rayure. Comme le montre la Figure 42, à 200°C l'indenteur atteint très rapidement le substrat, ce qui montre qu'il n'y a aucune résistance mécanique de la matrice polyester H40 au-delà de  $T_{\alpha}$  (25°C pour le H40) pour les revêtements H40-5 et H40-nanocharges.

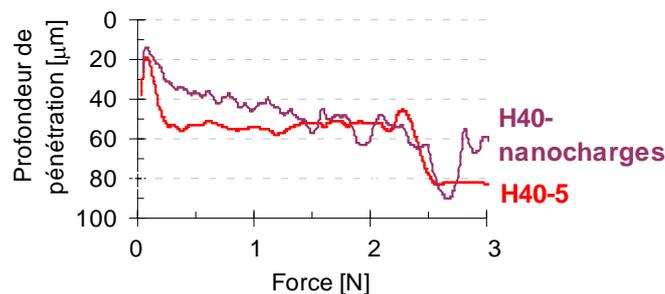


Figure 42 : Profondeur de pénétration de l'indenteur lors de la rayure à 200°C sur les revêtements H40-5, et H40-nanocharges

### 3.3.3. Bilan

Lors d'une rayure à 200°C, les revêtements hybrides à base de polyester hyperramifié et d'oligoester aliphatique, ayant un continuum inorganique, ont un comportement de type

fragile plus accentué qu'à température ambiante. Cette tendance se traduit par des valeurs de charges critiques faibles avec une délamination du revêtement qui est atteinte rapidement.

De plus, les revêtements, H40-10, H20-10 et H20-5, présentant un comportement intermédiaire fragile-ductile intéressant à température ambiante ne présentent plus la meilleure résistance à la rayure à 200°C. Au contraire, la plus faible teneur en silice par rapport aux revêtements contenant 20% massique de silice semble limiter la résistance à la rayure.

La résistance à la rayure du polyester-polysiloxane diminue à 200°C, mais reste nettement plus élevée que celles observées pour les revêtements élaborés dans le cadre de ce travail de thèse. L'origine de cette différence est difficile à identifier étant donné la faible connaissance concernant la microstructure et la morphologie du polyester-polysiloxane.

Les revêtements hybrides à base de polyester hyperramifié H40 et ayant un continuum organique présentent, face à une rayure, un comportement de type ductile plus marqué du fait probablement de la température du test bien au-dessus de la valeur la transition mécanique du revêtement.

## 4. CONCLUSIONS

D'un point de vue général, la stabilité thermique résultant de l'application d'une montée en température, est améliorée lorsque la morphologie du revêtement hybride tend vers un continuum inorganique. La présence d'un continuum inorganique dense, contrôlé par l'augmentation de la teneur en composés inorganiques, inhibe la diffusion de l'oxygène susceptible de dégrader la composante organique ainsi que la diffusion des vapeurs des composés organiques dégradés, ce qui retarde la dégradation thermique du matériau hybride. De plus, une nanostructuration homogène à très petite échelle permet de retarder la dégradation de la phase organique par l'augmentation d'interfaces O/I, ce qui est plus facilement atteint en élaborant des matériaux hybrides à travers les réactions d'hydrolyse/condensation d'un précurseur inorganique *in-situ* au sein d'une matrice organique plutôt que l'addition de nanocharges préformées telles que la silice pyrogénée.

Lorsque la stabilité thermique des films hybrides face à une flamme est simulée *via* une isotherme sous atmosphère oxydante à haute température (300°C) pendant 11 h, la phase organique est dégradée au maximum quelque soit la morphologie finale des films hybrides à base de polyesters et oligoesters aliphatiques. La stabilité thermique peut être améliorée en modifiant la nature chimique des phases organiques et inorganiques par exemple en incorporant des noyaux aromatiques dans la structure des précurseurs organiques ou inorganiques, ce qui a été fait pour les films à base de dérivés tanniques et de Silikoftal. En revanche, la masse molaire de la composante organique ne semble pas conditionner la stabilité thermique.

Les propriétés mécaniques de surface ont été étudiées en analysant la résistance à la rayure grâce à l'utilisation d'un microscratch testeur. L'établissement des conditions du test, telles que l'épaisseur du revêtement, le type d'indenteur, son diamètre, le traitement de surface du substrat est primordial pour que l'analyse soit reproductible et pour comparer les revêtements entre eux. L'adhérence à l'interface substrat/revêtement a une grande importance et son amélioration peut améliorer les propriétés mécaniques de surface.

Deux types de comportement face à la rayure ont été observés. Le premier concerne un comportement de type ductile où l'indenteur s'enfonce progressivement dans le revêtement jusqu'à atteindre le substrat et le rayer. Le second est un comportement de type fragile pour

lequel une déformation plastique apparaît lorsque les contraintes locales deviennent trop élevées conduisant à des craquelures, fissures, éclats puis à une délamination du revêtement. Ce comportement est associé à la présence d'une phase inorganique continue et retarde la rayure du substrat.

La résistance à la rayure à température ambiante peut être améliorée en réduisant l'ampleur des dommages en modulant la proportion des phases O/I pour trouver la plage dans laquelle le revêtement hybride a un comportement fragile/ductile intermédiaire. C'est le cas des revêtements hybrides à base de polyesters hyperramifiés H20 et H40 et contenant 10% massique équivalent silice. Il a été remarqué, que pour une faible teneur en composés inorganiques (inférieure à 10% massique éq. SiO<sub>2</sub>) la morphologie peut évoluer par réaction de post-condensation lorsque le revêtement est soumis à haute température (200°C). L'évolution de la morphologie des revêtements élaborés par voie sol-gel est un fait qui peut modifier les propriétés finales des revêtements et doit être prise en compte lors de l'élaboration de nouveaux revêtements.

Lorsque le revêtement est étudié à haute température, 200°C, la contribution mécanique du polymère semble diminuer au-delà de la transition vitreuse ce qui augmente le caractère fragile du revêtement, caractéristique d'un continuum inorganique. La résistance mécanique de surface à haute température reste mal comprise pour l'instant nécessitant une étude plus approfondie. Afin d'améliorer la résistance à la rayure à haute température, il faut promouvoir l'adhérence substrat aluminium/revêtement mais aussi étudier plus en détails la nature de la phase inorganique, la nature de la phase organique, l'interface O/I et la nature des interactions O/I.

## 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Zou, H.; Wu, S.; Shen, J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (9), 3893-3957.
2. Mammeri, F.; Bourhis, E. L.; Rozes, L.; Sanchez, C., Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Material Chemistry* **2005**, 15, 3787-3811.
3. Amerio, E.; Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Rizza, C., Preparation and characterization of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1287-1292.
4. Tian, D.; Dubois, P.; Jérôme, R., Biodegradable and biocompatible inorganic-organic hybrid materials. I. Syntheses and characterization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry* **1997**, 35, (11), 2295.
5. Jena, K. K.; Raju, K. V. S. N., Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyurethane Hybrids Using Tetraethoxysilane (TEOS) As Cross-Linker. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 9214-9224.
6. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate). *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, (3), 259-266.
7. Zou, J.; Shi, W.; Hong, X., Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process. *Composites* **2005**, Part A: 36, 631-637.
8. Mammeri, F.; Rozes, L.; Bourhis, E. L.; Sanchez, C., Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid materials. *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, 26, (3), 267-272.
9. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W., Preparation and characters of hyperbranched polyester-based organic-inorganic hybrid material compared with linear polyester. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16, 55-60.
10. Malucelli, G.; Priola, A.; Sangermano, M.; Amerio, E.; Zini, E.; Fabbri, E., Hybrid nanocomposites containing silica and POE segments: preparation through dual-curing process and characterization. *Polymer* **2005**, 46, 2872-2879.
11. Jena, K. K.; Raju, K. V. S. N., Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyurethane-Urea/Silica Based Hybrid Coatings. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2007**, 46, 6408-6416.
12. Chang, T. C.; Wang, Y. T.; Hong, Y. S.; Chiu, Y. S., Organic-inorganic hybrid materials. V. Dynamics and degradation of poly(methyl methacrylate) silica hybrids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, (11), 1972-1980.

13. Malzbender, J.; den Toonder, J. M. J.; Balkenende, A. R.; de With, G., Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, 36, (2-3), 47-103.
14. Wung, M. H. The development of scratch test methodology and characterization of surface damage of polypropylene. Thesis, Texas A&M University, Nanyang Technological University, 2003.
15. Barthel, E.; Perriot, A.; Dalmas, D.; Sondergard, E.; Nael, P., Surface mechanics of functional thin films on glass surfaces. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, (22-23), 6181-6184.
16. Bautista, Y.; Gómez, M. P.; Ribes, C.; Sanz, V., Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings* In Press, Corrected Proof.
17. Barletta, M.; Bellisaro, D.; Rubino, G.; Ucciardello, N., Scratch and wear resistance of transparent topcoats on carbon laminates. *Progress in Organic Coatings* **2010**, 68, (1-2), 100-110.
18. Jardret, V.; Morel, P., Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers: relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures. *Progress in Organic Coatings* **2003**, 48, (2-4), 322-331.
19. Sung, L.-P.; Drzal, P. L.; VanLandingham, M. R.; Wu, T. Y.; Chang, S.-H., Metrology of characterizing scratch resistance of polymers coatings. *JCT Research* **2005**, 2, (8), 583-589.
20. Blees, M. H.; Winkelman, G. B.; Balkenende, A. R.; den Toonder, J. M. J., The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol-gel coating on polypropylene. *Thin Solid Films* **2000**, 359, (1), 1-13.
21. Amerio, E.; Fabbri, P.; Malucelli, G.; Messori, M.; Sangermano, M.; Taurino, R., Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 129-133.
22. Malzbender, J.; de With, G., Analysis of scratch testing of organic-inorganic coatings on glass. *Thin Solid Films* **2001**, 386, (1), 68-78.
23. Nemeth, S., Modelling of the scratch resistance of particle filled sol-gel coatings on aluminium. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5355-5359.
24. Krupicka, A.; Johansson, M.; Hult\*, A., Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings. *Progress in Organic Coatings* **2003**, 46, 32-48.
25. Wong, J. S. S.; Sue, H.-J.; Zeng, K.-Y.; Li, R. K. Y.; Mai, Y.-W., Scratch damage of polymers in nanoscale. *Acta Materialia* **2004**, 52, (2), 431-443.
26. Hainsworth, S. V.; Kilgallon, P. J., Temperature-variant scratch deformation response of automotive paint systems. *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, (1), 21-27.

27. 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, 1056–1062.
28. ALCAN, Tenue au feu de l'aluminium. In pp 137-144.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse a été d'élaborer de nouveaux revêtements hybrides O/I de morphologie contrôlée afin de répondre aux exigences requises pour une application en tant que revêtements pour des articles culinaires: c'est-à-dire une aptitude à être facilement embouti lors du procédé de fabrication des articles et conservant des propriétés finales de haute stabilité thermique (300°C) et de résistance à la rayure du revêtement.

Pour répondre à ces attentes, une phase inorganique a été générée *in-situ* par des réactions d'hydrolyse/condensation d'un précurseur inorganique silicié (TEOS) au sein de matrices polyesters de microstructures variées telles que des polyesters hyperramifiés (BOLTORN<sup>®</sup> H20 et H40,  $\overline{M}_w$  : 1 750 et 7323 g/mol respectivement), un oligoester aliphatique ramifié (SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS,  $\overline{M}_w$  : 2500 g/mol), un oligoester aromatique ramifié (dérivé de l'acide tannique,  $\overline{M}_w$  : 440 g/mol). Deux étapes se sont avérées nécessaires pour élaborer ces matériaux hybrides O/I : (*étape 1*) initiation et avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation du précurseur inorganique au sein du polyester en solution et (*étape 2*) application de la solution hybride sous forme de films ou revêtements suivie d'une étape de séchage et de post-condensation permettant d'obtenir la structuration O/I conditionnant les propriétés finales. La combinaison d'une composante organique à une composante inorganique permet d'associer les propriétés intrinsèques à chacune des phases à condition de créer une structuration à l'échelle nanométrique permettant d'augmenter grandement le nombre d'interfaces O/I. Cette condition indispensable explique l'utilisation de polyesters ou oligoesters fortement hydroxylés (205 à 530 mg KOH/g) et d'un catalyseur acide, HCl, lors de la synthèse favorisant une hydrolyse rapide du TEOS pour former des fonctions silanol susceptibles d'interagir avec les nombreuses fonctions hydroxyle et carbonyle du polyester. Ainsi, la miscibilité des espèces organiques et inorganiques est améliorée et permet de limiter la séparation de phase induite (RIPS) lors des réactions de condensation conduisant à une structuration O/I à l'échelle nanométrique. L'importance d'autres paramètres de synthèse allant dans ce sens a été observée, tels que l'utilisation d'un rapport stœchiométrique H<sub>2</sub>O/TEOS (*R*) de 4 plutôt que sous-stœchiométrique (*R* = 1) pour favoriser le nombre de fonctions silanol, ou encore un temps de synthèse lors de l'étape 1 inférieure à 6 h (90°C) pour éviter la formation de macrocondensats inorganiques.

En comparaison à ces systèmes hybrides O/I, une matrice polyester-polysiloxane commerciale (SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL) a été étudiée en parallèle.

L'ensemble des revêtements hybrides O/I synthétisés sont homogènes et transparents à l'exception de celui réalisé au  $R=1$ . Le procédé de synthèse adopté et le choix des constituants organiques et inorganiques conduisent à un continuum riche en espèces inorganiques avec des interfaces O/I diffuses pour lesquelles les phases interagissent fortement *via* des interactions hydrogène et des couplages covalents de type -SiOC-. Cette morphologie est plus particulièrement obtenue lorsque les polyesters hyperramifiés Boltorn<sup>®</sup> H40 et H20 sont utilisés. L'emploi d'oligoesters aliphatiques ramifiés Synthoester<sup>®</sup> génère une séparation de phase conduisant à des phases de composition intermédiaire et à une interphase O/I peu étendue du fait d'un problème de miscibilité initiale des composants. La présence d'un continuum inorganique est remarquable étant donné la faible teneur en espèces inorganiques ( $\leq 20\%$  massique équivalent silice) et s'explique par le fait de la microstructure particulière (fortement ramifiée et nombreuses fonctions hydroxyle) des polyesters utilisés. Cette morphologie est favorisée lorsque la teneur en espèces inorganiques augmente (percolation des nanocondensats favorisée) et lorsque la masse molaire est diminuée (7 323 à 1 750 g/mol). La morphologie du matériau hybride à base de polyester H40 et contenant une très faible teneur en composés inorganiques (5% massique éq. SiO<sub>2</sub>) est constituée de pré-condensats inorganiques, prédisposés autour des macromolécules de polyester hyperramifié du fait de leur microstructure particulière. En cas de post-condensation de ce matériau hybride O/I, sa morphologie peut évoluer vers un continuum inorganique (phénomène d'inversion de phase obtenu grâce à la percolation des composés inorganiques). En revanche, l'utilisation de composés inorganiques de très faible masse molaire tels que les dérivés tanniques (440 g/mol) bien qu'ils soient fortement hydroxylés ne permet pas l'obtention d'un continuum inorganique. L'organisation interne des phases O/I est reliée aux propriétés macroscopiques.

En terme de propriétés thermiques, elles sont améliorées de façon significative lorsque (i) la proportion d'espèces stables thermiquement augmente telles que des noyaux aromatiques, ce qui explique la meilleure tenue thermique des revêtements hybrides O/I à base de polyester-polysiloxane et de dérivés tanniques, et/ou (ii) la teneur en composés inorganiques augmente. De plus, la présence d'une structuration à l'échelle nanométrique favorise une meilleure stabilité thermique des revêtements de part une interface O/I importante et explique les meilleurs résultats obtenus par procédé sol-gel plutôt que l'addition de nanocharges préformées.

En termes de propriétés mécaniques de surface, on distingue deux comportements : un comportement fragile caractéristique de matériaux inorganiques et un comportement ductile dans le cas de certains matériaux polymères. Afin d'améliorer la résistance à la rayure des revêtements hybrides O/I élaborés, un comportement intermédiaire (fragile/ductile) doit être trouvé. Les matériaux hybrides O/I composés d'un continuum dense riche en espèces inorganiques, tels que les revêtements H40-20, H20-20, H20-10 et Silikofal, conduisent à un comportement trop fragile. A l'inverse, les revêtements H40-5 ou encore H40-10 nanocharges au sein desquels des nanodomains inorganiques sont dispersés dans la matrice polyester ne résistent pas suffisamment à la force appliquée lors d'une rayure et le substrat est rayé rapidement. Dans le cas intermédiaire, pour les revêtements H40-10, H20-10 et H20-5, la structuration O/I est telle que le continuum riche en composés inorganiques est suffisant pour permettre de retarder l'enfoncement de l'indenteur lors de la rayure, tandis que les domaines riches en composés organiques peuvent absorber plus les contraintes créées dans le revêtement lors de la rayure. Lorsque la température du revêtement hybride O/I est supérieure à la température de transition vitreuse de la composante organique, la contribution mécanique du polymère est diminuée, (i) la fragilité du revêtement est augmentée avec un continuum inorganique, (ii) au contraire la ductilité est favorisée. Une étude supplémentaire serait nécessaire afin de comprendre les mécanismes relatifs à ce comportement afin de conserver les propriétés de résistance à la rayure observées à température ambiante

L'élaboration de tels systèmes hybrides à base d'espèces organiques fortement hydroxylées et ramifiées et d'un précurseur inorganique dans des conditions de synthèse en catalyse acide permet de modifier considérablement les propriétés thermomécaniques ( $T\alpha$ ,  $E'$ ) grâce à une structuration des phases O/I à très petite échelle ( $\leq$  quelques nm) et de type continuum inorganique. En revanche, ce système peut être amélioré en terme de stabilité thermique avec par exemple l'utilisation d'une composante organique plus stable thermiquement, ou en créant des liaisons covalentes entre les phases organiques et inorganiques plus stables (du type -SiC-), ou encore en utilisant d'autres précurseurs inorganiques tels qu'un phényle triéthoxysilane. Ces axes de travail semblent également pertinents pour tenter d'améliorer les propriétés de résistance à la rayure à haute température des revêtements hybrides O/I. La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la rayure d'un revêtement est complexe du fait des nombreux paramètres pouvant intervenir, ce qui

nécessiterait un travail plus approfondi sur l'influence et l'importance des paramètres les plus pertinents.

# ANNEXES A

---

## ETUDES COMPLEMENTAIRES



## SOMMAIRE

<b>Annexe A.1. Formulations a base de polyester-polysiloxane et de nanocharges préformées.....</b>	<b>216</b>
<b>1. Choix des nanocharges préformées .....</b>	<b>216</b>
<b>2. Elaboration des dispersions Silikoftal /nanocharges préformées .....</b>	<b>216</b>
2.1. Conditions expérimentales .....	216
2.2. Morphologie .....	216
2.3. Propriétés de stabilité thermique et mécanique de surface.....	216
<b>3. Bilan.....</b>	<b>216</b>
<b>Annexe A.2. Cycle de post-condensation (étape 2).....</b>	<b>217</b>
<b>Annexe A.3. Fonctionnalisation chimique du polyester hyperramifié .....</b>	<b>218</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>219</b>

## ANNEXE A.1. FORMULATIONS A BASE DE POLYESTER-POLYSILOXANE ET DE NANOCHARGES PREFORMEES

L'addition de nanocharges préformées est une voie envisagée pour améliorer les propriétés mécaniques de surface et par la même occasion la stabilité thermique.<sup>1</sup> Des nanocharges préformées, de nature chimique et teneur variées, ont été incorporées à la matrice polyester-polysiloxane SILIKOFTAL<sup>®</sup>.

### 1. CHOIX DES NANOCHARGES PREFORMEES

Deux types de nanocharges préformées ont été sélectionnées : (i) de la silice pyrogénée avec différentes fonctionnalisations de surface et (ii) des nanocharges d' $\alpha$ -alumine.

Le premier type de nanocharges préformées utilisées concerne des silices synthétiques amorphes et divisées qui conduisent à de grandes surfaces spécifiques en raison de leur géométrie (arrangement aléatoire des tétraèdres) et de leur porosité.<sup>2</sup> Leurs propriétés de surface, notamment en termes d'interactions physico-chimiques les rendent intéressantes. Lors de cette étude, on a choisi d'utiliser des silices pyrogénées (de chez Wacker) de surface spécifique 200 m<sup>2</sup>, de densité 2,2 cm<sup>3</sup> et ayant trois natures de chimie de surface différentes (Figure 1) (i) silice entièrement hydrophile avec des groupements silanol en surface (HDK<sup>®</sup> N20), (ii) silice entièrement hydrophobe modifiée en surface avec des groupements diméthylsiloxyle (HDK<sup>®</sup> H18), (iii) silice semi-hydrophile semi-hydrophobe (HDK<sup>®</sup> H20).

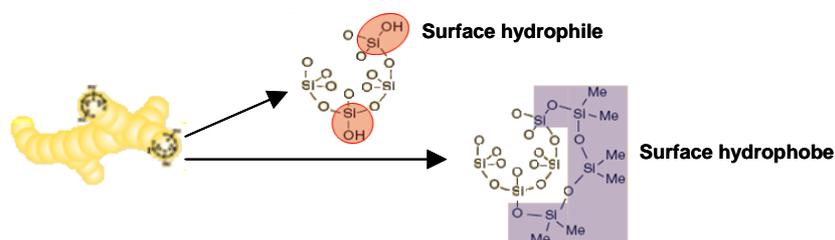


Figure 1 : Surface de la silice pyrogénée et modification de surface possible pour la rendre hydrophobe<sup>2</sup>

Des nanocharges d'alumine sous forme corindon, plus connues sous le nom d' $\alpha$ -alumine ont été également utilisées (Figure 2). L'alumine a l'avantage d'être stable thermiquement et d'apporter de part sa structure et donc sa dureté une résistance à l'abrasion. Notons qu'elle est vendue pré-dispersée dans du toluène (Novogard<sup>®</sup> CDS 30 - Clariant) ce qui facilite son

incorporation dans la matrice polyester-polysiloxane, elle a une surface spécifique de  $25 \text{ m}^2$ , une densité de  $3,7$  à  $4,5 \text{ g.cm}^3$ , et des tailles variant de  $100$  à  $200 \text{ nm}$ .

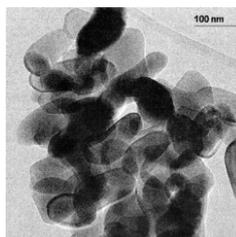


Figure 2 : Cliché MET d' $\alpha$ -alumine Novogard®

## 2. ELABORATION DES DISPERSIONS SILIKOFTAL /NANOCHARGES PREFORMEES

La condition *sine qua none* pour obtenir une amélioration significative des propriétés du revêtement hybride O/I est de parvenir à disperser ces nanocharges de manière homogène dans la matrice polymère. Pour se faire, il est nécessaire de mettre en œuvre des méthodes de dispersion apportant une énergie suffisante pour casser les agglomérats, voire même de modifier la chimie de surface des particules ou du polymère.<sup>1, 3, 4</sup>

### 2.1. Conditions expérimentales

Les nanocharges sont ajoutées progressivement à la matrice polyester-polysiloxane et dispersées (Disperseur Rayneri) à une vitesse de  $1\ 000 \text{ tr/min}$  pendant  $30 \text{ min}$ , puis  $1\ 600 \text{ tr/min}$  pendant de nouveau  $30 \text{ min}$ . Les caractéristiques des dispersions étudiées sont présentées dans le Tableau 1.

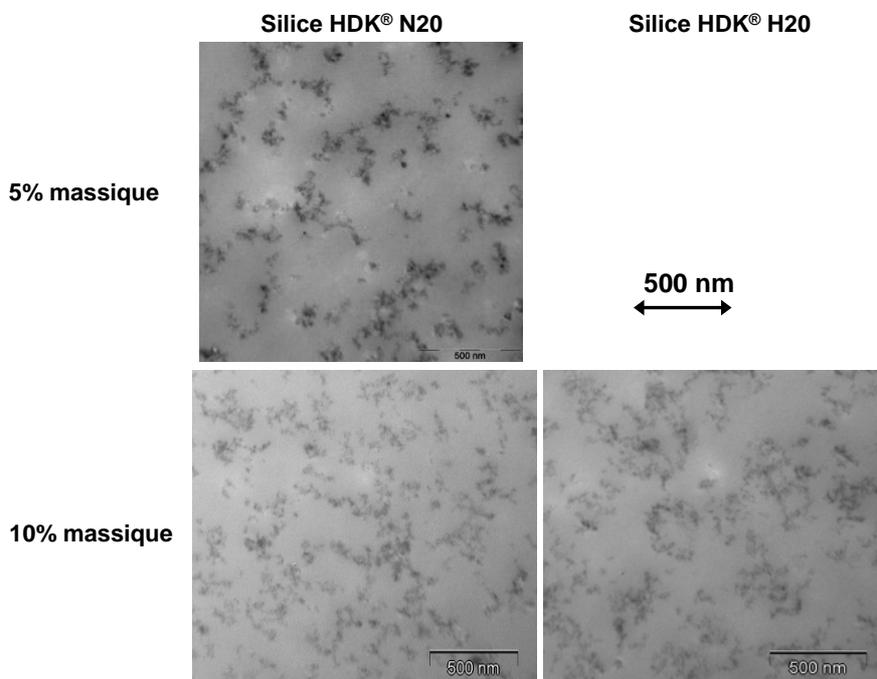
	% en masse	% en volume	Nom
Silice pyrogénée	5	2,3	Silikoftal- 5 N20 ou H20 ou H18
	10	4,5	Silikoftal- 10 N20 ou H20 ou H18
$\alpha$ -alumine	5	1,1 à 1,4	Silikoftal- 5 $\alpha$ -alumine

Tableau 1 : Formulations de nanocomposites réalisées

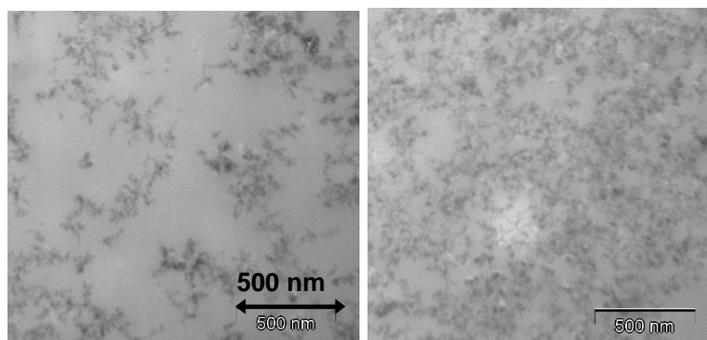
### 2.2. Morphologie

L'état de dispersion des nanocharges inorganiques a été observé par microscopie électronique à transmission.

Pour les dispersions à base de silice pyrogénée (5 à 10% en masse), des agrégats de 20 à 200 nm (Figure 3) sont répartis de façon homogène au sein du polyester-polysiloxane quelque soit la chimie de surface de la silice à l'exception de celle entièrement hydrophobe (HDK<sup>®</sup> H18) (Figure 4).



**Figure 3 : Clichés MET des films à base de polyester-polysiloxane et de silice pyrogénée à caractère 100% hydrophile et semi-hydrophile/semi-hydrophobe (HDK<sup>®</sup> N20 et H20)**



**Figure 4 : Clichés MET des films à base de polyester-polysiloxane et de silice pyrogénée à caractère 100% hydrophobe (HDK<sup>®</sup> H18)**

Pour une dispersion contenant de la silice hydrophobe (HDK<sup>®</sup> H18), des zones plus concentrées en nanocharges de silice sont observées (zone de longueur supérieure à 50  $\mu\text{m}$ ) ce qui s'explique par une affinité matrice-charge moins bonne en présence de groupements hydrophobes.

La dispersion d'alumine au sein du polyester-polysiloxane est homogène avec la présence d'agglomérats de 100 à 400 nm (Figure 5).

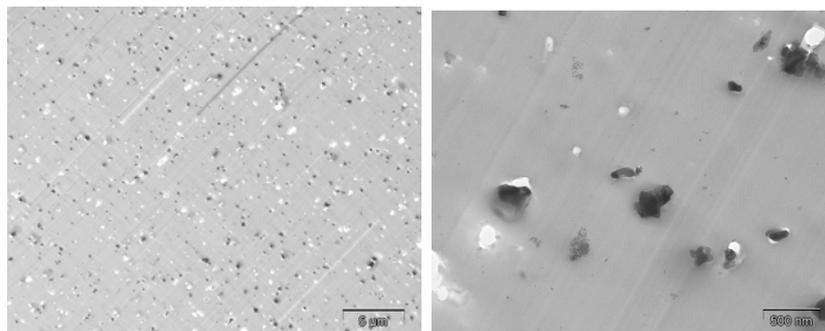


Figure 5 : Clichés MET de film de polyester-polysiloxane contenant 5% en masse d' $\alpha$ -alumine

Notons l'endommagement de ce film lors de la découpe de l'échantillon MET du aux particules et/ou agrégats déplacés dans le sens de la coupe du film montre la plus grande dureté de l' $\alpha$ -alumine et son caractère abrasif.

Le procédé de dispersion est validé du fait des dispersions homogènes pour la majeure partie des matériaux hybrides nanochargés élaborés. L'influence de l'addition de ces nanocharges au sein du polyester-polysiloxane commercial sur le comportement thermomécanique des revêtements hybrides est observée (Figure 6 et Figure 7).

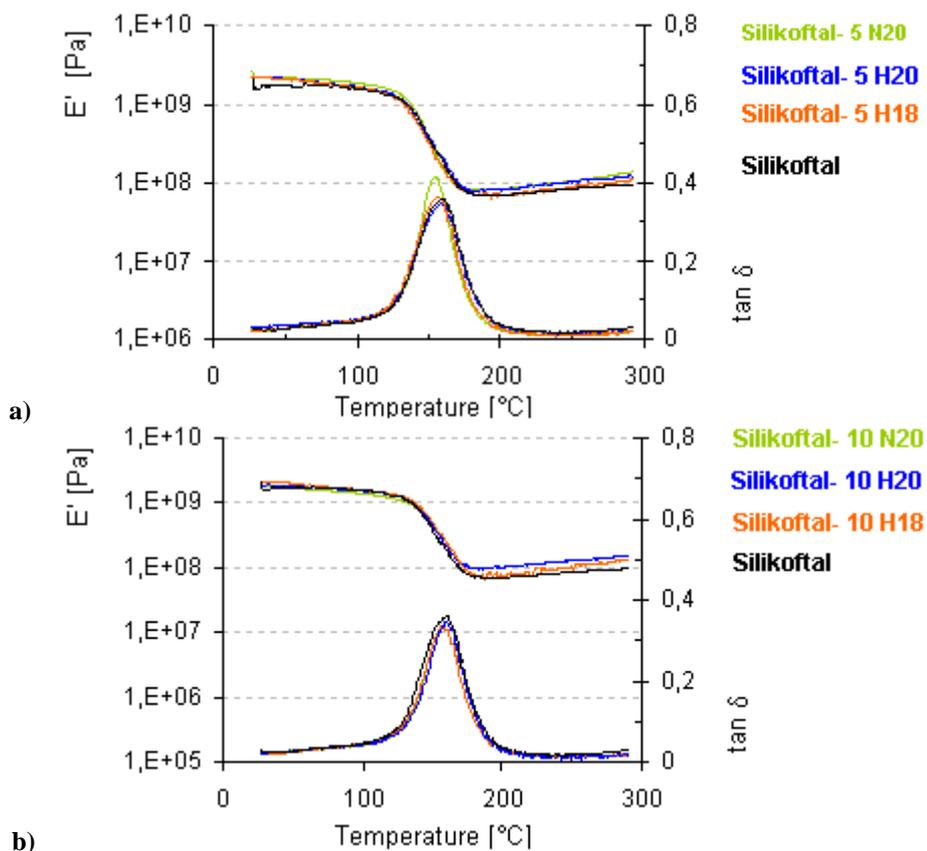
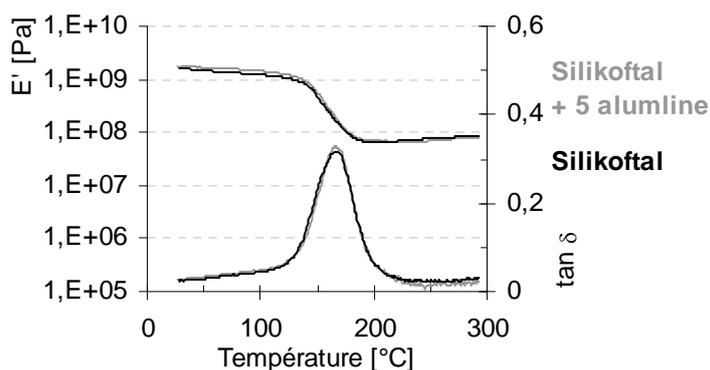


Figure 6 : Influence de la nature chimique à la surface de la silice pyrogénée, (↔) hydrophile (N20), (↔) ½ hydrophile ½ hydrophobe (H20), (↔) hydrophobe (H18), additionné à a) 5% massique et b) 10% massique de silice au (↔) polyester-polysiloxane (Silikoftal) sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)

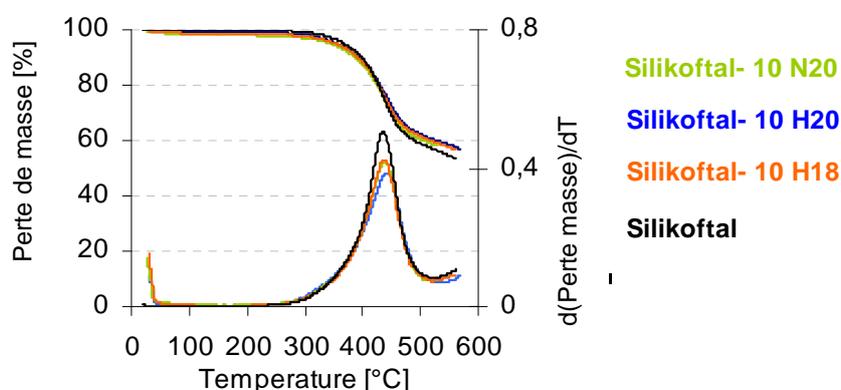


**Figure 7 : Influence de l'addition de 5% massique de nanocharges d' $\alpha$ -alumine au sein du polyester-polysiloxane (Silikoftal) sur les variations de module  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température (1 Hz, 0,03%, 2 K/min)**

L'addition de nanocharges préformées (5 ou 10% massique en composés inorganiques) ne modifie pas les valeurs de température de transition vitreuse ni de module  $E'$  au plateau caoutchoutique de la matrice polyester-polysiloxane Silikoftal (160°C et 70 MPa à 200°C respectivement). Le comportement thermomécanique est dominé par la structure O/I pré-existence du polyester-polysiloxane (20% équivalent silice) dont les nanodomains existent à plus petite échelle (< 10 nm) par rapport à ceux issus des nanocharges préformées. Le continuum inorganique, caractéristique d'un film de polyester-polysiloxane non chargé, est alors conservé après l'étape de post-condensation en présence de 5 à 10% massique de nanocharges préformées.

### 2.3. Propriétés de stabilité thermique et mécanique de surface

La Figure 8 représente la dégradation du polyester au sein de films à base de polyester-polysiloxane et de différentes nanocharges préformées (5% massique de silice).

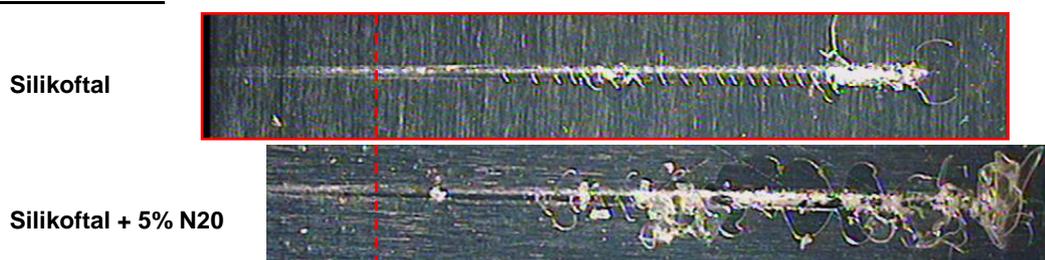


**Figure 8 : Influence de la nature chimique à la surface de la silice pyrogénée, (→) hydrophile (N20), (←) 1/2 hydrophile 1/2 hydrophobe (H20), (↔) hydrophobe (H18), additionné (5% massique de silice) au (↔) polyester-polysiloxane (Silikoftal) sur la dégradation du polyester**

L'addition de nanocharges préformées n'améliore pas la stabilité thermique du polyester. Pour les autres dispersions élaborées, la dégradation du polyester est semblable à celle de la matrice polyester-polysiloxane.

Le comportement mécanique de surface à 25°C et 200°C est illustré, Figure 9, seulement pour les revêtements à base d'une dispersion de Silikoftal et de 5% massique de silice pyrogénée HDK<sup>®</sup> N20 (hydrophile) du fait du comportement similaire des autres dispersions élaborées.

### Rayure à T ambiante



### Rayure à 200°C

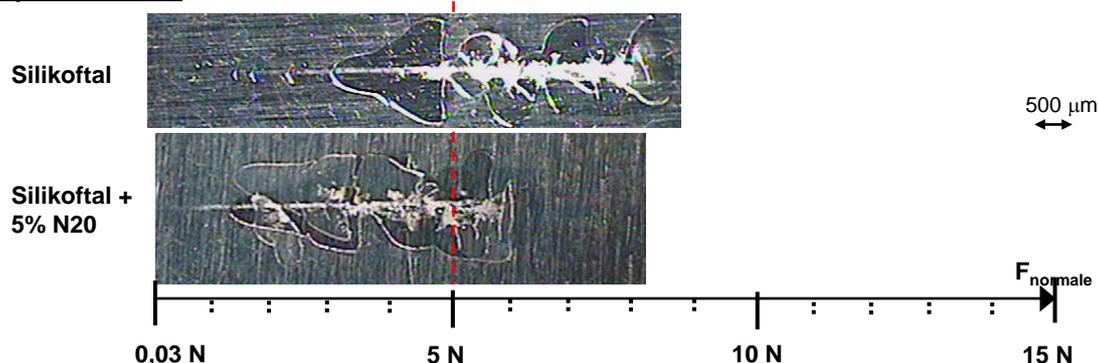


Figure 9 : Observation microscopique de la résistance après la rayure à 25°C et 200°C des revêtements hybrides à base de polyester-polysiloxane Silikoftal<sup>®</sup> et de 5% massique de silice pyrogénée (N20)

La présence de nanocharges préformées fragilise le revêtement hybride et favorise un comportement de type fragile (fissures, éclats ...).

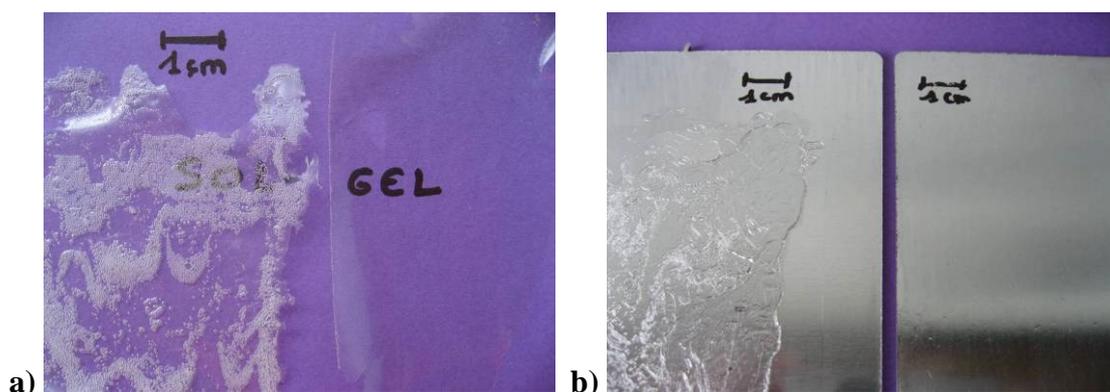
## 3. BILAN

L'addition de nanocharges préformées de silice pyrogénée ou d' $\alpha$ -alumine (5 à 10% massique) au sein d'une matrice O/I (Silikoftal<sup>®</sup>) possédant déjà une structure particulière (co-continuité organique/inorganique à l'échelle nanométrique) ne permet pas d'améliorer les propriétés de tenue thermique, ni de résistance à la rayure. Cette stratégie ne présente aucun

intérêt dans le cas de la matrice polyester-polysiloxane Silikoftal<sup>®</sup> et explique le développement de la stratégie d'élaboration d'une phase inorganique *in-situ* par voie sol-gel au sein d'une matrice polyester.

## ANNEXE A.2. CYCLE DE POST-CONDENSATION (ETAPE 2)

Une des difficultés consiste à obtenir des films et revêtements homogènes en épaisseur, sans imperfection ni en surface ni en volume (Figure 10). Par exemple, ces défauts peuvent être des bulles d'air piégées dans le revêtement générées par l'avancement très rapide de la post-condensation par rapport à l'évaporation des solvants, ou encore des craquelures dues à un phénomène de retrait pendant la post-condensation.



**Figure 10 : (a) Films libres et (b) revêtements à base de polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40/TEOS (20% massique équivalent SiO<sub>2</sub>) dont l'état en volume et en surface présente (à gauche de la photo) aucun ou (à droite de la photo) de nombreux défauts (bulles d'air)**

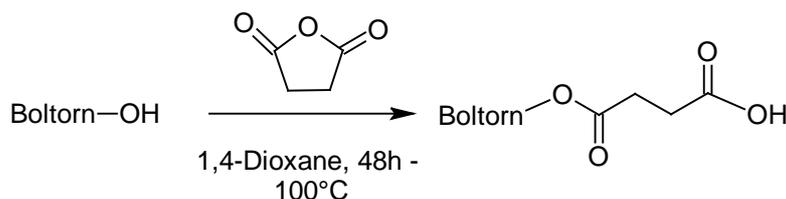
Un traitement thermique a été optimisé afin de réduire le nombre de défauts. Le traitement thermique appliqué débute par une isotherme à 50°C pendant 20 minutes, température à laquelle les cinétiques de post-condensation sont plus lentes et le dioxane ( $T_{\text{ébullition}} = 101^{\circ}\text{C}$ ) s'évapore grâce à la grande surface d'échange air/surface du revêtement. Puis, la post-condensation du système hybride O/I est favorisée par une augmentation progressive de la température jusqu'à 180°C suivie d'une isotherme pendant 4 h conduisant ainsi à un matériau hybride fortement réticulé.

## ANNEXE A.3. FONCTIONNALISATION CHIMIQUE DU POLYESTER HYPERRAMIFIE

La majeure partie de la thèse a consisté en l'élaboration de matériaux hybrides à base de polyesters hyperramifiés commerciaux non modifiés chimiquement. Toutefois, nous nous sommes penchés sur la fonctionnalisation des groupements hydroxyle du polyester Boltorn<sup>®</sup> H40 pour apporter des fonctions éthoxysilane (utilisation d'un agent de couplage). Certains auteurs, Y. Zhao<sup>5</sup> et E. Amerio<sup>6</sup>, observent une structuration O/I à plus petite échelle lorsqu'un agent est greffé au polyester et expliquent cette différence par la formation de liaisons covalentes entre les phases et ainsi former des matériaux hybrides de classe II.

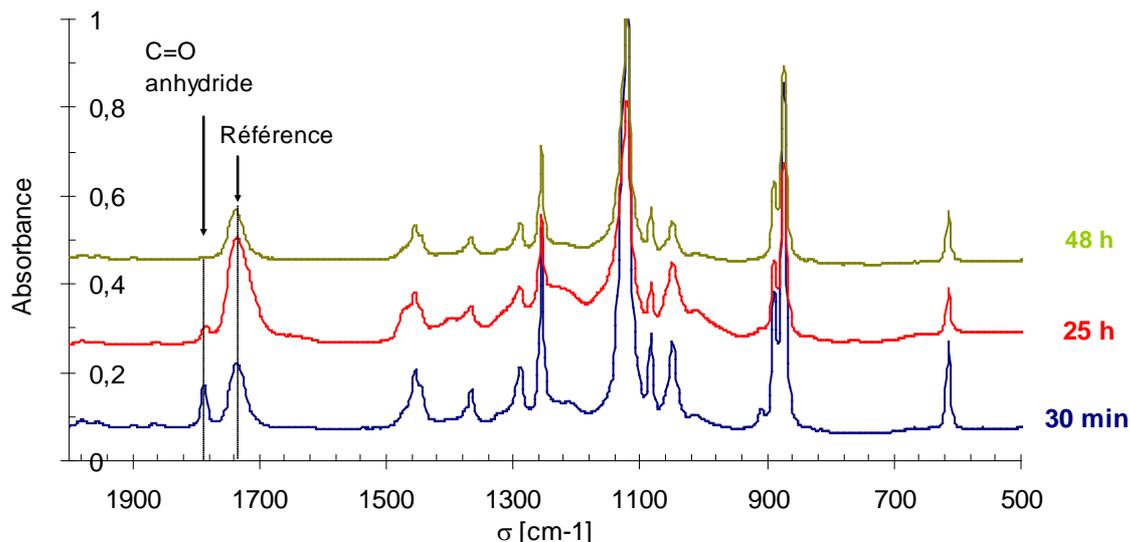
Pour ce travail de thèse, il a été choisi d'introduire sur le polyester hyperramifié des fonctions éthoxysilane afin de former des liaisons covalentes (ponts siloxane -SiOSi-) entre ces dernières et le TEOS. Pour ne pas modifier drastiquement la solubilité ou la miscibilité du polyester hyperramifié pour la synthèse du matériau hybride, une faible quantité de fonctions hydroxyle du Boltorn<sup>®</sup> H40 (8 sur 64) seulement a été modifiée. Le procédé de fonctionnalisation s'appuie sur deux étapes de synthèse selon un protocole issu de la littérature.<sup>5, 7, 8</sup>

La première étape s'appuie sur la réaction d'estérification entre le polyester et l'anhydride succinique dans du dioxane. L'attaque nucléophile de l'alcool sur le carbone électrophile de l'anhydride conduit à l'ouverture du cycle et à la formation d'acide carboxylique (Schéma 1).



**Schéma 1: Fonctionnalisation par des fonctions acide du polyester hyperramifié Boltorn<sup>®</sup> H40**

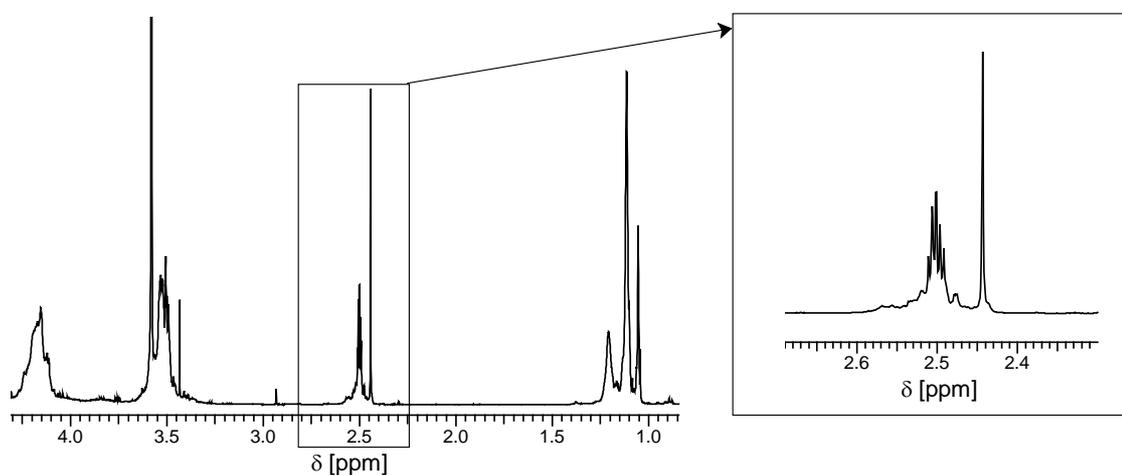
L'évolution de la réaction a été suivie par spectroscopie IRTF (Figure 11) en regardant l'évolution du rapport des absorbances du pic -C=O de l'anhydride à 1 793 cm<sup>-1</sup> sur le pic référence -C=O du carbonyle à 1 738 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 11 : Suivi cinétique par spectroscopie IRTF (sur pastille KBr, 25°C) lors de la première étape de fonctionnalisation du polyester Boltorn® H40: (↔) t + 30 min, (↔) t + 25 h, (↔) t + 48 h**

Ce rapport diminue de 0,79 à 0,38 ce qui met en évidence une diminution de la bande d'absorption caractéristique  $\text{-C=O}$  de l'anhydride succinique ( $1793\text{ cm}^{-1}$ ).

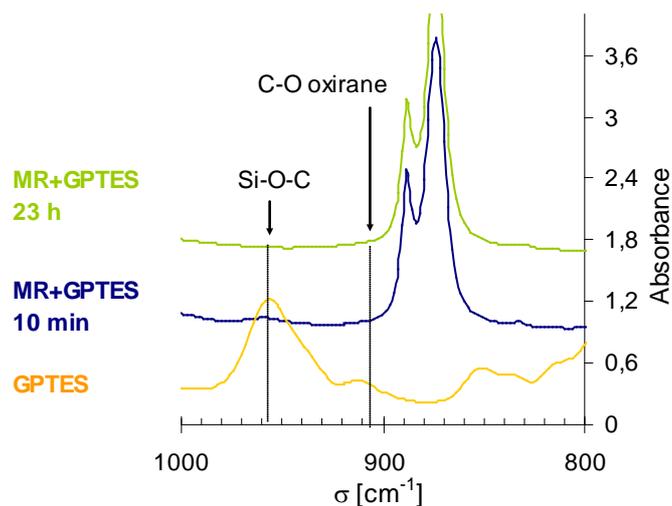
Par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 12), le déplacement caractéristique du  $\text{CH}_2\text{-COOH}$  vers 2,4 ppm n'est pas observable à cause d'un signal au même endroit d'un résidu protoné provenant du polyester ou du dioxane.



**Figure 12 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du Boltorn® H40 modifié par l'anhydride succinique après 24 h de réaction (98 mg/ml, DMSO- $d_6$ , 90°C, 400 MHz)**

L'intégration des résonances caractéristiques  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_q$  par analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (Tableau 2) permet de comparer la proportion des unités D, L et T du polyester avant et après modification des fins de chaînes.

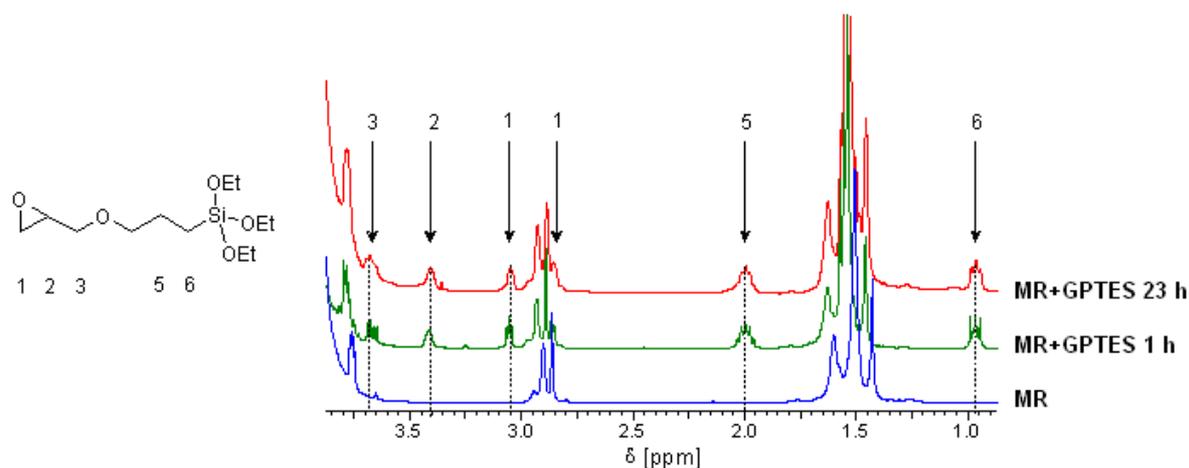




**Figure 13 :** Spectroscopie FT-IR (sur pastille KBr, 25°C) du GPTES, et du mélange réactionnel (MR) après 10 min puis 23 h de l'addition du GPTES (étape 2 de la fonctionnalisation du polyester hyperramifié)

Le spectre du GPTES seul montre deux signaux caractéristiques dans la zone de longueur d'onde observée : -Si-O-C- à  $950\text{ cm}^{-1}$  et -C-O oxirane à  $908\text{ cm}^{-1}$ . Après ajout du GPTES au mélange réactionnel, ces signaux sont difficilement distinguables par rapport aux signaux caractéristiques du polyester. La quantité de GPTES additionnée n'est pas suffisante pour suivre la réaction oxirane-acide par IR.

De même, par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 14), aucune évolution des déplacements chimiques du GPTES sont observés malgré l'ajout d'amine en large excès pour favoriser la réaction oxirane – acide.



**Figure 14 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  du Boltorn® H40 modifié par l'anhydride succinique ([GPTES]= 50 mg/ml, DMSO- $d_6$ , 25°C, 400 MHz) avant ajout du GPTES, après 1h, après 23h de réaction à 90°C

L'évolution de la réaction est dans les deux cas difficile à suivre, peut-être en raison d'une trop faible proportion de GPTES et de la présence de l'amine. De plus, une partie des

fonctions carboxylique créées pendant la première étape de fonctionnalisation peut être impliquée dans des couplages avec des fonctions hydroxyle du polyester. De ce fait la probabilité des réactions entre les fonctions oxirane de l'alcoxysilane et les fonctions acide du polyester diminue. D'après la littérature, ce type de couplage (carboxyle – oxirane) se fait couramment en présence d'un catalyseur. On suppose qu'après 23 h de réaction à 90°C quelques groupements éthoxysilanes ont été greffés sur le polyester hyperramifié.

Le revêtement hybride à base de TEOS et du polyester hyperramifié fonctionnalisé hydroxyle et siloxane n'a pas pu être appliqué sur substrat. Lors de la concentration du mélange réactionnel en fin de première étape, il existe une demixion formant deux phases distinctes ce qui traduit une probable modification des paramètres de solubilité du polyester fonctionnalisé modifiant le diagramme de phase. Les conditions d'évaporation du dioxane, 45°C sous vide (évaporateur rotatif), peut également favoriser le couplage entre les fonctions acide non réagies du polyester et les éthoxysilanes conduisant à la présence d'insolubles.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Zou, H.; Wu, S.; Shen, J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* **2008**, 108, (9), 3893-3957.
2. Wacker Perfect toner hide a secret :HDK® Pyrogenic Silica. <http://www.wacker.com/cms/en/products-markets/trademarks/hdk/hdk.jsp>
3. Bugnicourt, E.; a, J. G.; Gérard, J.-F.; Barthel, H., Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. *Polymer* **2007**, 48, 1596-1605.
4. Kickelbick, G., Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, 83-114.
5. Zhao, Y.; Zou, J.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and characterization of mesoporous silica spheres with bimodal pore structure from silica/hyperbranched polyester nanocomposites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 92, 251-258.
6. Amerio, E.; Sangermano, M.; Malucelli, G.; Priola, A.; Rizza, C., Preparation and characterization of hyperbranched polymer/silica hybrid nanocoatings by dual-curing process. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 1287-1292.
7. Zou, J.; Zhao, Y.; Shi, W.; Tang, L., Preparation and properties of proton conducting organic-inorganic hybrid membranes base don hyperbranched aliphatic polyester and phosphoric acid. *Journal of Membrane Science* **2004**, 245, 35-40.
8. Zou, J.; Shi, W.; Hong, X., Characterization and properties of a novel organic-inorganic hybrid based on hyperbranched aliphatic polyester prepared via sol-gel process. *Composites* **2005**, Part A: 36, 631-637.



# ANNEXE B

---

## **FORMULATION PAR PROCÉDE INDUSTRIEL ET PROPRIÉTÉS D'USAGE**



## SOMMAIRE

<b>1. Introduction .....</b>	<b>236</b>
<b>2. Développement d'une formulation adaptée à la mise en œuvre industrielle .....</b>	<b>237</b>
2.1. « Scale-up » de la synthèse de la formulation du polyester hyperramifié H40/tétraéthoxysilane de référence .....	237
2.1.1. Dispositif .....	237
2.1.2. Reproductibilité en fin d'étape d'hydrolyse et de pré-condensation (étape 1).....	238
2.1.3. Reproductibilité en fin d'étape de post-condensation (étape 2) .....	238
2.1.3.1. Reproductibilité de la morphologie .....	238
2.1.3.2. Reproductibilité des propriétés de stabilité thermique et mécanique de surface .....	240
2.2. Formulation et élaboration des revêtements hybrides .....	241
2.2.1. Formulation par ajout d'additifs .....	242
2.2.1.1. Solvants et agents d'étalement .....	242
2.2.1.1.1. Influence du monopropylène glycol sur la morphologie finale des films hybrides .....	243
2.2.1.1.2. Influence du monopropylène glycol sur les propriétés finales des films hybrides .....	244
2.2.1.1.3. Bilan .....	245
2.2.1.2. Promoteurs d'adhérence .....	245
2.2.2. Etat de surface du substrat .....	246
2.3. Bilan .....	246
<b>3. Propriétés des revêtements hybrides .....</b>	<b>246</b>
3.1. Propriétés d'usage .....	247
3.2. Caractère emboutissable .....	250
<b>4. Conclusion et perspectives .....</b>	<b>251</b>

# 1. INTRODUCTION

Dans le cadre du projet Duramat, en partenariat avec la société Tefal<sup>®</sup>, les revêtements hybrides O/I ont été élaborés dans l'optique d'être appliqués sur des supports en aluminium pour des articles culinaires. Cette annexe vise à déterminer les performances des articles revêtus des systèmes hybrides O/I élaborés lors de la thèse dans leur environnement d'usage (propriétés d'usage): (i) stabilité à la flamme, (ii) résistance à la rayure. De plus, les nouveaux revêtements hybrides doivent pouvoir être emboutis sans endommagements lors du procédé de mise en œuvre. Par manque de temps, seuls les revêtements à base de polyester hyperramifié H40 et H20 et de TEOS ont été analysés et comparés au polyester-polysiloxane commercial (SILIKOFTAL<sup>®</sup> HTL).

Lorsque le revêtement est à base de composé organique (et non pas d'email), la peinture est constituée : (i) de la matrice (ou liant) apportant les propriétés d'usage, (ii) d'adjuvants (agents mouillant, dispersants, anti-mousse.....) et de composés volatils (mélange de solvants et diluants) afin d'optimiser l'adhésion sur le substrat ainsi que le pouvoir couvrant du revêtement, (iii) de charges et de pigments pour un aspect esthétique et pour renforcer certaines propriétés (thermiques, mécaniques). Les propriétés d'usage ont d'abord été testées sur un revêtement non pigmenté et non chargé, à base du liant principalement (matériaux hybrides O/I) afin d'établir un lien avec les caractéristiques de morphologie, stabilité thermique et mécanique de surface étudiées préalablement (Chapitres 3 et 4).

La première partie de cette annexe est consacrée à la formulation des systèmes hybrides de référence à base du polyester hyperramifié H40 et de TEOS. Cette étape passe d'abord par la synthèse d'une quantité plus importante de matériau hybride. De quelques grammes en échelle laboratoire, il a été nécessaire de synthétiser quelques centaines de grammes de produit hybride final. La reproductibilité en terme de synthèse du système hybride par rapport à celui de référence (chapitre 2) a été vérifiée. Pour obtenir un revêtement homogène, adhérent au substrat et appliqué par des procédés industriels, des composés volatiles et/ou adjuvants ont été ajoutés. La surface du substrat d'aluminium a été également modifiée pour améliorer l'adhésion substrat/revêtement. Plusieurs systèmes hybrides ont été ainsi formulés à base des polyesters hyperramifiés H20 et H40 et contenant 5, 10 et 20% de silice, *via* le protocole mis en place précédemment.

Dans une deuxième partie, ces formulations sont alors testées afin d'évaluer et comparer leurs performances respectives. Dans un premier temps, ces performances sont évaluées par le test de stabilité à la flamme et à travers la mesure de l'adhérence substrat/revêtement. Dans un deuxième temps, les performances en terme d'emboutissabilité pendant le procédé de fabrication, contrôlé en particulier par une post-condensation en deux étapes ont été évaluées. Les propriétés de résistance à la rayure ne sont pas abordées dans cette annexe puisqu'elles ont fait l'objet du chapitre 4.

## 2. DEVELOPPEMENT D'UNE FORMULATION ADAPTEE A LA MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE

Comme il a été décrit dans le chapitre 2, l'élaboration de revêtements hybrides O/I s'effectue en deux étapes. Le système hybride a été formulé durant l'étape d'hydrolyse et de pré-condensation du TEOS, avant d'être appliqué sous forme de revêtement et être post-condensé selon les conditions de l'étape 2.

### 2.1. « Scale-up » de la synthèse de la formulation du polyester hyperramifié H40/tétraéthoxysilane de référence

L'augmentation de la quantité de la formulation hybride, nécessaire aux essais industriels, implique de modifier le dispositif de synthèse utilisé lors de la première étape. Le protocole d'élaboration des films et revêtements hybrides O/I (étape 1 et 2) reste inchangé par rapport à celui défini chapitre 2. Les premières synthèses effectuées ont visé à reproduire le matériau hybride de référence (H40-20) à base de polyester hyperramifié Boltorn® H40 contenant 20% massique équivalent silice, nommé par la suite 'H40-20 scale-up'.

#### 2.1.1. Dispositif

Un réacteur double enveloppe (Schéma 1) avec une capacité de 1 L (600 ml utiles) a été utilisé afin d'augmenter la quantité de matériau hybride polyester/silice synthétisé (10 à 100 g théorique).

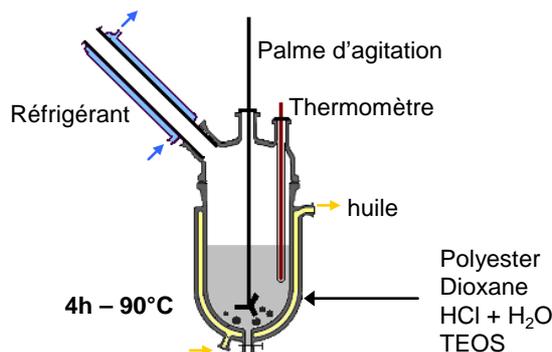


Schéma 1 : Dispositif utilisé lors de l'étape d'hydrolyse/condensation du TEOS pour élaborer 100 g de formulation O/I finale

### 2.1.2. Reproductibilité en fin d'étape d'hydrolyse et de pré-condensation (étape 1)

En fin de première étape (après 4 h de réaction à 90°C), la reproductibilité du système hybride de référence (H40-20 vs H40-20 scale-up) est vérifiée en comparant l'état de condensation du TEOS *via* la concentration en espèces Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, Q<sub>4</sub> (RMN <sup>29</sup>Si à l'état liquide) (Tableau 1).

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>3</sub> et Q <sub>4</sub> à l'état solide
δ [ppm]	- 90 à - 96	-96 à - 106	Non observables
<b>H40-20</b>	29%	39%	32%
<b>H40-20 scale-up</b>	32%	37%	31%

Tableau 1 : Proportion molaire des espèces inorganiques du système hybride H40-20 de référence en fin d'étape 1 *via* la déconvolution des spectres RMN <sup>29</sup>Si à l'état liquide

Les proportions molaires des différentes espèces inorganiques de type Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> sont similaires quelque soit la quantité de matériau hybride élaborée (10 g ou 100 g pour les systèmes H40-20 et H40-20 scale-up respectivement).

### 2.1.3. Reproductibilité en fin d'étape de post-condensation (étape 2)

#### 2.1.3.1. Reproductibilité de la morphologie

Le comportement des films hybrides O/I après la post-condensation finale a d'abord été vérifié par analyse thermomécanique (DMA) (Figure 1).

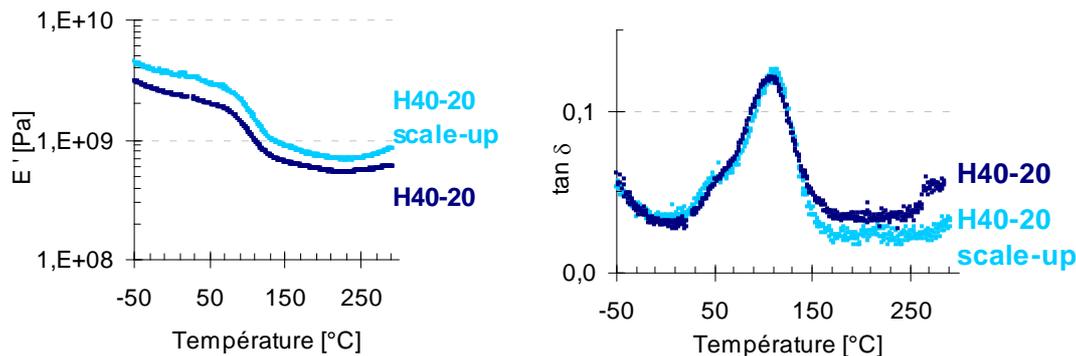


Figure 1 : Reproductibilité, après post-condensation, du module  $E'$  et  $\tan \delta$  (1 Hz) du film hybride (↔) H40-20 scale-up par rapport au film (↔) H40-20 de référence

La valeur du module  $E'$  reste élevée après le passage de la transition vitreuse (718 MPa) et prouve l'obtention du continuum inorganique. Cette valeur est légèrement supérieure au matériau H40-20 élaboré à petite échelle (620 MPa). Cependant un même décalage de module est observé quelque-soit la température et conduit à une évolution similaire du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) pour les deux synthèses. Le polyester est confiné de la même façon que pour le système nommé de référence au sein du réseau inorganique. En d'autres termes, la morphologie finale est considérée comme étant reproductible.

Par RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide, il a été vérifié l'état de condensation des espèces inorganiques en fin de post-condensation (étape 2) (Tableau 2).

	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$
$\delta$ [ppm]	- 90 à - 96	- 102	-110 à -113
H40-20	$17 \pm 5\%$	$72 \pm 7\%$	$11 \pm 4\%$
H40-20 scale-up	$26 \pm 5\%$	$67 \pm 7\%$	$7 \pm 3\%$

Tableau 2 : Etat de condensation, après post-condensation, du film hybride H40-20 scale-up par rapport au H40-20 de référence *via* déconvolution par RMN  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide

Notons que les résultats de déconvolution du spectre par RMN  $^{29}\text{Si}$  sont semi-quantitatifs et que le rapport signal/bruit est important, ce qui rend plus difficile l'exploitation des spectres. La proportion d'espèces  $Q_4$  et  $Q_3$  du film H40-20 scale-up est plus faible de 4 à 5% mais n'est pas significative au vu de la marge d'erreur lors de la déconvolution. La nature et la proportion des espèces inorganiques contenues dans le matériau hybride final sont reproductibles et vont dans le sens des résultats de module  $E'$  et  $\tan \delta$  trouvés par analyse mécanique dynamique.

### 2.1.3.2. Reproductibilité des propriétés de stabilité thermique et mécanique de surface

La stabilité thermique, observée par l'évolution de la perte de masse du polyester contenu dans les films hybrides H40-20 et H40-20 scale-up (Figure 2) est identique quelque soit la quantité élaborée lors de l'étape 1.

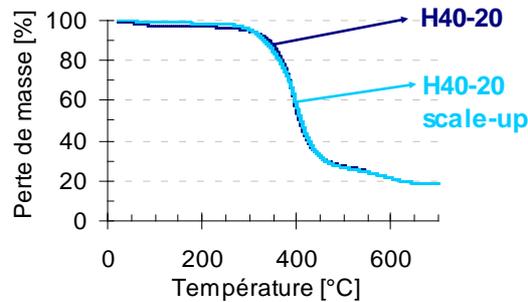


Figure 2 : Reproductibilité des propriétés de stabilité thermique (ATG : air, 10°/min) du film hybride (↔) H40-20 scale-up par rapport au film (↔) H40-20 de référence

L'analyse de la résistance à la rayure identique est vérifiée *via* le microscratch testeur après visualisation au microscope optique de la rayure, en relation avec les valeurs de charges critiques (Figure 3).

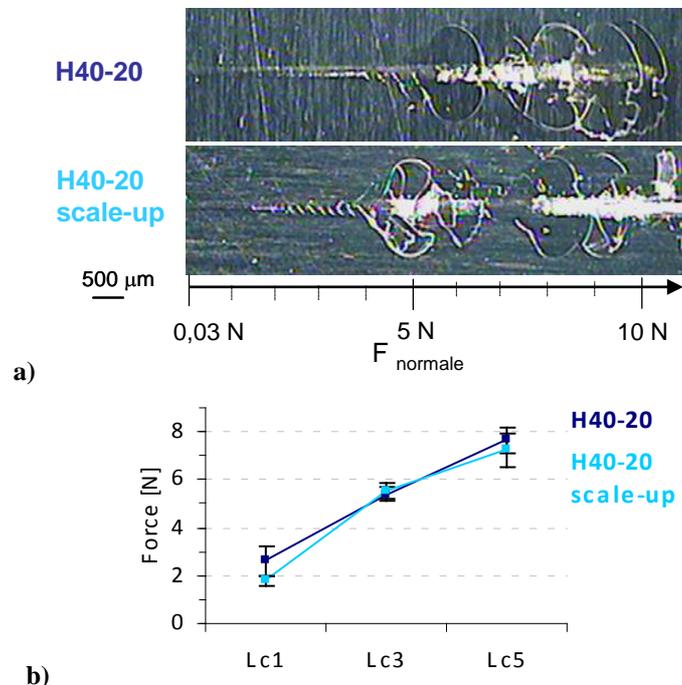


Figure 3 : Reproductibilité du comportement face à la rayure à  $T_{\text{ambiante}}$  a) du comportement après la rayure (microscopie) et b) des valeurs des charges critiques observées sur les revêtements hybrides (↔) H40-20 scale-up vs (↔) H40-20 de référence

Le comportement face à la rayure est de type fragile pour les deux revêtements H40-20 de référence et H40-20 scale-up. Les valeurs de charges critiques, Lc1, Lc2 et Lc3 du revêtement H40-20 scale-up sont identiques à celles du revêtement de référence.

Les propriétés de stabilité thermique et de résistance à la rayure relatives au matériau à base de polyester H40 et contenant 20% de silice sont reproductibles et confirment la formation d'une morphologie similaire au matériau hybride de référence. Le changement du dispositif lors de l'étape d'hydrolyse/condensation n'affecte donc pas les caractéristiques du matériau hybride final et valide le procédé mis en place.

## 2.2. Formulation et élaboration des revêtements hybrides

En fin d'étape d'hydrolyse et de condensation du TEOS (étape 1), le système hybride est appliqué sous forme de revêtements sur des plaques d'aluminium. A l'échelle industrielle, la société Tefal<sup>®</sup> est amenée à utiliser différentes techniques d'enduction, telles que la pulvérisation par pistolet, par sérigraphie ou par rouleaux (Figure 4) suivant, en particulier la viscosité de la formulation.

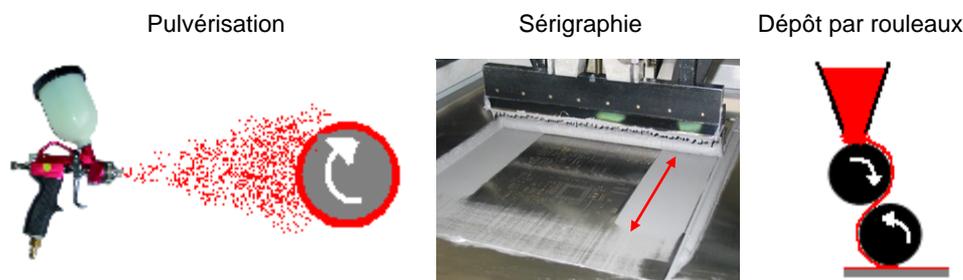


Figure 4 : Méthodes d'application de revêtements à l'échelle industrielle

La viscosité du système hybride H40-20 en fin d'étape 1 est de 8 mPa.s ce qui rend possible une application au pistolet pulvérisateur. Cette méthode d'enduction a donc été privilégiée, ce qui permet de simplifier le procédé d'application en évitant une étape d'évaporation du solvant nécessaire pour les autres types d'application. Un pistolet avec un godet à gravité possédant un projecteur d'1 mm de diamètre a été utilisé à une pression d'air de 3 bars.

L'élaboration d'un revêtement de qualité est en partie conditionnée par l'étalement du système hybride et son adhésion avec le substrat métallique. Il s'avère alors nécessaire de formuler le système hybride de base en ajoutant d'autres composés volatiles et/ou adjuvants

appropriés afin d'assurer une adhérence surface/revêtement et optimiser les propriétés de tendu du revêtement.

## 2.2.1. Formulation par ajout d'additifs

### 2.2.1.1. Solvants et agents d'étalement

Le système hybride de référence s'étaie mal à la surface de l'aluminium en raison d'une quantité importante de dioxane (80% massique par rapport au polyester hyperramifié) qui sèche trop rapidement (quelques minutes) après le dépôt et de nombreuses bulles d'air sont formées. La température d'ébullition du dioxane, bien qu'élevée (101°C), ne semble pas suffisante pour pallier ces phénomènes.

D'autres solvants (Schéma 2), avec une température d'ébullition plus élevée, tels que la cyclohexanone (156°C), le monopropylène glycol (188°C), le xylène (de 138 à 140°C), ont été additionnés au système hybride polyester hyperramifié/TEOS/HCl/H<sub>2</sub>O/dioxane en fin de la première étape d'hydrolyse et de pré-condensation.

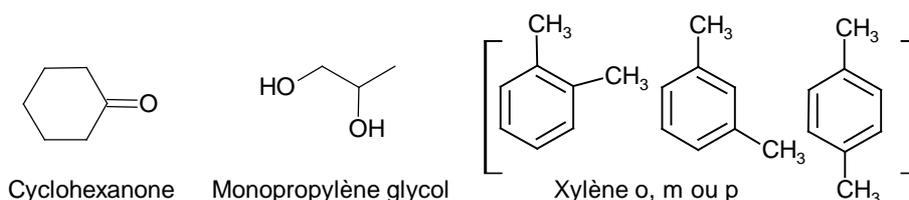


Schéma 2 : Solvants sélectionnés lors de la formulation

De plus des agents d'étalement (3 à 5% massique) tels qu'une solution de polyéther modifiée polydiméthylsiloxane (BYK<sup>®</sup> 306) ou encore du TEGO Flow ZFS<sup>®</sup> 460 ont été ajoutés. Ces différents essais ont permis de conclure que l'addition de monopropylène glycol (6% massique) convient pour former des revêtements de bonne qualité par pulvérisation au pistolet.

Le système hybride de référence H40-20 formulé a été déposé sur une surface anti-adhérente (obtention de films auto-supportés) et des plaques d'aluminium préalablement dégraissés à l'acétone (revêtements). L'influence du monopropylène glycol sur la morphologie et les propriétés thermiques et de résistance à la rayure des matériaux hybrides O/I après l'étape de post-condensation (étape 2) a été évaluée.

### 2.2.1.1.1. Influence du monopropylène glycol sur la morphologie finale des films hybrides

Les propriétés mécaniques aux petites déformations du système hybride formulé ont été observées par DMA (Figure 5 et Tableau 3) pour permettre de comprendre leur morphologie.

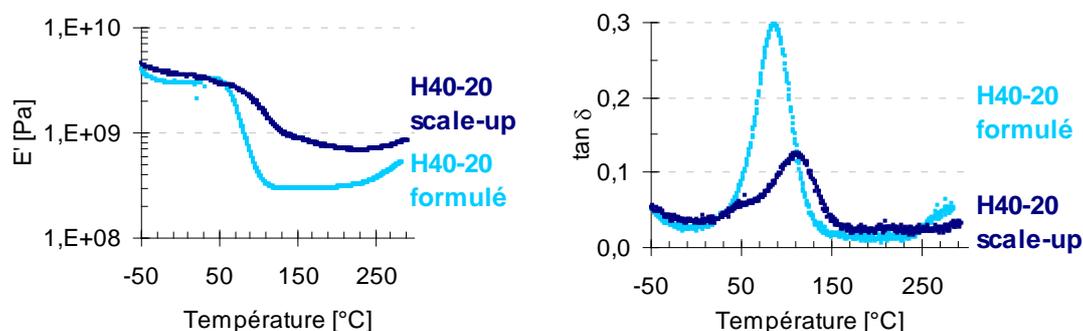


Figure 5 : Influence du monopropylène glycol, (↔) avec (H40-20 formulé) et (↔) sans (H40-20 scale-up), sur le module  $E'$  et  $\tan \delta$  (1 Hz)

	H40-20	H40-20 formulé
$E'_{200^\circ\text{C}}$ [MPa]	620	302
$T\alpha$ [°C]	110	87
$L_{1/2}$ [K]	95	47

Tableau 3 : Valeurs du module  $E'$  au plateau caoutchoutique,  $T\alpha$  et sa largeur à mi-hauteur  $L_{1/2}$

Pour le film hybride H40-20 formulé, le passage de la transition vitreuse est plus bas ( $87^\circ\text{C}$  vs  $110^\circ\text{C}$ ) et sur une gamme de température moins large ( $L_{1/2}$  de 47 K vs 95 K) que celles du film hybride non formulé. Cela signifie que la phase organique polyester présente plus de mobilité, et est donc moins immobilisée par le réseau de silice au passage de la transition mécanique.

De plus, le module au plateau reste élevé mais il est plus faible que celui du matériau de référence (302 MPa vs 620 MPa). Le continuum inorganique existe toujours mais il peut être (i) moins fortement lié au polyester hyperramifié par rapport à un matériau non formulé (car  $T\alpha$  basse) et/ou (ii) moins dense, ce qui est probablement lié à la présence de monopropylène glycol.

Ce dernier est un solvant protique, polaire, qui peut interagir avec le polyester par des interactions hydrogène et avec le nucléophile  $-\text{SiO}^-$  lors de la post-condensation. Il a été vu dans la littérature que ce type de solvant peut ralentir la cinétique des réactions de post-

condensation en stabilisant le nucléophile inorganique.<sup>1</sup> Ce phénomène explique la valeur plus faible du module E' dû au continuum inorganique moins condensé et explique pourquoi le module E' augmente après 250°C jusqu'à atteindre celui du matériau hybride non formulé (620 MPa) due à une post-condensation inorganique et/ou O/I.

### 2.2.1.1.2. Influence du monopropylène glycol sur les propriétés finales des films hybrides

La stabilité thermique est observée par ATG (Figure 6) pour les films hybrides avec et sans monopropylène glycol reste identique.

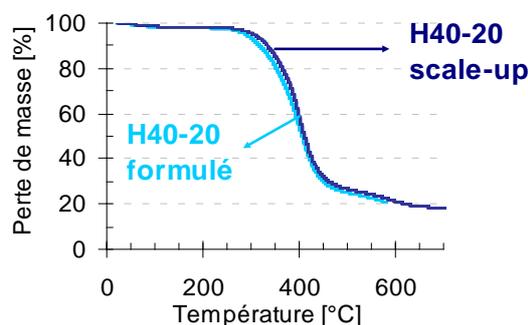


Figure 6 : Influence du monopropylène glycol, (↔) avec (H40-20 formulé) ou (↔) sans (H40-20 scale-up), et sur la dégradation du polyester

Les propriétés mécaniques de surface à température ambiante et à 200°C ont été observées par l'analyse de la résistance à la rayure des revêtements hybrides O/I (Figure 7).

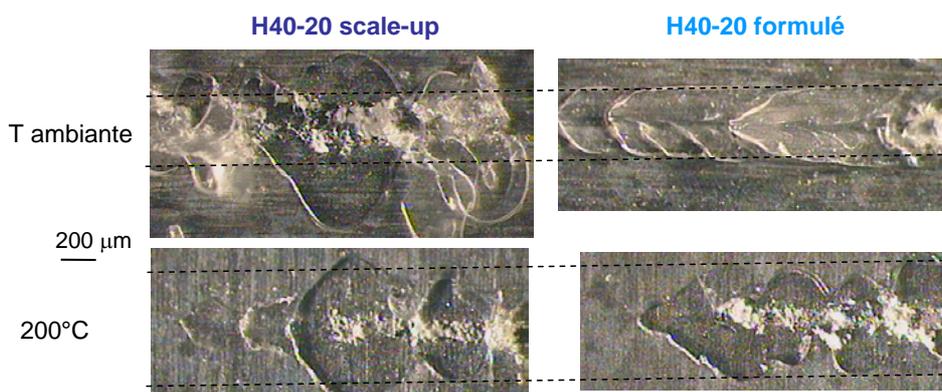


Figure 7 : Observation par microscopie optique d'un revêtement hybride H40-20 scale-up et H40-20 formulé après rayure à T ambiante et 200°C

Le comportement reste fragile après l'addition de monopropylène glycol et les valeurs de forces auxquelles apparaissent les endommagements du revêtement (charges critiques) sont

<sup>1</sup> 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.

similaires. En revanche, les fissures (Lc3) et les craquelures (Lc4), observées sont moins étendues dans le sens transversal à la rayure, ce qui laisse supposer une amélioration de la résistance à la rayure. Lors de la formation du réseau inorganique par les réactions de condensation, des phénomènes de retrait de la phase inorganique surviennent ce qui engendre des contraintes internes au sein du revêtement hybride O/I final. La présence d'un mélange de solvants dioxane/monopropylène glycol ( $T_{\text{ébullition}} : 101^{\circ}\text{C}$  et  $188^{\circ}\text{C}$ ) (proportion massique 1/0,35) entraîne une évaporation progressive des solvants sur une plus large gamme de température et permet ainsi de diminuer les contraintes internes. La topographie de surface du revêtement final peut être également améliorée. Ces deux phénomènes peuvent être à l'origine de la différence de comportement observé face à la rayure.

### 2.2.1.1.3. Bilan

L'addition de monopropylène glycol a une influence sur la post-condensation du matériau hybride et semble avoir un impact positif sur les propriétés de résistance à la rayure. L'addition de monopropylène glycol a alors été validée et a été ensuite appliquée aux autres systèmes hybrides à base de polyester-hyperramifiés.

### 2.2.1.2. Promoteurs d'adhérence

Un promoteur d'adhérence a été additionné au système hybride formulé lors de la première étape d'hydrolyse et de condensation du TEOS afin d'améliorer le rendu et l'adhésion du revêtement sur l'aluminium après post-condensation. Un aminosilane commercialisé sous le nom d'ADDID 900<sup>®</sup> de chez Tego Degussa et couramment utilisé chez Tefal a été utilisé, sa structure est présentée sur le Schéma 3.

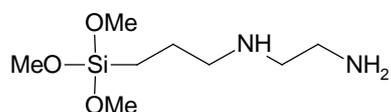


Schéma 3 : N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine (ADDID 900<sup>®</sup> –Tego Degussa)

L'aminosilane (1% massique par rapport au TEOS) a été ajouté au système hybride soit en début de synthèse, soit après 3 h 45 de réaction. Dans les deux cas, le système hybride de référence en fin de réaction (après 4 h) n'est alors plus à l'état liquide mais à l'état d'un gel partiellement réticulé (irréversible) et rend le système inapplicable sous forme de revêtements. L'aminosilane a réagi avec le système hybride polyester/TEOS *via* (i) les groupements méthoxy pouvant réagir par hydrolyse et condensation avec le TEOS, et/ou (ii) les

groupements amine -NH pouvant interagir avec les fonctions hydroxyle du polyester hyperramifié par interactions hydrogène. Le promoteur d'adhérence choisi est trop réactif vis-à-vis du système hybride de référence. Un promoteur d'adhérence de structure chimique différente, portant des groupements éthoxysilane ayant une réactivité similaire au TEOS, devra donc être utilisé.

### 2.2.2. Etat de surface du substrat

Les propriétés de tendu et l'adhésion du revêtement sur l'aluminium peuvent également être améliorés en modifiant l'état de surface du substrat à revêtir. La surface des plaques d'aluminium utilisées précédemment est seulement dégraissée par de l'acétone. L'amélioration de l'adhésion substrat/revêtement peut être apportée soit par un traitement chimique permettant de favoriser les interactions interfaciales, soit par une accroche liée une rugosité plus importante générée par une attaque chimique ou mécanique. Nous avons opté pour la deuxième solution à savoir l'augmentation de la rugosité de surface. Dans un premier temps, la surface a été dégraissée par un tensioactif et la rugosité a été apportée par un traitement mécanique (brossage). Les substrats utilisés sont des disques d'aluminium d'épaisseurs de 2,1 mm ou 2,9 mm et de 30 cm de diamètre.

## 2.3. Bilan

La formulation du système hybride H40-20 de référence consiste à additionner du monopropylène glycol (rapport massique 0,35/1 monopropylène glycol/dioxane) au système hybride en fin d'étape d'hydrolyse et condensation du TEOS ('étape 1) et permet d'élaborer des films et revêtements de qualité par pulvérisation au pistolet sur des disques d'aluminium préalablement dégraissés et brossés. Ce procédé peut être appliqué à l'ensemble des systèmes hybrides à base de polyester hyperramifié H40 et H20 contenant 20, 10 et 5% massique équivalent silice.

## 3. PROPRIETES DES REVETEMENTS HYRBIDES

Les propriétés d'usages des revêtements appliqués sur des articles culinaires consistent en partie à mesurer macroscopiquement l'adhésion substrat/revêtement et à évaluer sa stabilité face à la flamme et sa résistance à la rayure. Les résultats de cette dernière propriété

sont représentés dans le chapitre 4. De plus, un des objectifs visés dans le cadre du travail de thèse concerne l'aptitude du revêtement à être facilement embouti après une étape de post-condensation partielle du système hybride. Les revêtements à base de polyester hyperramifié et de TEOS élaborés au cours de la thèse ont été formulés et appliqués comme expliqué dans les paragraphes précédents pour ensuite être comparés au polyester-polysiloxane commercial (Silikofтал ® HTL). Ce dernier a été appliqué comme nos formulations hybrides.

### 3.1. Propriétés d'usage

L'adhésion a été caractérisée par l'utilisation :

- d'un test au choc : bille d'un kilogramme qui chute depuis une hauteur de 50 cm sur le substrat revêtu, l'état du revêtement (fissures, arrachements ...) est ensuite observé,
- d'un test Erichsen : (i) un quadrillage de 1 cm<sup>2</sup> est tracé en surface du revêtement avec une lame de rasoir, (ii) l'échantillon est embouti au centre du quadrillage et du côté inverse à ce dernier *via* un poinçon sur une profondeur d'enfoncement de 11 mm (Schéma 4), (iii) un morceau de ruban adhésif est ensuite appliqué sur le quadrillage embouti et lissé avec le doigt avant d'être retiré en l'arrachant rapidement (0,5 à 1 s) sous un angle proche de 60°C.

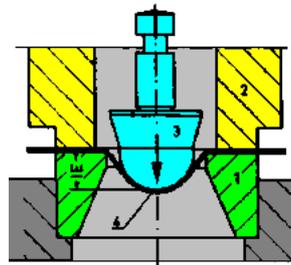


Schéma 4 : Essai Erichsen

L'état du quadrillage après arrachement de l'adhésif est observé. Trois états sont retenus: aucun carré de revêtement n'est détaché, détachement sur les bords, en partie ou totalement.

La deuxième propriété d'usage concerne le test à la flamme : le disque d'aluminium revêtu est soumis à la flamme d'une gazinière pendant 20 min. L'état de dégradation du revêtement (aucun, partiel ou total) et l'état d'oxydation à travers la visualisation de la couleur du revêtement sont ensuite observés.

Le Tableau 4 rassemble les résultats obtenus pour les revêtements formulés à base de polyester hyperramifié (H40 ou H20) et de TEOS en fonction de la teneur en composés

inorganiques (20, 10, ou 5% massique équivalent silice) en comparaison au polyester-polysiloxane commercial (Silikofal®).

Revêtement + épaisseur	Epaisseur substrat [mm]	Test au choc	Test Erichsen	Test à la flamme
<b>H40 – 20</b> 16 µm (13-20)	2,9	Pas de fissuration	pas d'arrachement du revêtement (pas de dépôt sur le scotch)	Dégradation totale
<b>H20 – 20</b> 13 µm (10-15)	2,9			
<b>H20 – 10</b> 14 µm (7-17)	2,9			- dégradation partielle - jaunissement
<b>H40 – 10</b> 16 µm (11-25)	2,1	Pas de fissuration	léger arrachement du revêtement observé sur les bords du quadrillage	- dégradation partielle - léger jaunissement (-)
		27 µm (25-31)		fissuration sur le dôme
<b>H40 – 5</b> 13 µm (7-17)	2,1	fissuration sur le dôme	pas d'arrachement du revêtement	- dégradation partielle (-) - coloration brune
<b>polyester-polysiloxane</b> 35 µm	2,1	fissuration et décollement important sur le dôme	arrachement total du quadrillage	- pas de dégradation - coloration brune très importante

Tableau 4 : Résultats des tests au choc, Erichsen et à la flamme des revêtements hybride élaborés

Il faut noter qu'il est difficile de déposer par pulvérisation manuelle au pistolet une épaisseur homogène sur toute la surface du disque d'aluminium (30 cm de diamètre) ce qui explique les variations d'épaisseurs observées pour les différents systèmes.

L'augmentation de l'épaisseur du revêtement H40-10 (16 à 27 µm) conduit à un comportement plus fragile caractérisé par l'apparition de fissures sur le dôme du cône après le

test au choc. Lors du test à la flamme, l'oxydation du revêtement est favorisée avec un jaunissement un peu plus important.

La teneur en composés inorganiques, qui impacte la morphologie du matériau hybride après post-condensation, joue également un rôle important sur les propriétés d'usages. Pour les revêtements ayant une épaisseur similaire (environ 15  $\mu\text{m}$ ) et caractérisés par un continuum inorganique dont la densité augmente avec la teneur en composés inorganiques, aucune fissuration ni arrachement des revêtements n'est observé après le test au choc à la bille et le test Erichsen pour les revêtements H40-20, H20-20 et H20-10. En revanche, de légères fissurations et un léger arrachement du revêtement est observé pour le revêtement H40-10 ce qui peut provenir en partie de l'épaisseur du substrat d'aluminium plus faible (3,1 vs 2,9) impliquant une sollicitation par déformation du revêtement plus grande lors du test au choc. De même, des fissurations du revêtement H40-5 sont observées sur le dôme après le choc. Le polyester-polysiloxane commercial (contenant 20% massique équivalent silice) montre une faible adhérence avec le substrat d'aluminium avec un revêtement qui se détache du substrat en quasi totalité en haut du dôme et au niveau du quadrillage après un test au choc et un test Erichsen respectivement. Cependant ces endommagements importants peuvent être liés à son épaisseur élevée (35  $\mu\text{m}$ ).

En ce qui concerne la stabilité face à la flamme, deux effets sont observés : (i) la dégradation du revêtement hybride à base de polyesters hyperramifiés H20 et H40 augmente avec l'augmentation de la teneur en silice, (ii) l'oxydation du polyester (estimée par coloration) augmente lorsque la quantité de polyester augmente, menant à une coloration brune non souhaitée. Un optimum permettant de diminuer ces deux effets est obtenu lorsque les revêtements hybrides contiennent 10% massique équivalent silice (H40-10 et H20-10). En terme de morphologie, la présence d'un continuum inorganique semble nécessaire mais jusqu'à une certaine teneur en composés inorganiques qui se situe dans ce cas à environ 10% massique en silice pour les systèmes à base de polyesters hyperramifiés. Le revêtement à base de polyester-polysiloxane Silikoftal<sup>®</sup> n'est pas dégradé, mais il subit une forte oxydation (brunissement) probablement liée aux nombreux groupements aromatiques appartenant au polyester et au polysiloxane.

Pour les revêtements à base de polyester hyperramifiés H20 et H40, un optimum au niveau de la teneur en composé inorganiques (10% massique équivalent silice) et de l'épaisseur du revêtement (< 27  $\mu\text{m}$ ) conduit à un continuum inorganique moins dense ce qui

permet de trouver un bon compromis entre l'adhésion, la stabilité face à la flamme et la résistance à la rayure (observés chapitre 4).

### 3.2. Caractère emboutissable

Comme déjà précisé dans le manuscrit, l'aptitude du disque d'aluminium revêtu à être embouti est une des propriétés recherchées. Le fait de condenser partiellement la phase inorganique permet de répondre à cette exigence. Le revêtement doit être cohésif tout en étant emboutissable. Après l'étape de formage par emboutissage, la condensation peut alors être poursuivie.

Seul le matériau hybride à base de polyester hyperramifié H40 et contenant 10% massique de silice a été embouti par une presse sur une ligne de production : l'étirement appliqué à l'aluminium revêtu a été d'environ 10% et a été effectué à froid. Deux conditions de pré-condensation ont été testées (Tableau 5).

Revêtement	Epaisseur [ $\mu\text{m}$ ]	Pré-condensation	Emboutissage
<b>H40 – 10</b>	16 (11-25)	- 2 cycles thermiques successifs de 50 à 80°C à 5,5 K/min - revêtement sec	pas d'arrachement mais quelques fissurations en haut de jupe
	27 (25-31)	- 80-100°C à 4,3 K/min - revêtement encore collant	pas d'emboutissage

**Tableau 5 :Pré-condensation et emboutissage du revêtement hybride H40-10**

Le traitement thermique comprenant deux montées successives en température, de 50 à 80°C à 5,5 K/min, semble convenir pour obtenir un revêtement sec qui peut être mis sous presse pour le formage. Après l'étape d'emboutissage, aucun arrachement du revêtement n'est observé excepté quelques fissurations en haut de jupe, visibles à l'endroit où le disque était maintenu par les mors de la presse. L'état de condensation après la pré-condensation semble adéquat pour emboutir le substrat revêtu sans provoquer des endommagements majeurs du revêtement. Le continuum inorganique final est alors formé après une étape de post-condensation pour atteindre les propriétés d'usage du revêtement recherchées.

## 4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'application de revêtements hybrides O/I à base de polyester hyperramifié et de TEOS (hydrolysé et condensé) par des procédés industriels tels que l'application par pulvérisation au pistolet, nécessite (i) de formuler au minimum le système hybride en fin d'étape d'hydrolyse et de condensation du TEOS (étape 1), (ii) d'adapter le traitement de surface des plaques d'aluminium pour améliorer l'adhésion sur le substrat métallique et les propriétés de tendu du revêtement. La formulation optimale consiste à additionner du monopropylène glycol (en proportion massique 0,35/1 par rapport au dioxane) au système hybride. Cette formulation est déposée sur des disques d'aluminium préalablement dégraissés puis brossés ce qui augmente la rugosité de surface et en conséquence l'adhésion substrat/revêtement.

Afin d'obtenir de bonnes propriétés d'usage en terme d'adhésion, de stabilité face à la flamme et de résistance à la rayure, il s'est avéré nécessaire de trouver un optimum en teneur en composés inorganiques et en épaisseur de revêtement. Dans le cas des matériaux hybrides à base de polyesters hyperramifiés H40 et H20, 10% massique équivalent silice et une épaisseur inférieure à 27  $\mu\text{m}$  sont le meilleur compromis. Ceci concorde avec les critères de résistance à la rayure reportés dans le chapitre 4. De plus, ce même système hybride peut être embouti sans endommagement en jouant sur l'état de condensation partielle de la phase inorganique. La pré-condensation réalisée en appliquant deux cycles thermiques successifs (de 50 à 80°C à 5,5 K/min) rend possible l'emboutissage du substrat revêtu. La morphologie finale est obtenue après une deuxième étape de post-condensation. Un continuum inorganique est nécessaire pour améliorer les propriétés d'usage jusqu'à un état de condensation et teneur en composés inorganiques intermédiaires (10% massique équivalent silice). Lorsque ce dernier est trop dense, il devient trop fragile et diminue les performances du revêtement.

Ces résultats sont prometteurs et encourageants et il serait intéressant de poursuivre ce transfert industriel. Le chapitre 4 a montré que le système hybride à base de Synthoester® et de TEOS présente un comportement face à la rayure intéressant, proche de celui des systèmes hybrides à base de polyester hyperramifié et contenant 10% de silice. Il serait donc tout à fait judicieux d'étudier en détail les propriétés d'usage et le caractère d'emboutissabilité de ce système.



# ANNEXE C

---

## METHODOLOGIE EXPERIMENTALE



## SOMMAIRE

<b>1. Matériels et produits .....</b>	<b>257</b>
<b>2. Synthèse et méthodes de caractérisation de la formulation hybride en solution .....</b>	<b>257</b>
2.1. Synthèse ' <i>in-situ</i> ' par voie sol-gel.....	257
2.1.1. A base de polyester hyperramifié.....	257
2.1.2. A base d'autres dérivés de polyester .....	258
2.1.2.1. Synthèse à base d'oligoesters aliphatiques.....	258
2.1.2.2. Synthèse à base d'oligoesters aromatiques et ramifiés .....	258
2.2. Addition de silice pyrogénée préformée au polyester hyperramifié .....	258
2.3. Méthodes de caractérisations physico-chimiques du mélange réactionnel .....	259
2.3.1. Résonance magnétique nucléaire en solution (RMN).....	259
2.3.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	260
2.3.3. Rhéologie .....	260
2.3.4. Spectroscopie d'infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF).....	260
<b>3. Elaboration et méthodes de caractérisation des films et revêtements hybrides .....</b>	<b>261</b>
3.1. Procédé d'élaboration.....	261
3.2. Caractérisation des films hybrides organiques /inorganiques .....	261
3.2.1. Analyse élémentaire .....	261
3.2.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN).....	261
3.2.3. Morphologie .....	262
3.2.3.1. Microscopie électronique (MEB et MET) .....	262
3.2.3.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) .....	262
3.2.3.3. Calcination de la phase organique.....	263
3.2.3.4. Extraction de la phase organique .....	263
3.2.3.5. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	263
3.2.3.6. Analyse calorimétrique (DSC) .....	263
3.2.3.7. Spectroscopie (ATR).....	263
3.2.4. Stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG).....	264

3.3. Caractérisation des revêtements hybrides organiques/inorganiques .....	264
3.3.1. Résistance à la rayure .....	264
3.3.2. Microscopie optique de la rayure .....	264
3.3.3. Adhérence.....	264

## 1. MATERIELS ET PRODUITS

Du 1,4-dioxane (99,8 %), tétrahydrofurane (99,9%), acétone, éthanol (99,8%), monopropylène glycol ont été utilisés comme solvants (achetés chez Carlo Erba). Les polyesters choisis sont le Boltorn<sup>®</sup> H20 de chez Perstorp et le PHF-64-OH<sup>®</sup> commercialisé par Polymer Factory, anciennement Boltorn<sup>®</sup> H40 (Perstorp), le SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS fournis par Synthopol Chemie et l'acide gallotannique de chez Aldrich, CAS n° 1401-55-4. Les autres produits sont du tétraéthoxysilane (99%) de chez Sigma-Aldrich, de la silice pyrogénée HDK<sup>®</sup> H20, H18 et N20 synthétisées par WACKER, du glycydoxypropyltriéthoxysilane (98%) fournis par Gelest, de l'ADDID<sup>®</sup> 900 fournis par Tego Degussa type : N-[3-(Triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine), de l'anhydride succinique, acide chlorhydrique (1M) de chez Sigma-Aldrich et le polyester-polysiloxane SILIKOFTAL HTL<sup>®</sup> élaboré par Tego Degussa.

Des plaques d'aluminium (alliage du type 1200 –99% Al-, et 8128) d'épaisseur 2 mm et de dimensions 200 x 110 mm et des plaques de verre 80 x 110 mm revêtues d'un tissu de verre imprégné PTFE auto-adhésif à 0,12 mm d'épaisseur de chez Fluoro Composite (Ref : FC/ADH13) ont été utilisées comme substrats pour les revêtements et films libres autosupportés. Une barre lisse en acier inoxydable et un applicateur de film Bird réglable (0-250 µm, largeur de film 100 mm) vendu par Elcometer (Figure 1) ont été utilisés pour élaborer les films et revêtements.



Figure 1 : Applicateur de film Bird – Elcometer

## 2. SYNTHÈSE ET METHODES DE CARACTERISATION DE LA FORMULATION HYBRIDE EN SOLUTION

### 2.1. Synthèse '*in-situ*' par voie sol-gel

#### 2.1.1. A base de polyester hyperramifié

Avant la synthèse, le Boltorn<sup>®</sup> est étuvé à 70°C pendant 24 h. Pour une formulation à 8,8% en masse de silicium (soit 20% en masse équivalent SiO<sub>2</sub>), 10 g de matériau hybride final est synthétisé en mélangeant le polyester hyperramifié (8,12 g), préalablement dilué à

20% en masse dans le 1,4-dioxane et préalablement chauffé à 90°C, à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à pH 2 (2,26 ml, 125 mmol). Enfin du tétraéthoxysilane (7 ml, 31 mmol) est additionné progressivement au mélange. Le mélange réactionnel est maintenu à 90°C, pendant 4 h et sous agitation magnétique. En fin de synthèse, le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace.

Pour des formulations à 4,4 et 2,2% de silicium (5 et 10% en masse équivalent silice), les quantités de phase aqueuse acide et de TEOS sont réduites proportionnellement à la quantité de silicium souhaitée.

## 2.1.2. A base d'autres dérivés de polyester

### 2.1.2.1. Synthèse à base d'oligoesters aliphatiques

Le protocole est similaire à celui suivi pour les polyesters hyperramifiés. Du dioxane est également ajouté au SYNTOESTER<sup>®</sup> 215 HS (environ 20% massique d'oligoester seul par rapport au dioxane). Notons que le SYNTOESTER<sup>®</sup> est vendu en solution dans de l'acétate de butyle, 20% en masse par rapport à l'oligoester.

### 2.1.2.2. Synthèse à base d'oligoesters aromatiques et ramifiés

Le protocole est similaire aux polyesters hyperramifiés, mis à part le solvant utilisé pour la synthèse : l'éthanol sert de diluant pour les tannins. L'étape de post-condensation est également différente : isotherme 20 min à 50°C, puis une montée à 180°C à 4,3 K/min et enfin une isotherme 1 h à 180°C.

## 2.2. Addition de silice pyrogénée préformée au polyester hyperramifié

Le polyester Boltorn<sup>®</sup> H40 (9,1 g) est préalablement dissous à 13% en masse dans du dioxane. La silice pyrogénée HDK<sup>®</sup> H20 (10% massique par rapport au polyester) est ajoutée progressivement à la solution. L'ensemble est mis sous agitation mécanique à 1000 tr/min (Turbotest Rayneri 33/330P), turbine défloculeuse (Figure 2), pendant 15 min. Ensuite la dispersion est portée à 90°C sous agitation pendant 1 h.



Figure 2 : Turbine défloculeuse

## 2.3. Méthodes de caractérisations physico-chimiques du mélange réactionnel

### 2.3.1. Résonance magnétique nucléaire en solution (RMN)

Les spectres  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  à l'état liquide ont été réalisés à 27°C sur un spectromètre Bruker 400 MHz, avec des sondes différentes suivant le noyau observé.

Une sonde d'observation multi-noyaux BBO 10 mm a été utilisée pour le proton et le silicium. Les conditions d'expériences pour :

- le noyau  $^{29}\text{Si}$  consiste à une séquence spécifique de découplage proton par 'inverse gate' (suppression de l'effet NOE), délais relaxation  $d1 = 5$  s, 80 MHz.
- le noyau  $^1\text{H}$  sont de 400 MHz et  $ns = 128$ .

Une sonde sélective au carbone a été utilisée pour les spectres  $^{13}\text{C}$ , PA-SEX tube 10 mm, 100 MHz. De plus une séquence de découplage biwaltz 65-64pl<sup>1</sup> a été utilisée.

Pour la préparation des échantillons, 3 ml de mélange réactionnel (44 mg Boltorn, 50 mg TEOS) est déposé dans un tube de 10 mm (ou 5 mm suivant la sonde utilisée). Pour les analyses des noyaux  $^{29}\text{Si}$ , un complexe d'acétylacétonate de chrome (III) ( $5 \cdot 10^{-2}$  M) est ajouté pour diminuer les temps de relaxations du silicium.

Un tube coaxial est insérer dans le tube précédent. Il contient le solvant deutéré, du DMSO- $d^6$  ou du Benzène- $d^6$  (pour les spectres relatifs à la fonctionnalisation du polyester hyperramifié), et trois gouttes de tétraméthyle silane TMS comme référence interne. Dans le cas des analyses des noyaux  $^{29}\text{Si}$ , de l'hexaméthyle disiloxane HMDS (2 gouttes) est parfois ajouté dans le tube coaxial comme référence pour pouvoir quantifier l'état de condensation du précurseur inorganique (proportion d'espèce du type  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$ ).

---

<sup>1</sup> Zhou, Z.; Kümmerle, R.; Qiu, X.; Redwine, D.; Cong, R.; Taha, A.; Baugh, D.; Winniford, B., A new decoupling method for accurate quantification of polyethylene copolymer composition and triad sequence distribution with  $^{13}\text{C}$  NMR. *Journal of Magnetic Resonance* **2007**, 187, 225-233.

### 2.3.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les mesures de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées sur un système équipé d'un détecteur d'indice de réfraction (RI) RID-10A Shimadzu, et de trois colonnes Waters en séries HR05, HR1, HR2. Ces analyses ont été effectuées à 35°C dans le THF à un débit de 1 ml/min. Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) ont été calculées en équivalent polystyrène, à partir d'un étalonnage effectué à partir de standards de polystyrène.

### 2.3.3. Rhéologie

Un rhéomètre, MCR 301 (Anton Paar), a été utilisé en mode écoulement pour les échantillons issus d'une synthèse par voie sol-gel et une température à 25°C réglée par effet Peltier, vitesse de cisaillement 0,1 à 100 s<sup>-1</sup>. Les échantillons ont été placés entre deux plateaux cône-plan, Ø= 50 mm, 1°, entrefer 0,1 mm.

L'évolution de la viscosité et des modules  $G'$   $G''$  pendant la post-réticulation des revêtements hybrides a été suivie au moyen d'un rhéomètre à déformation imposée de type ARES LN2 (TA Instruments en mode dynamique) équipé d'une géométrie plan - plan d'un diamètre de 25 mm, entrefer fixé à 1,122 mm, en mode cisaillement. Chaque échantillon a été soumis à une isotherme à 50°C pendant 20 min puis à une montée en température jusqu'à 180°C à 4,2 K/min. Le test a été effectué à une fréquence de 5 rad.s, une déformation de 1,5% (pour l'isotherme) et 1% (pour la rampe en température). Pour ne pas perturber les mesures de viscosité et de module, l'échantillon est dégazé au maximum avant d'être déposé sur le plateau (65% en masse de solvant évaporé *via* l'évaporateur rotatif à 45°C) jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse.

### 2.3.4. Spectroscopie d'infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)

Les mesures par spectrométrie IRTF à température ambiante ont été réalisées sur un appareil Nicolet – Magna-IR<sup>TM</sup> Spectrometer S50, par dépôt de quelques gouttes de mélange réactionnel sur des pastilles de KBr.

### 3. ELABORATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES FILMS ET REVETEMENTS HYBRIDES

#### 3.1. Procédé d'élaboration

En fin de synthèse, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite (50% massique de dioxane évaporé). Les substrats sont préparés en parallèle, le tissu de verre imprégné PTFE est déposé sur une plaque de verre et une bordure dans le même tissu est collée sur deux bords opposés. Avant l'application du mélange, les surfaces imprégnées PTFE et les plaques d'aluminium sont nettoyées avec de l'acétone. L'élaboration de films libres auto-supportés se fait manuellement sur le tissu imprégné PTFE par une barre lisse en acier inoxydable. Les revêtements appliqués sur l'aluminium sont obtenus en utilisant un applicateur de film Bird (Figure 3).



Figure 3 : Procédé d'élaboration des films auto-supportés (gauche) et des revêtements (droite)

Les films et les revêtements sont ensuite post-condensés suivant le cycle thermique suivant : (i) 20 min à 50°C, (ii) montée en température à 4,3 K/min jusqu'à 180°C, (iii) isotherme à 180°C pendant 4 h, (iiii) refroidir jusqu'à température ambiante à 1,3 K/min.

#### 3.2. Caractérisation des films hybrides organiques /inorganiques

##### 3.2.1. Analyse élémentaire

Ces analyses sont effectuées au service central d'analyse du CNRS de Solaize.

##### 3.2.2. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN)

Les spectres ont été réalisés par Anne Beaudoin (C2P2 CPE Lyon) via un spectromètre Bruker DSX 300 équipé d'une sonde CPMAS 4 mm, analyse en détection directe, à 27°C, angle de rotation 30° et temps de relaxation 16 s. La déconvolution a été faite

avec le programme Dmfit développé et mis à disposition par les équipes de Dominique Massiot et Catherine Bessada du CEMHTI – Orléans.<sup>II</sup> Les échantillons sont placés dans un rotor ce qui nécessite de réduire préalablement les films libres sous forme de poudre au moyen d'un cryo-broyeur, broyage pendant 1 min en 1 cycle.

### 3.2.3. Morphologie

#### 3.2.3.1. Microscopie électronique (MEB et MET)

La découpe des échantillons et leur observation microscopique ont été effectuées par Pierre Alcouffe, au centre technologiques des microstructures (UCBL – Villeurbanne). Trois appareils ont été utilisés : MET Philips CM120, MET EDX JEOL 1200EX, MEB S800 HITACHI en Haut Vide avec une tension d'accélération de 15 KV.

La préparation des échantillons MET consiste à découper à température ambiante les films pyrolysés et les films à base de SYNTHOESTER<sup>®</sup> et de TEOS. Pour les films à base polyester hyperramifié et de TEOS, ils sont préalablement inclus dans un gel (tissu Tek<sup>®</sup>) hydrosoluble puis découpés par cryothomie (LEICA EMFCS). Les coupes sont ensuite déposées sur un film polymère.

Les échantillons MEB sont fracturés via de l'azote liquide afin d'observer une surface plane, puis sont métallisés à l'Au/Pd.

#### 3.2.3.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été utilisée avec une caméra à sténopé (Molecular Metrology SAXS System) reliée à un générateur de micro-focus de rayons X (Osmic MicroMax 002), 45 KV et 0,66 mA (30 W). La caméra est équipée d'un détecteur multiondes, d'un filtre à gaz avec un diamètre actif de 20 cm (Gabriel design). Deux expériences ont été effectuées pour couvrir toute la gamme  $q$  ( $0,007 - 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ), où  $q = (4\pi / \lambda) * \sin \theta$  ( $\lambda$  est la longueur d'onde et  $2\theta$  l'angle de diffusion). Les intensités de diffusion ont été ramenées sur une échelle absolue en utilisant un standard de 'glassy carbon'. Libor Matajka (Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Prague) a effectué l'ensemble des expériences.

---

<sup>II</sup> Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Calvé, S. L.; Alonso, B.; Duran, J.-O.; B.Bujoli; Z.Gan; G.Hoatson, Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40, 70-76.

### 3.2.3.3. Calcination de la phase organique

Afin de calciner totalement la phase organique, les films libres hybrides ont été déposés dans des coupelles en aluminium puis ont été pyrolysés 52 h à 300°C.

### 3.2.3.4. Extraction de la phase organique

Les films libres sont immergés dans un bon solvant afin d'éliminer le polymère extractible, du THF ou du dioxane. L'état du film au court du temps à été vérifié après (i) 3 jours puis (ii) 1 semaine d'immersion à température ambiante. Pour certains échantillons, le film immergé a été déposé dans un bain à ultrasons pendant (i) 30 min à température ambiante, ou (ii) 11 h à 40°C.

### 3.2.3.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Un rhéomètre RSA II (Rheometrics) permet de solliciter en mode tension-tension des matériaux de faible rigidité. Les échantillons de dimensions environ 30 x 11 x 0,08 à 0,11 mm (L, l, e) sont placés entre deux mors et soumis à une pré-tension (0,5 N) puis à un déplacement dynamique autour de ce point fixe : traction 4,5 cm et compression 0,5. Les mesures sont effectuées sous balayage d'azote puis d'air (basculement à la température ambiante), dans une gamme de températures allant de -50 à 300°C avec une vitesse de montée en température de 2 K/min pour une fréquence d'1 Hz et une déformation 0,03%.

### 3.2.3.6. Analyse calorimétrique (DSC)

Des analyses par calorimétrie différentielle (DSC Q10 - TA Instrument) ont été effectuées pour évaluer la valeur de la transition vitreuse des polymères et des films hybrides issus de ces polymères. Deux cycles successifs sous flux d'azote ont été appliqués comme suit : (i) montée en température à 10 K/min de -70 à 250°C maximum, (ii) refroidissement en température à 30 K/min jusqu'à -50°C. Pour l'analyse DSC, le SYNTHOESTER<sup>®</sup> 215 HS contenant l'oligoester dont 20% massique d'acétate de butyle a été séché via évaporation sous vide pendant 2 jours jusqu'à obtenir environ 4% d'acétate de butyle résiduel.

### 3.2.3.7. Spectroscopie (ATR)

Les films de polyesters (ou oligoesters) et d'hybrides O/I après post-condensation et après extraction d'une partie de la phase organique ont été analysés par infrarouge ATR avec un cristal de diamant (spectromètre Nicolet is10, 64 scans).

### 3.2.4. Stabilité thermique par thermogravimétrie (ATG)

L'appareil Q500 (TA Instrument) a permis de mesurer les évolutions de masses liées aux modifications de structure d'un échantillon 1) de la température ambiante à 700°C avec une rampe de 10 K/min, sous air, 2) une rampe à 20 K/min de la température ambiante jusqu'à 300°C, puis une isotherme à 300°C pendant 11 h, sous atmosphère oxydante.

## 3.3. Caractérisation des revêtements hybrides organiques/inorganiques

### 3.3.1. Résistance à la rayure

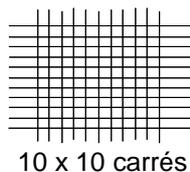
Les tests de résistance à la rayure ont été effectués par le « Micro Scratch Tester » de CSM Instruments, chez Tefal, dans les conditions suivantes : analyse à température ambiante ou à 200°C, indenteur Rockwell C de diamètre 200 µm, force appliquée progressive de 0,03 à 15 N maximum à une vitesse de charge de 3,98 N/min et une vitesse de la rayure de 4 mm/min. Six rayures successives ont été réalisées sur des revêtements d'épaisseur d'environ 30 µm.

### 3.3.2. Microscopie optique de la rayure

Le scratch testeur est associé à une tourelle de microscopie intégrée à l'instrument pour observer l'état du revêtement après rayure et déterminer les valeurs des charges critiques (Lc). Les objectifs disponibles sont x5, x20, x50 et x100 et conduisent à un grossissement total de x200 à x4000.

### 3.3.3. Adhérence

L'adhérence a été testée en quadrillant avec lame de rasoir la surface du revêtement pour former des carrés d'1 cm<sup>2</sup> (Figure 4).



**Figure 4 : Tests d'adhérence par quadrillage**

Un morceau de scotch est placé sur le quadrillage avant d'être arraché rapidement au revêtement. Plus le revêtement sera arraché du quadrillage, plus l'adhérence revêtement/substrat sera faible.



## RESUME

L'objectif principal a été d'élaborer de nouveaux revêtements hybrides O/I de morphologie contrôlée afin de répondre des exigences de haute stabilité thermique (300°C) et résistance à la rayure et ayant des propriétés mécaniques spécifiques. Pour répondre à ces attentes, une phase inorganique est générée *in-situ* par des réactions d'hydrolyse/condensation d'un précurseur inorganique silicié (TEOS) au sein de matrices organiques de microstructures variées : polyesters hyperramifiés (Boltorn H20 and H40), oligoesters ramifiés (Synthoester et dérivés tanniques). Les nombreuses fonctions hydroxyles de la composante organique et leur forme spécifique permettent, dans les conditions de synthèse choisies, de contrôler les interactions entre les phases organiques et inorganiques et retarder les mécanismes de séparation de phases induite lors de la condensation du TEOS. Les matériaux hybrides ont été analysés par TEM, SAXS, ATG et DMA, microscratch testeur. L'influence de la masse molaire, de la teneur en composés inorganiques, de la teneur en fonctions hydroxyle de la composante organique sur la morphologie finale et les propriétés thermiques et mécaniques de surface.

## MOTS CLES

Revêtements, sol-gel, polyester, Boltorn, hybrides, résistance à la rayure, stabilité thermique

## ABSTRACT

This study focuses on coatings based on new O/I hybrid coatings having a specific morphology to improve resistance to heat, abrasion and scratch as well as mechanical properties. To obtain and control the hybrid morphology, inorganic domains are generated *in-situ via* sol-gel chemistry based on hydrolysis/condensation reactions of metal alcoxides (TEOS) into an organic polymer: hyperbranched polyesters (HBP Boltorn H20 and H40) and branched oligoesters (Synthoester, tannic acids). Which ones are high hydroxy functionalized, dense structure and peculiar shape are exploited to control the interactions between the organic and inorganic phases. The hybrid materials were characterized by TEM, SAXS, TGA, DMA, and microscratch tester. We investigated the influence of weight fraction of silica and of hydroxyl functionality of organic component on one side, and the influence of condensation degree on the other side, on the final morphology and thermal and mechanical properties.

## MOTS CLES

Coatings, sol-gel, polyester, Boltorn, hybrids, scratch resistance, thermal stability

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : HOUEL

DATE de SOUTENANCE : 9 mai 2011

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Amélie, Jeanne, Brigitte

TITRE :

REVETEMENTS POLYESTERS HYBRIDES ORGANIQUES – INORGANIQUES PAR VOIE SOL-GEL

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2011 ISAL 0036

Ecole doctorale : Matériaux

Spécialité : Matériaux polymères

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

RESUME :

L'objectif principal a été d'élaborer de nouveaux revêtements hybrides O/I de morphologie contrôlée afin de répondre des exigences de haute stabilité thermique (300°C) et résistance à la rayure et ayant des propriétés mécaniques spécifiques. Pour répondre à ces attentes, une phase inorganique est générée in-situ par des réactions d'hydrolyse/condensation d'un précurseur inorganique silicié (TEOS) au sein de matrices organiques de microstructures variées : polyesters hyperramifiés (Boltorn H20 and H40), oligoesters ramifiés (Synthoester et dérivés tanniques). Les nombreuses fonctions hydroxyles de la composante organique et leur forme spécifique permettent, dans les conditions de synthèse choisies, de contrôler les interactions entre les phases organiques et inorganiques et retarder les mécanismes de séparation de phases induite lors de la condensation du TEOS. Les matériaux hybrides ont été analysés par TEM, SAXS, ATG et DMA, microscratch testeur. L'influence de la masse molaire, de la teneur en composés inorganiques, de la teneur en fonctions hydroxyle de la composante organique sur la morphologie finale et les propriétés thermiques et mécaniques de surface.

MOTS-CLES :

Revêtements, sol-gel, polyester, Boltorn, hybrides, résistance à la rayure, stabilité thermique

Laboratoire (s) de recherche :

IMP – LMM INSA de Lyon

Directeur de thèse:

**GALY Jocelyne**

**GÉRARD Jean-François**

Président de jury :

Libor MATEJKA

Composition du jury :

Etienne BARTHEL, Libor MATEJKA, Laurence ROZES, Aurélie CHARLOT, Jocelyne GALY, Jean-François GÉRARD