



HAL
open science

Élaboration et compréhension des propriétés adhésives de joints synthétisés par voie plasma pour l'assemblage métal-élastomère

Marisol Ji

► **To cite this version:**

Marisol Ji. Élaboration et compréhension des propriétés adhésives de joints synthétisés par voie plasma pour l'assemblage métal-élastomère. Polymères. Le Mans Université, 2021. Français. NNT : 2021LEMA1006 . tel-03885702

HAL Id: tel-03885702

<https://theses.hal.science/tel-03885702>

Submitted on 6 Dec 2022

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.

THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères

Par

Marisol JI

Élaboration et compréhension des propriétés adhésives de joints synthétisés par voie plasma pour l'assemblage métal-élastomère

Thèse présentée et soutenue à Le Mans Université, le 4 juin 2021
Unité de recherche : Institut des Molécules et des Matériaux du Mans - UMR 6283
Thèse N° : 2021LEMA1006

Rapporteurs avant soutenance :

Simon BULOUP Chercheur – Luxembourg Institute of Science and Technology
Valérie NASSIET Professeur – Ecole nationale d'ingénieurs de Tarbes

Composition du Jury :

Examineurs : Pascal BRAULT Directeur de Recherche CNRS – Université d'Orléans
Dir. de thèse : Fabienne PONCIN-EPAILLARD Directrice de Recherche CNRS – Le Mans Université
Co-dir. de thèse : Lazhar BENYAHIA Professeur – Le Mans Université

Invité(s)

Guy AUBERT Directeur R&D - EFJM
Jorge Arturo SOTO Chef de projet - Safran

« Là où il y a de la volonté, il y a un chemin »

(Proverbe coréen)

« Pour examiner la vérité, il est besoin, une fois dans sa vie,
de mettre toutes choses en doute autant qu'il se peut. »

(René Descartes)

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces (PCI) de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), dans le cadre du projet ANR *Plasma Bond*.

Tout d'abord, je souhaite remercier mes directeurs de thèses, Fabienne Poncin-Epaillard et Lazhar Benyahia pour m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien cette étude et pour leurs disponibilités tout au long de cette thèse. Merci pour vos conseils, votre patience pendant la rédaction de ce rapport qui a été particulièrement difficile. Je garde un beau souvenir de nos réunions et nos discussions. Merci de m'avoir accordé la liberté tout au long du projet.

Je remercie chaleureusement les rapporteurs Valérie Nassiet et Simon Bulou, qui ont lu très attentivement mon manuscrit et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse. Merci à vous pour le temps que vous avez consacré à lire, pour vos remarques pertinentes et pour les encouragements.

Je remercie à l'Agence Nationale de la Recherche qui a permis de financer ces travaux dans le cadre du projet *Plasma Bond*. Je tiens à remercier tous les membres du projet à savoir Pascal Brault, Eva Kovacevic, Johannes Berndt de GREMI, Mourad Bentahar, Charfeddine Mechri, Julien Vasseur du département LAUM, Arturo Soto de Safran Aerosystems, Guy Aubert, Ahmed Elleuch de EFJM. Merci à toutes et à tous pour votre réactivité, vos disponibilités et vos remarques pertinentes du début jusqu'à ma soutenance.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé d'un point de vue technique : Frédéric Amiard pour l'IR, Anthony Rousseau pour le MEB, Mathieu Edely pour l'AFM, Vincent Fernandez et Jonathan Hamon pour l'XPS à l'IMN Nantes et enfin Cyrille Dechancé pour toute la partie concernant le réacteur. Merci Lionel et Emmanuel pour la fabrication des pièces indispensables pour toutes mes manipulations !

Je remercie tous les étudiants qui ont contribué à la réalisation de ce projet de près ou de loin. Pour cela, je cite d'abord le team plasma Andrii, Agapy, Hien, David, Ronny. Merci à vous pour les soirées qu'on a pu passer ensemble, les pauses café les discussions scientifiques. Merci à Lingsam, Théo, Yuwen, Noémie d'avoir vérifié si j'étais encore vivante au 4^e étage toute seule pendant la rédaction et merci pour votre aide. Je remercie également tous les doctorants, post-doctorants, stagiaires et membres permanents de PCI. Bonne continuation à tous !

Un grand merci à tous mes amis qui m'ont soutenu. A ce titre, je remercie particulièrement Elodie, Zeynab pour nos discussions et moments inoubliables ensemble depuis la L3. J'ai également une pensée pour Dayoun pour les deux années au Mans (repas et plusieurs verres partagés :D). Merci à Sangin déjà quelques années depuis Paris et Jinsil pour tous les colis que tu m'as envoyé depuis l'Allemagne tous les mois et merci à toi qui es en train de lire ces mots, oui, toi ! ☺

Merci à ceux qui sont venus me soutenir le jour j (par Zoom également), maintenant vous savez quoi raconter concernant les assemblages métal-élastomère ☺

Enfin, je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours encouragé jusqu'au bout.
사랑하는 우리 가족, 늘 믿어줘서 고맙고 끝까지 올 수 있었다는 힘, 제 마음에 깊이 새겨놓고 자주 꺼내 볼게요.

A ceux que j'ai oublié...

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

Ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs publications.

- MARISOL JI., ANDREA JAGODAR., EVA KOVACEVIC., LAZHAR BENYAHIA., FABIENNE PONCIN-EPAILLARD
Characterization of functionalized coatings prepared from pulsed plasma polymerization. *Materials Chemistry and Physics*.
(DOI : 10.1016/j.matchemphys.2021.124621), 2021
- MARISOL JI., LAZHAR BENYAHIA., FABIENNE PONCIN-EPAILLARD
Plasma polymer for enhancing adhesion bonds of metal/elastomer assembly. *Plasma Processes and Polymers*.
(DOI : 10.1002/ppap.202100035), 2021

Conférences internationales

- MARISOL JI., LAZHAR BENYAHIA., FABIENNE PONCIN-EPAILLARD
Pulsed RF plasma-polymerization: Elaboration of vulcanization bonding
COPSA 2018, 19 – 23 Novembre 2018, Ypres, Belgique.
- MARISOL JI., LAZHAR BENYAHIA., FABIENNE PONCIN-EPAILLARD
Pulsed RF plasma-deposited polyacetylene: elaboration of new adhesive joint
ISPC24, 09 – 14 Juin 2019, Naples, Italie.
- MARISOL JI., LAZHAR BENYAHIA., FABIENNE PONCIN-EPAILLARD
New adhesive joint elaborated by pulsed RF plasma polymerization
PLATHINIUM, 13 – 17 Septembre 2021, Antibes, France.

Conférences nationales

- MARISOL JI., LAZHAR BENYAHIA., FABIENNE PONCIN-EPAILLARD

Elaboration par voie plasma d'un joint adhésif pour l'assemblage d'un élastomère et d'un insert métallique

GFP Grand-Ouest, 23-24 mai 2019, Orléans, France.

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique

1 Introduction.....	8
2 Adhésion et adhérence	8
2.1 Définition de l'adhésion et de l'adhérence	8
2.2 Ancrage mécanique	9
2.3 Adhésion spécifique.....	11
2.3.1 Adhésion par interaction chimique	11
2.3.2 Adhésion par interdiffusion	13
2.3.3 Adhésion thermodynamique	13
3 Vulcanisation des élastomères	15
3.1 Les élastomères	15
3.2 Les mécanismes de vulcanisation (hors vulcanisation adhésive).....	18
3.3 Suivi in-situ de la vulcanisation par rhéologie	21
4 Vulcanisation adhésive d'un assemblage caoutchouc – substrat	27
4.1 Préparation des surfaces des substrats métalliques ou polymères.....	27
4.2 Les assemblages élastomère –substrat préparés par voie liquide.....	28
4.2.1 Elaboration du joint adhésif par voie liquide.....	28
4.2.2 Assemblage élastomère - substrat par voie liquide	31
4.3 Les assemblages élastomère – substrat préparés par voie sèche	33
4.3.1 L'irradiation laser d'une surface	33
4.3.2 Elaboration du joint adhésif par voie plasma	34
4.3.2.1 Polymérisation plasma et propriétés adhésives du dépôt.....	35
4.4 Caractérisation de l'assemblage.....	42
4.4.1 Caractérisation destructive : tenue mécanique de l'assemblage métal (ou polymère) – caoutchouc	42
4.4.1.1 Test de traction.....	43
4.4.1.2 Test de pelage.....	45
4.4.2 Caractérisation non-destructive : emploi des ultrasons in situ et ex situ (CND)...	46
5 Conclusions et plan de l'étude.....	47
6 Références.....	50

Chapitre II : Matériaux et méthodes

1 Introduction.....	60
2 Matériaux et produits utilisés	60
2.1 Substrats et élastomères	60

2.1.1	Préparation des substrats	60
2.1.2	Préparation des élastomères	62
2.2	Précurseurs étudiés	64
3	Réacteur plasma à excitation radiofréquence	64
3.1	Dispositif du Bâti.....	65
3.2	Paramètres de traitement	67
3.3	Procédure de traitement.....	68
4	Analyses de surface et de volume.....	68
4.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	68
4.2	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	69
4.3	Energie de surface par angle de contact	71
4.4	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	71
4.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	72
5	Vulcanisation adhésive.....	74
5.1	Procédure laboratoire	74
5.1.1	Réalisation de l'assemblage laboratoire dans le rhéomètre	74
5.1.2	Caractérisation du tack de l'assemblage préparé dans le rhéomètre.....	75
5.1.3	Réalisation de l'assemblage laboratoire avec la presse chauffante.....	77
5.1.4	Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé dans la presse chauffante ...	77
5.2	Procédures industrielles	78
5.2.1	Réalisation de l'assemblage dans la société Safran.....	78
5.2.2	Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé chez Safran	79
5.2.2.1	Caractérisation du pelage après refroidissement à l'air (test dit en l'état) ...	79
5.2.2.2	Caractérisation du pelage après immersion dans le carburant	80
5.2.3	Réalisation de l'assemblage dans la société EFJM.....	80
5.2.4	Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé chez EFJM.....	80
6	Conclusion	80

Chapitre III : Characterization of functionalized coatings prepared from pulsed plasma polymerization

1	Introduction	84
2	Materials and methods	87
2.1	Plasma deposiion and materials	87
2.2	Surface characterization	88
3	Results and discussion	89
3.1	Plasma polymerization with the chemical functionality retention	89
3.2	Wetting of plasma coating and comparison with different model elastomers	103
3.3	Plasma polymerization kinetics for enhancing film thickness.....	105
4	Conclusion	108
5	Reference	109

Chapitre IV : Plasma polymer enhancing adhesion bonds of metal/rubber assembly

1	Introduction	118
2	Materials and methods	120
2.1	Materials and plasma deposition, assembly preparation	120
2.2	Characterization	121
3	Results and discussion	122
3.1	Comparative study of plasma polymerization kinetics of the three precursors under continuous or pulsed wave.....	123
3.2	Comparative characterization of physicochemical properties of the different model layers	125
3.3	Relevance of the synthesis strategy on the cohesion of a metal/elastomer assembly	144
4	Conclusion	145
5	Reference	146

Chapitre V : Etude de la vulcanisation et l'adhésion d'assemblages modèles laboratoire

1	Introduction	152
2	Choix des substrats et élastomères	153
3	Elaboration et caractérisation des assemblages plasma-bond	156
3.1	Suivi rhéologique de la vulcanisation adhésive	156
3.2	Influence de la nature du joint adhésif plasma-bond sur la tenue des assemblages	164
3.2.1	Description du test de tack et application aux assemblages étudiés	164
3.2.2	Corrélation entre la rhéologie et le test de tack des assemblages Al – polymère plasma – NBR.....	168
3.2.3	Corrélation entre la rhéologie et le test de tack des assemblages inox – polymère plasma – FKM.....	170
4	Etude des mécanismes d'adhésion par corrélation entre les contraintes d'arrachage et les différents paramètres étudiés	172
4.1	Etude de l'effet des propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques pour détermination de mécanisme d'adhésion des assemblages Al – polymère plasma – NBR	173
4.1.1	Etude de l'effet physique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR	173
4.1.2	Etude de l'effet thermodynamique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR	174

4.1.3	Etude de l'effet chimique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR	177
4.1.4	Etude de l'effet multiparamétrique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR	178
4.1.5	Type de rupture	182
4.2	Etude de l'effet des propriétés chimiques, physico-chimique et thermodynamique pour détermination de mécanisme d'adhésion des assemblages inox – polymère plasma – FKM	183
4.2.1	Etude de l'effet physique sur la force d'arrachage.....	183
4.2.2	Etude de l'effet thermodynamique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage inox – FKM	184
4.2.3	Etude de l'effet chimique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage inox – FKM	186
4.2.4	Etude de l'effet multiparamétrique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage inox – FKM	189
4.2.5	Type de rupture	192
5	Conclusion.....	193
6	Références	197

Chapitre VI : Les assemblages plasma-bond dédiés à quelques exemples industriels

1	Introduction.....	202
2	Etude de la cohésion des assemblages plasma bond par pelage à l'échelle du laboratoire ou industrielle (société Safran).....	203
2.1	Préparation des assemblages et mise en place du pelage.....	204
2.2	Influence de la rugosité du substrat métallique sur la force de pelage des assemblages plasma bond à l'échelle du laboratoire	206
2.3	Influence de l'épaisseur du joint plasma sur la force de pelage des assemblages plasma bond à l'échelle du laboratoire	208
2.4	Corrélation entre les mesures de pelage et de tack à l'échelle du laboratoire	211
2.5	Corrélation entre les mesures de pelage à l'échelle du laboratoire ou industrielle	212
2.6	2.6 Caractérisation des assemblages plasma-bond selon le cahier des charges de notre partenaire industriel Safran.....	213
2.6.1	2.6.1 Caractérisation des assemblages en l'état	214
2.6.2	2.6.2 Caractérisation des assemblages après immersion.....	218
3	Adaptation des assemblages plasma-bond aux applications de la société EFJM	223

3.1	Définition, préparation et caractérisation des assemblages dédiés à EFJM.....	223
3.2	Influence de la rugosité du substrat métallique sur la cohésion des assemblages	226
3.2.1	Cas de l'inox – pp-Ac – FKM	226
3.2.2	Cas de l'Al – pp-Ac – NBR	227
3.2.3	Cas de l'Al – pp-AA – NBR	228
3.3	Influence du traitement chimique du substrat PTFE sur la cohésion des assemblages PTFE – VMQ	230
4	Conclusion	233
5	Références.....	236
	Conclusion générale.....	238
	Annexes	242

Introduction générale

Le collage d'un élastomère ou d'un caoutchouc sur un substrat (métallique ou polymère) est un procédé largement utilisé depuis le début du 20^e siècle dans de nombreux secteurs industriels (automobile, aéronautique, aérospatial, sports et loisirs, etc.) ¹. Ce type d'assemblages permet d'accéder à des matériaux aux propriétés spécifiques telles que l'étanchéité à l'air, aux liquides et aux gaz ou bien encore l'amortissement vibratoire et acoustique. Cela implique que la tenue mécanique des interfaces élastomère-substrat soit fiable ; il est donc impératif que le caoutchouc soit bien adhérisé sur le substrat. L'assemblage par collage des deux matériaux est très souvent obtenu *in-situ* pendant la vulcanisation de l'élastomère. Cette réaction d'adhésion se produit sous l'effet de la température et de la pression. À l'heure actuelle, en raison de la géométrie complexe des pièces à assembler, l'adhésion est réalisée par des procédés de dépose souvent manuels, répétitifs, d'une ou plusieurs couches adhésives dites couches primaire, secondaire... ². Ces couches adhésives primaire et secondaire sont des phases liquides organiques et parfois à base aqueuse contenant des produits hautement toxiques. Par conséquent, il est difficile d'assurer à l'assemblage une bonne reproductibilité de la tenue mécanique en raison d'une liaison adhésive qui peut être inhomogène et qui, de plus, est obtenue dans des conditions peu respectueuses de l'environnement.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes donc intéressés au développement d'une procédure d'assemblage fiable et respectueuse de l'environnement et de la santé de l'opérateur, avec la préparation d'une unique couche adhésive par voie plasma, c'est-à-dire sans solvant et par voie sèche. L'avantage de cette technique est qu'il est relativement facile de varier les fonctions chimiques selon les propriétés visées par le choix du monomère et en contrôlant les paramètres plasma tels que la durée totale du dépôt, la durée des phases d'allumage et d'extinction du plasma, le débit, la pression de vapeur du précurseur et la puissance de la décharge électrique, etc. L'objectif est aussi, par cette voie, d'assembler des matériaux peu compatibles tels que d'une part le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR), le fluoroélastomère (FKM) ou le caoutchouc silicone (VMQ) et d'autre part les métaux tels que l'acier inoxydable, l'aluminium ou bien encore un substrat polymère hydrophobe, le polytétrafluoroéthylène (PTFE). L'obtention d'assemblages performants implique une meilleure compréhension des mécanismes d'adhésion lors de la vulcanisation de l'élastomère.

Par conséquent, le projet PLASMA-BOND financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) a regroupé différentes parties académiques et industrielles. D'un point de vue scientifique, l'objectif est de comprendre la relation entre les mécanismes d'adhésion entre le substrat métal/polymère plasma/élastomère et les différentes propriétés physico-chimiques, thermodynamiques obtenues par les différentes méthodes de caractérisation de dépôt plasma. Cette étude académique est prolongée par le transfert des connaissances et des résultats issus de modèles établis au laboratoire à des assemblages industriels de plus grandes dimensions, réalisés et testés selon les protocoles des partenaires industriels. D'un point de vue industriel, les assemblages ainsi réalisés sont validés pour des conditions d'exploitation dépendantes de l'application.

Afin de permettre une lecture simple et une bonne compréhension de ce mémoire, nous avons eu recours à l'organisation suivante :

Le **chapitre I** présente une étude bibliographique en décrivant tout d'abord les généralités sur l'adhésion et l'adhérence, ainsi que les différents mécanismes d'adhésion. Ensuite, les mécanismes de la vulcanisation des élastomères et le suivi *in-situ* par la rhéologie sont présentés. Puis plusieurs voies possibles pour la réalisation d'un joint adhésif pour l'assemblage métal (polymère) – caoutchouc sont décrites. Plus particulièrement dans cette partie, nous détaillons la littérature sur les joints adhésifs obtenus par voie plasma et leur intérêt. Cet état de l'art se termine par les techniques nécessaires pour la caractérisation de l'assemblage.

Le **chapitre II** est consacré à la description des différents matériaux et méthodes d'élaboration et de caractérisation. Nous présentons d'abord les matériaux employés puis le réacteur plasma pour la synthèse du joint adhésif plasma. Ensuite les diverses méthodes de caractérisation de la surface et de volume sont détaillées. Enfin, la réalisation de l'assemblage par vulcanisation jusqu'à la caractérisation sont décrites.

Les chapitres III et IV sont sous la forme de publications qui présentent l'ensemble des résultats obtenus sur l'élaboration du joint adhésif par voie plasma.

Le **chapitre III** est dédié à l'optimisation des conditions de plasma pour synthétiser les joints adhésifs de polyacétylène, de poly(acide acrylique) et de poly(anhydride maléique) plasma. L'influence de la nature du monomère et les différents paramètres plasma (la phase

d'extinction du plasma, la puissance, le débit et le temps de dépôt) sont étudiés. La discussion porte ensuite sur les propriétés chimiques (concentration en fonctions réactives), physiques (épaisseur) et thermodynamiques (mouillabilité) des films plasma. Toutes ces propriétés sont comparées selon la nature du monomère et les élastomères employés.

Le **chapitre IV** est consacré à une nouvelle stratégie de dépôt en se basant sur les conditions de dépôt optimisées dans le chapitre précédent. Elle consiste à faire 4 dépôts différents en jouant sur les paramètres soit une couche très fonctionnalisée avec maximum de rétention des fonctions réactives, soit très réticulée, très épaisse et réticulée ou bien épaisse et fonctionnalisée. Elle permettra mieux visualiser les mécanismes d'adhésion (ancrage chimique, interdiffusion et thermodynamique) qui peuvent intervenir lors de la vulcanisation. De façon identique au chapitre III, la discussion porte sur l'influence des paramètres plasma sur la structure chimique, physico-chimique et thermodynamique.

Dans le **chapitre V**, nous discutons du suivi rhéologique *in situ* pour mieux appréhender la vulcanisation adhésive. Par la suite, les assemblages métal – polymère plasma – élastomère vulcanisé sont caractérisés via le test de tack afin de déterminer la contrainte d'arrachage. De plus, chaque assemblage obtenu est étudié en fonction du paramétrage plasma tel que défini dans les chapitres précédents afin de prédire le ou les mécanismes d'adhésion prédominants pour chaque type d'assemblage et polymère plasma.

Enfin le **chapitre VI**, l'étude repose sur les assemblages dédiés à quelques exemples industriels. Les assemblages finaux métal/élastomère établis par les joints adhésif plasma sont testés via les tests de pelage. Une étude comparative est réalisée entre le modèle laboratoire incluant une caractérisation par tack ou pelage et l'éprouvette industrielle afin de de corrélérer les deux approches, académique et industrielle.

Une conclusion générale synthétise les principaux résultats de ce travail et quelques perspectives envisagées sont présentées.

Références

- (1) Cognard, P. Collage des matériaux - Caractéristiques, mise en œuvre des colles. **2002**, 23.
- (2) Picard, L.; Phalip, P.; Fleury, E.; Ganachaud, F. Bonding of Silicone Rubbers on Metal (2) Physical Chemistry of Adhesion. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *87*, 258–266.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.03.020>.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

1	Introduction.....	8
2	Adhésion et adhérence	8
2.1	Définition de l'adhésion et de l'adhérence	8
2.2	Ancrage mécanique	9
2.3	Adhésion spécifique.....	11
2.3.1	Adhésion par interaction chimique	11
2.3.2	Adhésion par interdiffusion	13
2.3.3	Adhésion thermodynamique	13
3	Vulcanisation des élastomères	15
3.1	Les élastomères	15
3.2	Les mécanismes de vulcanisation (hors vulcanisation adhésive).....	18
3.3	Suivi in-situ de la vulcanisation par rhéologie.....	21
4	Vulcanisation adhésive d'un assemblage caoutchouc – substrat	27
4.1	Préparation des surfaces des substrats métalliques ou polymères.....	27
4.2	Les assemblages élastomère –substrat préparés par voie liquide.....	28
4.2.1	Elaboration du joint adhésif par voie liquide.....	28
4.2.2	Assemblage élastomère - substrat par voie liquide	31
4.3	Les assemblages élastomère – substrat préparés par voie sèche	33
4.3.1	L'irradiation laser d'une surface	33
4.3.2	Elaboration du joint adhésif par voie plasma	34
4.3.2.1	Polymérisation plasma et propriétés adhésives du dépôt.....	35
4.4	Caractérisation de l'assemblage.....	42
4.4.1	Caractérisation destructive : tenue mécanique de l'assemblage métal (ou polymère) – caoutchouc	42
4.4.1.1	Test de traction.....	43
4.4.1.2	Test de pelage.....	45
4.4.2	Caractérisation non-destructive : emploi des ultrasons in situ et ex situ (CND)...	46
5	Conclusions et plan de l'étude.....	47
6	Références.....	49

Chapitre I. Etude bibliographique

1 Introduction

Ce premier chapitre donne au lecteur les connaissances théoriques et techniques actuelles utilisées dans le domaine industriel. Cet état de l'art se divise en plusieurs parties. Tout d'abord, les notions d'adhésion et d'adhérence sont présentées en détaillant les principaux mécanismes qui entrent en jeu. Puis les notions sur la vulcanisation des élastomères et les conséquences sur les propriétés physico-chimiques (rhéologiques) sont abordées. Enfin, nous décrivons les technologies utilisées pour la vulcanisation adhésive d'un assemblage élastomère - substrat (métal ou polymère) et les caractérisations physiques permettant d'évaluer la tenue mécanique de l'assemblage.

2 Adhésion et adhérence

2.1 Définition de l'adhésion et de l'adhérence

Ce type de sujet et de travaux nécessite de rappeler et de distinguer les deux termes « adhésion » et « adhérence » ¹ (**Figure 1**). L'adhésion désigne l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent à l'interface lors du contact de deux surfaces ². Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques à l'extrême surface des matériaux en contact. L'adhérence, quant à elle, résulte de la contrainte ou du travail nécessaire pour créer la décohésion entre les deux matériaux réunis par une surface ou interface commune, celle-ci est généralement mesurée par des essais mécaniques destructifs. L'adhérence prend en compte à la fois la résistance à la séparation totale de l'assemblage et les forces d'adhésion ^{1,3}.

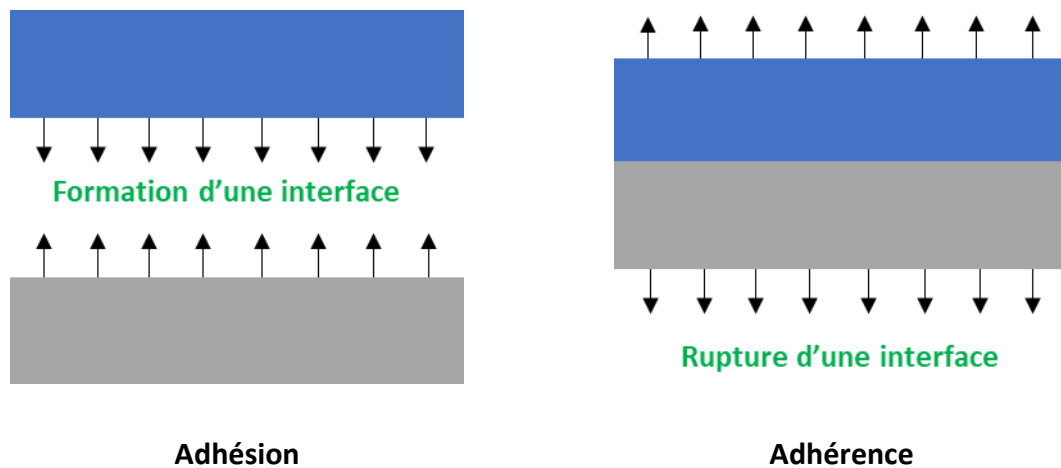


Figure 1 Schéma représentant l'adhésion et l'adhérence

Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les principaux mécanismes de l'adhésion : à savoir l'ancrage mécanique, l'interdiffusion, les interactions chimiques et les interactions thermodynamiques au travers de la notion de mouillage. Le choix de la description de ces mécanismes d'adhésion repose sur les différents états physiques et chimiques du substrat métallique, de l'élastomère et du polymère plasma développé comme joint adhésif tout le long de ce travail.

2.2 Ancrage mécanique

L'ancrage mécanique est l'une des théories l'une des plus anciennes de l'adhésion. Elle a été proposée en 1926 par Mc Bain et Hopkins ⁴. Elle est caractéristique de l'accrochage mécanique entre deux matériaux en contact comme illustré sur la **Figure 2**.



Figure 2 Schéma de l'ancrage mécanique entre le substrat et l'adhésif

L'ancrage mécanique dépend de la viscosité de l'adhésif, de la rugosité et de la topographie des surfaces en contact. En effet, une augmentation de la rugosité conduit à une meilleure pénétration de l'adhésif dans les aspérités, les microcavités et autres irrégularités

présentes à la surface ⁵⁻⁷. Mais la rugosité n'est un facteur favorable que si l'aire de contact est suffisamment élevée. L'ordre de la rugosité varie de nm à plusieurs mm avec les formes très variées selon le type de traitement de surface comme montré dans le **Tableau 1**. L'adhérence sur les surfaces métalliques traitées mécaniquement augmente pour la plupart des types de traitements de surface cités dans le **Tableau 1**. Lorsque la rugosité est introduite sur la surface métallique, l'assemblage devient plus robuste d'où une augmentation de l'adhérence qui est liée à l'ancrage mécanique.

Tableau 1 Différentes échelles de rugosité selon le traitement de surface et son effet sur l'adhérence

Substrat traité	Traitement surface métallique	Type de rugosité	Echelle de rugosité	Adhérence (avant → après traitement)	Réf
métal	Oxydation	Structure cellulaire	nm	-	8
métal	Plasma	Fine tranches	μm	2,1 → 3,0 MPa	9
métal	Grenaillage	Pics irréguliers	μm	3,3 → 19,2 MPa 15,0 → 18,8 MPa	10 11
métal	Perforation	trous	mm	0,8 → 1,125 KPa	12

L'intérêt d'avoir une surface rugueuse a été montré lors de l'utilisation d'un adhésif liquide. Grâce à ses propriétés physiques, l'adhésif liquide peut s'adapter facilement aux différentes formes du substrat. La géométrie de la rugosité a une influence sur l'adhérence comme montré par Amada *et al.* pour une surface métallique grenailée sous différents angles ¹¹. En effet, l'adhérence d'une couche de céramique est meilleure sur la surface d'aluminium qui a été grenailée à 75 °. Elle augmente avec l'angle du jet mais il semble qu'il y ait un angle optimal car à 90 ° l'adhérence diminue. Melograna montre pour sa part, que la présence de pores circulaires ou triangulaires réalisés à 90 ° n'influence pas l'adhérence d'ester vinylique renforcé par les fibres de verre ¹². Toute la difficulté réside dans la définition d'une rugosité « optimale » qui épouserait parfaitement le relief de la surface sans l'apparition de défauts

comme des bulles d'air piégées à l'interface métal – adhésif. Ces rugosité et topographie optimales sont aussi dépendantes d'une part de la diffusion et de la viscosité de l'adhésif et d'autre part de son pouvoir mouillant vis-à-vis du substrat. L'influence de ces facteurs est détaillée dans les paragraphes suivants. Il apparait donc que cette théorie de l'ancrage mécanique soit concomitante aux autres mécanismes de l'adhésion.

2.3 Adhésion spécifique

2.3.1 Adhésion par interaction chimique

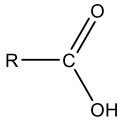
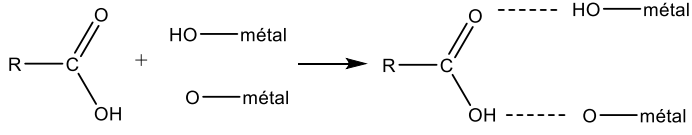
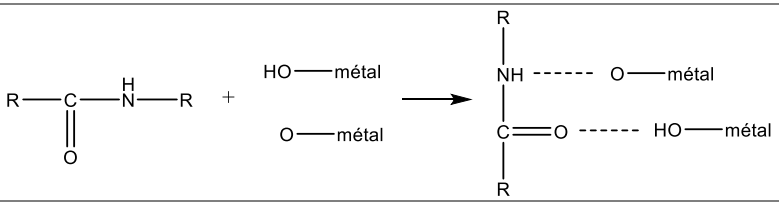
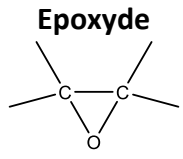
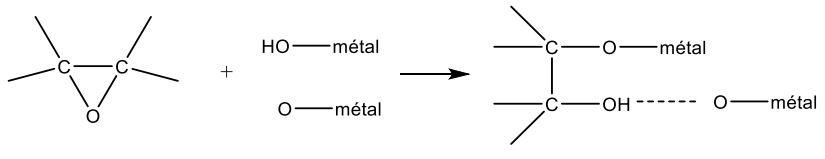
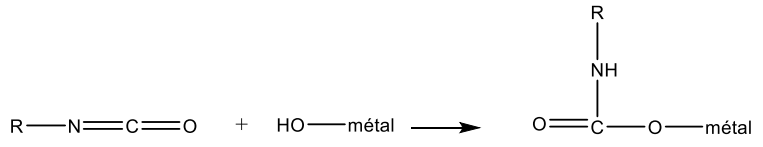
La théorie de la liaison chimique proposée par Buchan et Rae en 1946 pour un assemblage élastomère/laiton ¹³ repose sur la réactivité chimique des surfaces en contact et la formation résultante des liaisons chimiques plus ou moins fortes à l'interface des deux matériaux. Les interactions fortes sont interatomiques comme pour les liaisons covalentes, ioniques et métalliques et elles présentent des énergies de liaison élevées. Les interactions faibles sont intermoléculaires avec des énergies de liaison plus faibles et sont créées par des interactions entre les électrons. Il y a deux types d'interactions intermoléculaires : les liaisons hydrogène et Van der Waals. Le **Tableau 2** récapitule les énergies de liaisons des différentes interactions.

Tableau 2 Energie associée aux liaisons interatomiques et aux liaisons intermoléculaires ¹⁴

Type de liaison		Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	Distance d'interaction (Å)
Liaisons interatomiques	Covalente	63 – 920	1,5 – 2,4
	Ionique	335 – 1050	1,5 – 2,4
Liaisons intermoléculaires	Hydrogène	8 – 42	2,6 – 3
	Dispersion (London)	4 – 42	
	Orientation (Keesom)	4 – 21	2,8 – 5
	Induction (Debye)	≈ 2	

Les interactions fortes et/ou faibles entre deux matériaux conduisent à une amélioration de la cohésion de l'assemblage. Le **Tableau 3** présente les interactions entre une surface métallique et différents groupements fonctionnels. Nous pouvons citer par exemple le collage entre cuivre/époxy pour lequel la liaison se fait par l'oxyde de cuivre et les composés époxy ¹⁵. Il existe les résines hydrophiles contenant des fonctions alcool, cétone, amphiphiles comme l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) qui peuvent être aussi utilisées dans les applications plus spécifiques (dentaire).

Tableau 3 Exemples d'interactions entre les groupements fonctionnels et une surface métallique ¹⁶

Groupement fonctionnel	Liaison possible sur une surface métallique
Hydroxyle $R-OH$	$R-OH + O\text{---m\u00e9tal} \longrightarrow R-OH \cdots \cdots O\text{---m\u00e9tal}$
Carboxyle 	
Amide $R-C(=O)-NH-R$	
Epoxyde 	
Isocyanate $R-N=C=O$	

2.3.2 Adhésion par interdiffusion

La théorie de la diffusion est proposée par Voyutskii en 1960¹⁷. Le mécanisme est basé sur le phénomène d'autohésion¹⁸, c'est-à-dire l'adhésion d'un polymère sur lui-même par interdiffusion. Selon cet auteur, la diffusion des macromolécules ou des segments de chaînes au travers de l'interface conduit à l'adhésion des deux polymères comme illustré dans la **Figure 3**. Rouse et Zimm ont proposé un modèle 3D de déplacement libre des chaînes polymères les unes par rapport aux autres en milieu solvatoé^{19,20}, modèle qui a permis à de Gennes de développer la théorie de la reptation²¹. Cette théorie met en évidence que l'enchevêtrement des chaînes polymères les unes dans les autres limite les mouvements interchaînes. Toutefois, une élévation de la température notamment au-dessus de la température de transition vitreuse des polymères considérés favorise leur reptation.

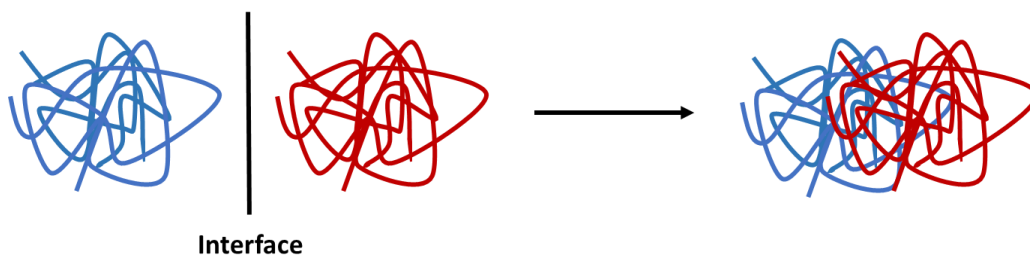


Figure 3 Schéma de l'interdiffusion de chaînes polymères au travers de l'interface

2.3.3 Adhésion thermodynamique

L'adhésion thermodynamique a été introduite par Sharpe et Schonhorn²². Le terme « mouillage » est employé lorsqu'un liquide s'étale uniformément sur une surface, on dit alors que la surface est mouillée. La qualité de l'adhésion dépend du contact entre l'adhésif et le substrat ; le mouillage entre l'adhésif et le substrat est donc le premier critère à prendre en considération²³. La capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface est appréciée par la mesure de l'angle de contact d'une goutte du liquide déposée sur la surface du substrat (**Figure 4**).

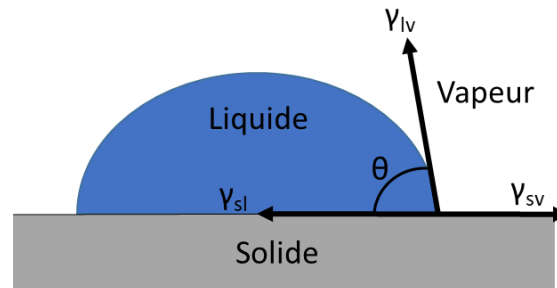


Figure 4 Equilibre énergétique à l'interface substrat/liquide selon Thomas Young ²⁴

L'angle formé par le liquide sur la surface solide se note θ . L'énergie de surface notée « γ » pour chacune des interfaces du système est : γ_{sl} à l'interface solide/liquide, γ_{lv} à l'interface liquide/vapeur et γ_{sv} à l'interface solide/vapeur. D'après l'équation de Young, l'équilibre des forces donne :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Eq.1}$$

La détermination des énergies libres de surface d'un solide se fait la plupart du temps par la mesure d'angles de contact de plusieurs liquides, au moins 2, un polaire et un autre plus apolaire que le premier. Cependant, la mesure de l'angle ne permet pas d'avoir la valeur de γ_{sv} . En effet, il existe une relation faisant intervenir γ_{sv} , γ_{lv} et γ_{sl} .

D'après Fowkes ²⁵, l'énergie surface d'un solide (γ) se note :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \text{Eq.2}$$

avec γ^d , représentant les forces dispersives de London et γ^p toutes les autres interactions non dispersives telles que les liaisons hydrogène et acide/base.

Dans le cas d'interactions purement dispersives donc $\gamma^p = 0$, l'énergie interfaciale entre un solide et un liquide dispersif se note :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} \quad \text{Eq.3}$$

Owens et Wendt ²⁶ interprètent la théorie proposée par Fowkes en tenant compte du paramètre non dispersif donc englobant toutes les interactions possibles entre les deux liquides avec toutes les composantes dispersives et polaires :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2 \sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - 2 \sqrt{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (\text{Eq.4})$$

Donc en injectant cette équation à l'équation de Young (Eq.1), nous avons :

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + 2 \sqrt{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (\text{Eq.5})$$

De nombreux travaux reprennent les approches d'Owens-Wendt pour déterminer l'énergie de surface de matériaux. Cette équation donne lieu à une bonne approximation de l'énergie de surface réelle des matériaux parfaitement plans et lisses car une rugosité élevée peut altérer les valeurs d'angles de contact.

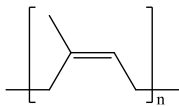
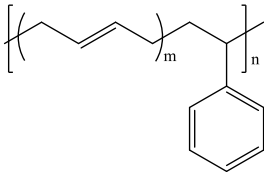
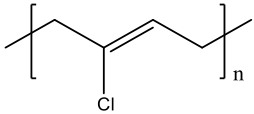
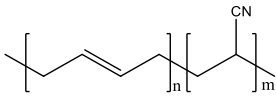
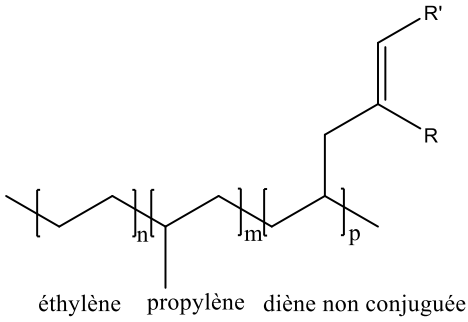
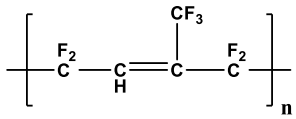
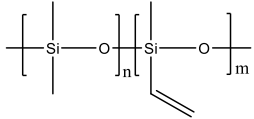
3 Vulcanisation des élastomères

L'élastomère n'est pas utilisé à l'état cru du fait de sa faible élasticité et son évolution dans le temps des propriétés physico-chimiques. Toute exploitation d'un élastomère implique la formation d'un réseau 3D obtenu le plus souvent thermiquement. Dans cette partie, nous allons décrire la nature et les différentes propriétés physico-chimiques des élastomères de l'état cru au réseau 3D en fonction de différents mécanismes de vulcanisation.

3.1 Les élastomères

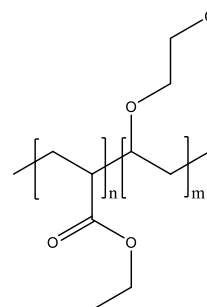
Aujourd'hui, le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère. Ce dernier est obtenu soit de façon biosourcée, à partir d'un liquide blanc laiteux appelé *latex*, sécrété par certains végétaux (le plus connu étant l'hévéa), soit de façon synthétique, à partir d'hydrocarbures insaturés ²⁷. Les élastomères sont des composés macromoléculaires constitués de longues chaînes linéaires, plus ou moins enchevêtrées. Ils supportent de très grandes déformations réversibles, d'où le préfixe « *élasto* » et le suffixe « *mère* » qui signifie leur nature de polymère. Quelques exemples des élastomères sont cités dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 Dénomination des élastomères selon ISO 1629

Désignation chimique	Abréviation	Formule chimique
Caoutchouc naturel	NR	
Copolymère styrène-butadiène	SBR	
Caoutchouc chloroprène	CR	
Caoutchouc Butadiène-Acrylonitrile	NBR	
Caoutchouc Ethylène-Propylène-Diène	EPDM	 éthylène propylène diène non conjuguée
Caoutchouc fluoré	FKM	
Silicone Polysiloxane-Vinyle-Méthyle	VMQ	

Elastomère polyacrylique

ACM



Les élastomères ont pour caractéristique de supporter de très grandes déformations sans se rompre avec une résistance à la rupture élevée (**Tableau 5**).

Tableau 5 Comparaison des valeurs de rigidité et d'allongement à la rupture des différents matériaux ²⁸

Matériaux	Module élastique E (GPa)	Allongement à la rupture A (%)
Métaux	70 – 200	3 – 40
Thermoplastiques A l'état vitreux	1,5 – 2	250 – 600 < 1%(état vitreux)
Elastomères	< 0,01	250 - 1000

Les élastomères à l'état « cru » (**Figure 5**) terme signifiant sans vulcanisation ou sans réticulation se comportent à température ambiante, qui est supérieure à leur Tg (de plus de 50 °C), comme des fluides très visqueux. La majorité des chaînes macromoléculaires sont indépendantes sous forme de pelote statistique mais néanmoins enchevêtrées. Lorsque les chaînes sont exposées à une contrainte externe forte comme la traction, la flexion ou encore la torsion, elles se déplacent les unes par rapport aux autres en créant du fluage, ces chaînes macromoléculaires n'étant reliées entre elles que par des liaisons faibles de type London et par des contraintes topologiques dues aux enchevêtrements. Dans cet état, l'élastomère ne présente que peu d'intérêt contrairement après sa réticulation. Lors de cette réaction, des liaisons chimiques fortes covalentes que l'on dénomme « nœuds de réticulation » sont créés et interdisent des déplacements infinis entre chaînes. Cette réaction chimique est appelée la

vulcanisation lorsque les ponts de réticulation sont constitués de liaisons sulfures ou la réticulation avec des ponts de réticulation constitués de liaisons C-C ²⁹. Les agents de réticulation introduits en faible proportion (quelques %) sont communément le soufre ou un peroxyde organique ³⁰ (aromatique ou non) mais d'autres molécules sont aussi préconisées comme R-NO₂ ³¹. Après sa vulcanisation (ou réticulation), l'élastomère forme un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide selon la densité en nœuds (**Figure 6**). La cohésion du matériau final est assurée par ces liaisons chimiques et les interactions physiques entre les macromolécules enchevêtrées. La densité des pontages va contrôler le comportement élastique et modifier les propriétés mécaniques de l'élastomère. Lorsque la densité de réticulation est limitée (approximativement une unité pontale pour cent motifs ³²), les chaînes sont toujours fortement déformables sous une sollicitation extérieure mais sans fluage contrairement à un polymère thermodurcissable ³³.



Figure 5 Chaînes macromoléculaires d'un même élastomère cru



Figure 6 Chaînes macromoléculaires de l'élastomère vulcanisé avec pontage (points rouges) après réticulation

3.2 Les mécanismes de vulcanisation (hors vulcanisation adhésive)

Nous ne décrivons ici que les principaux systèmes à savoir à base de soufre ou de peroxyde organique ²⁹.

➤ Vulcanisation au soufre

La vulcanisation au soufre découverte par le chimiste Charles Goodyear en 1839 est la procédure la plus connue. Elle consiste à créer des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires via un atome ou plusieurs d'atomes de soufre (souvent di ou trisulfures). Ce type de vulcanisation au soufre est particulièrement approprié pour les élastomères

contenant des doubles liaisons tels que le caoutchouc naturel (NR), le polybutadiène (BR) ou encore des copolymères tels que le polystyrène-butadiène (SBR), le polynitrile-butadiène (NBR), etc. Lorsque la vulcanisation est réalisée simplement par l'ajout des groupements soufrés, au lieu de créer les ponts intermoléculaires, la plupart des atomes de soufre participent à la formation de cycles polysulfurés intramoléculaires³⁴. La vitesse de la réaction est extrêmement lente avec un rendement très faible. Pour améliorer le rendement, il est possible de réaliser la vulcanisation au soufre accélérée comme présentée dans la **Figure 7**.

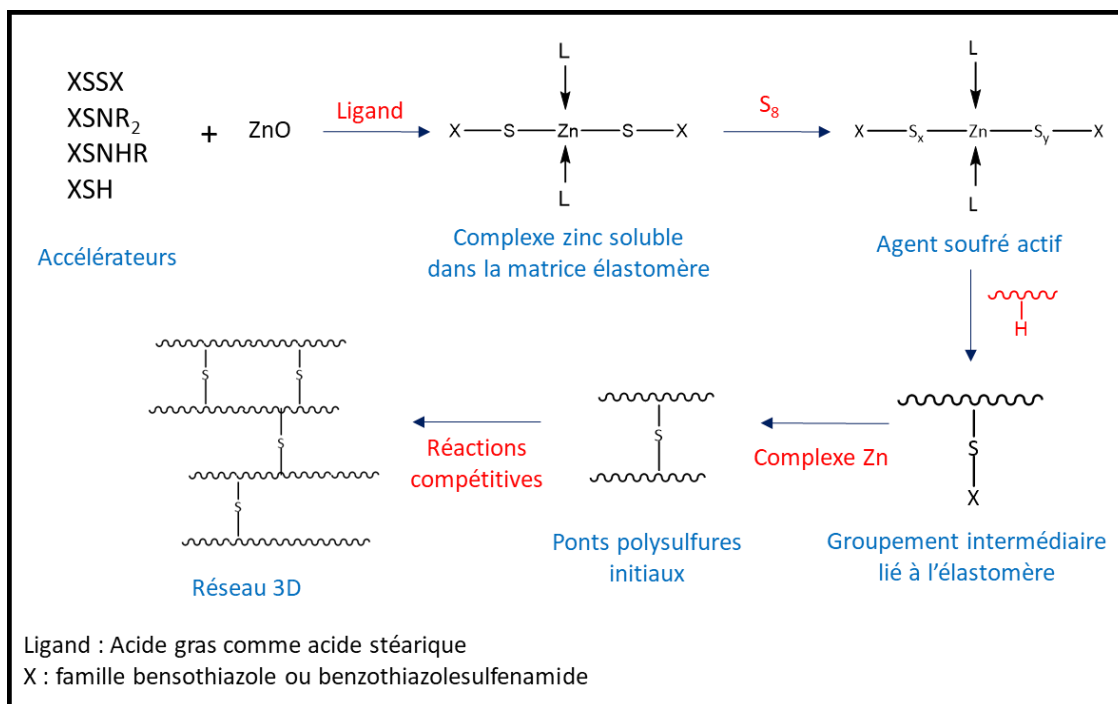


Figure 7 Schéma de principe de la vulcanisation au soufre d'un élastomère de type diénique³⁵

Une formulation typique d'un caoutchouc à vulcaniser, comme le caoutchouc naturel (NR) se compose de l'élastomère (100 phr : parts per hundred of rubber ou partie pour cent d'élastomère en français), de l'agent vulcanisant (soufre, 2,5 phr), de charges (noir de carbone, 45 – 80 phr). A ces constituants peuvent être rajoutés un ou plusieurs activateurs de vulcanisation comme l'oxyde de zinc³⁶ (5 phr) et de l'acide stéarique³⁷ (2 phr) pour former le complexe activateur soluble dans la matrice élastomère. Des accélérateurs dérivés de bases azotées³⁸ tels que le tétraméthylsulfide (TMTD) et le mercaptobenzothiazole (MBT) peuvent être ajoutés. Ces différents composés permettent d'ajuster au mieux les propriétés d'usage mais surtout d'accélérer la vulcanisation qui en leur absence peut durer plusieurs heures. Avant sa vulcanisation, le mélange est chauffé entre 130 à 150 °C pour des durées de 11 à 120 min, conditions dépendantes de la formulation pour une meilleure homogénéisation^{39,40}.

La vulcanisation est effectuée à chaud, dans une gamme de températures comprises entre 130 à 350 °C, mais pas au-delà de 350 °C, la plupart des élastomères se dégradant ⁴¹ et ceci au détriment de la vitesse de vulcanisation. Les propriétés viscoélastiques du matériau vulcanisé sont quant à elles faiblement dépendantes de la température avec peu d'évolution du module de Young pour une variation de température de 30 °C ⁴². En raison de cette limitation thermique, la durée de vulcanisation au soufre est longue de quelques heures ⁴³. C'est pourquoi sont rajoutés les accélérateurs et autres activateurs ^{39,42-44}. Au final, la formulation de l'élastomère parfois complexe conduit à un matériau aux propriétés bien différenciées.

➤ **Réticulation au peroxyde organique**

L'ajout de peroxyde permet de réticuler la plupart des élastomères qu'ils contiennent des doubles liaisons ou non via un mécanisme radicalaire engendrant la formation des nœuds de réticulation carbone-carbone. Ce mécanisme décrit par N. Makhiyanov *et al.* ⁴⁵ (**Figure 8**) consiste en plusieurs étapes. La première est la décomposition homolytique du peroxyde, donnant lieu à deux radicaux alkoxy. Ceux-ci vont interagir avec les atomes d'hydrogène des chaînes élastomères pour former un alcool. Les radicaux ainsi produits sur les chaînes macromoléculaires vont alors se recombinaisonner et former des liaisons inter ou intramoléculaires. Ce type de réaction est facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'accélérateur ou d'activateur contrairement à la vulcanisation au soufre. Les différents peroxydes sont sélectionnés selon leur stabilité et leur réactivité ⁴⁶. Il existe une grande variété de peroxydes comme les peroxydes d'hydrogène, de dicumyle (DCP), de benzoyle, etc.

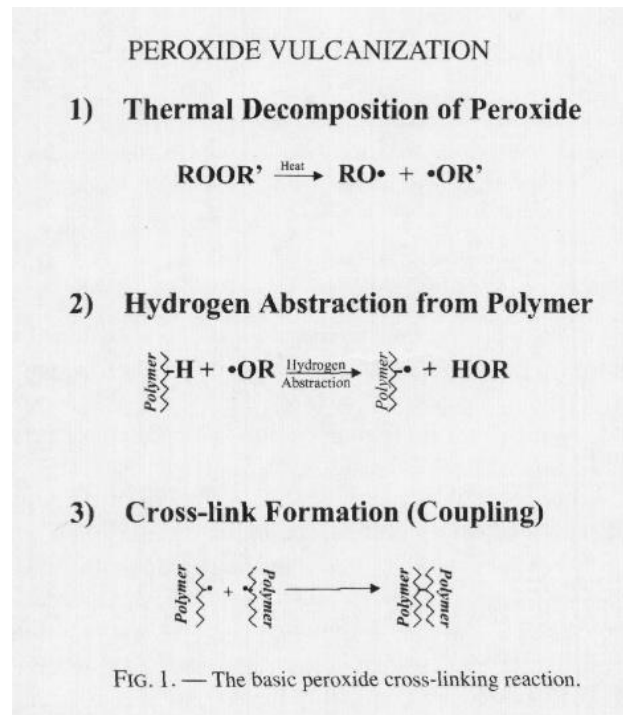


Figure 8 Mécanisme de la réticulation par le peroxyde ⁴⁷

La réaction dépend de plusieurs critères tels que la concentration en peroxyde, la température de réticulation et la durée. Kruželák *et al.* ⁴⁸ a réalisé une étude sur la vulcanisation du caoutchouc naturel en variant le type de peroxyde, sa concentration et la température de vulcanisation. L'étude montre que le temps optimal de vulcanisation diminue lorsque la température augmente. Cependant, la concentration en peroxyde ne joue pas sur le temps de vulcanisation mais sur la dureté de l'élastomère réticulé. La dureté augmente lorsque la concentration en peroxyde augmente quelle que soit sa nature. En effet, la concentration en peroxyde va déterminer la quantité des radicaux libres et conduit à la réticulation plus efficace du caoutchouc. Ce dernier va donc influencer la densité de réticulation. Au final, plus la densité de réticulation augmente plus la dureté du caoutchouc augmente. Dans la suite de ce manuscrit, toute réaction de réticulation de l'élastomère sera appelée « vulcanisation » sans distinction du type de pontage.

3.3 Suivi *in-situ* de la vulcanisation par rhéologie

La température de transition vitreuse (T_g) des élastomères, toujours inférieure à la température ambiante (**Tableau 6**), dépend de la composition chimique, la longueur et la structure des chaînes ⁴⁵.

Tableau 6 Quelques exemples de températures de transition vitreuse d'élastomères ⁴⁹

Élastomère	Abréviation	T _g (°C)
Caoutchouc naturel	NR	- 72
Fluorocarbonés	FKM	- 18 à - 50
Nitrile-butadiène	Basse teneur en ACN	- 45
	Moyenne teneur en ACN	- 34
	Haute teneur en ACN	- 20
Vinyle-silicone	VMQ	- 120

Lorsqu'un élastomère est soumis à des sollicitations dynamiques, il présente à la fois le comportement d'un solide élastique et d'un fluide très visqueux. Une analyse basée sur la réponse du matériau à une sollicitation mécanique sinusoïdale en fonction de la température et du temps permet d'évaluer de façon quantitative la vulcanisation des élastomères. Il est ainsi possible de suivre en continu la cinétique de la réaction par mesure rhéologique.

Une déformation sinusoïdale ($\gamma(t)$) d'amplitude γ_0 et de pulsation ω se note de la manière suivante :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Eq.6})$$

Cette déformation imposée est sinusoïdale et la réponse de la sollicitation sera aussi sinusoïdale et ayant la même pulsation ω que la sollicitation dans le domaine linéaire, en étant légèrement déphasée (δ). Les notations complexes, exprimées par l'exposant "*" sur les symboles, sont souvent utilisées pour exprimer ce déphasage :

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{Eq.7})$$

σ_0 est l'amplitude de la contrainte.

On définit le module de relaxation (G^*) en combinant (Eq.6) et (Eq.7) :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} \quad (\text{Eq.8})$$

$$G(\omega) = G' + iG''$$

Il est exprimé par une partie réelle et une partie imaginaire :

- $G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta)$ est appelé le module de conservation, correspond à la composante élastique de la réponse et traduit donc l'énergie stockée dans le matériau.
- $G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta)$ est appelé le module de perte, correspond à la composante visqueuse de la réponse. Il présente une quantité proportionnelle à l'énergie dissipée lors de la déformation.

Le module viscoélastique G^* varie en fonction de la température et du temps (**Figure 9**). Sa dépendance en fonction du temps se divise généralement en trois domaines pour un polymère amorphe :

- À basses températures, en dessous de la T_g du polymère, le module est élevé (de l'ordre du GPa) en raison d'une haute rigidité associée à l'immobilisation des chaînes, il s'agit du domaine vitreux.
- Lorsque la température augmente, les chaînes sont de plus en plus mobiles et le module commence à diminuer que l'on appelle la zone viscoélastique. Il continue à diminuer jusqu'à une valeur plateau, visible pour les polymères de grandes masses molaires. Le matériau est dans un état caoutchoutique.
- En l'absence de réseau 3D covalent, les chaînes se désenchevêtrent de plus en plus rapidement jusqu'à l'écoulement du matériau ⁵⁰.

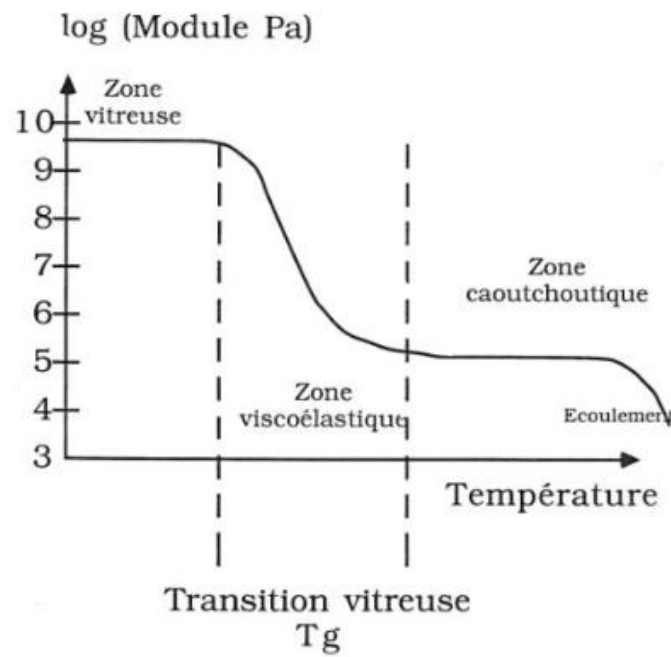


Figure 9 Dépendance du module de relaxation viscoélastique $G(t)$ en fonction de la température, pour un polymère de grande masse molaire ⁵¹

En présence de vulcanisation, le régime terminal d'écoulement n'existe pas. À une température donnée, il est possible d'effectuer un suivi temporel de la vulcanisation pour G' et G'' permettant de visualiser la cinétique de réaction et la fin de la vulcanisation (**Figure 10**).

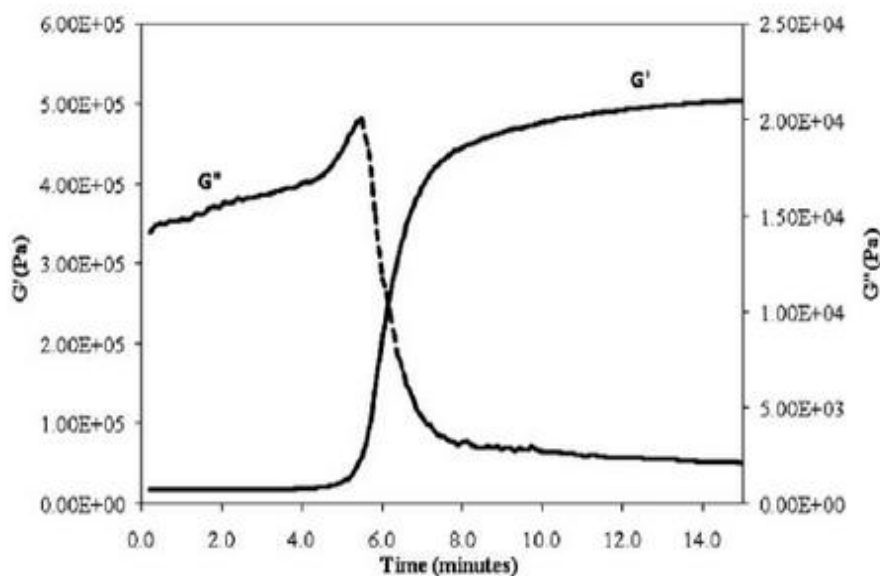
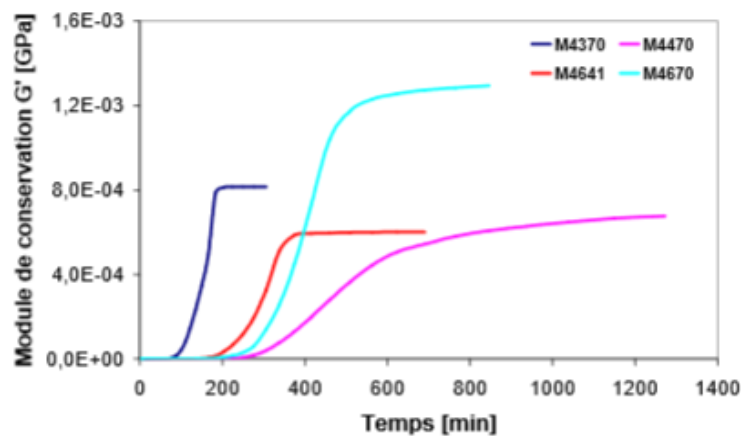


Figure 10 Modules viscoélastiques de conservation G' (trait plein), et de perte G'' (pointillé) en fonction du temps à 150 °C du caoutchouc naturel (NR) ⁵²

Sous l'effet de la chaleur, l'élastomère forme un réseau 3D entre les chaînes élastomères par liaisons covalentes induisant un changement des deux modules. Plus particulièrement, G' augmente très rapidement pour atteindre des valeurs de l'ordre de quelques MPa. G'' , quant à lui, subit des variations plus complexes. Il faut noter, cependant, que G' est au moins 10 fois plus élevé que G'' , confirmant à un caractère élastique prononcé de l'élastomère vulcanisé. Enfin un plateau apparaît pour le module G' lorsque la vulcanisation est complètement achevée. La valeur de G' et G'' dépend de la nature de l'élastomère. En revanche, après vulcanisation, la différence entre G' et G'' doit être importante.

a)



b)

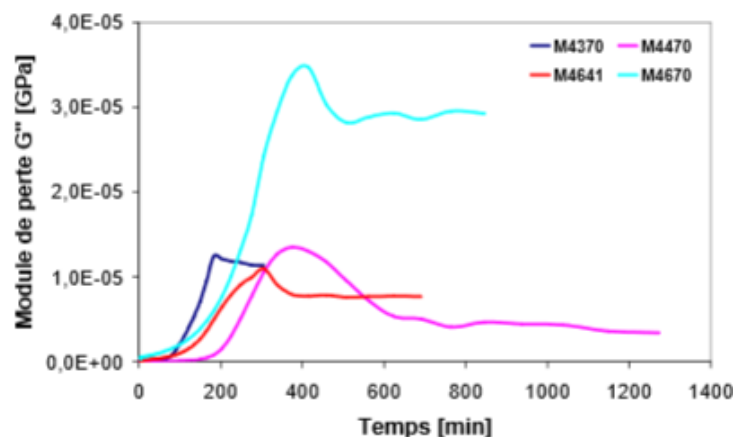


Figure 11 Influence du temps sur les modules de conservation G' (a) et de perte G'' (b) pour différents silicones à 25 °C ⁵³

Un exemple de suivi rhéologique des modules viscoélastiques de différentes silicones est donné avec les travaux de Ou *et al.*⁵³ (**Figure 11**). Ces élastomères présentés ont la même base élastomère mais de formulation différente. L'apparition du plateau et sa valeur en fonction du temps sont dépendantes de la nature de l'élastomère silicone. Le module G' varie entre $5,0 \cdot 10^{-4}$ jusqu'à $1,2 \cdot 10^{-3}$ GPa selon la formulation de l'élastomère (**Figure 11-a**). La variation pour le module G'' est entre $1,0 \cdot 10^{-5}$ jusqu'à $3,0 \cdot 10^{-5}$ GPa. Le module G'' reste 10 à 100 fois inférieur par rapport au module de G' . (**Figure 11-b**). Cette étude confirme que le module G' est largement plus important du fait de ses propriétés élastiques pour tous les élastomères silicones de formulation différente.

L'influence de la température est aussi démontrée par ce type de mesure (**Figure 12**). En effet, plus la température de vulcanisation est haute, plus la cinétique de réticulation est rapide. À 50°C pour un même élastomère silicone donné, la vulcanisation est quasi spontanée alors qu'à 25°C , il faut attendre 200 min avant de voir le plateau en G' apparaître. L'effet de la température sur le temps de vulcanisation est un facteur important car en ne dépassant pas la température de dégradation de l'élastomère, plus la température est haute, plus la réticulation est rapide. Ce facteur pourra donc jouer aussi sur le temps de vulcanisation.

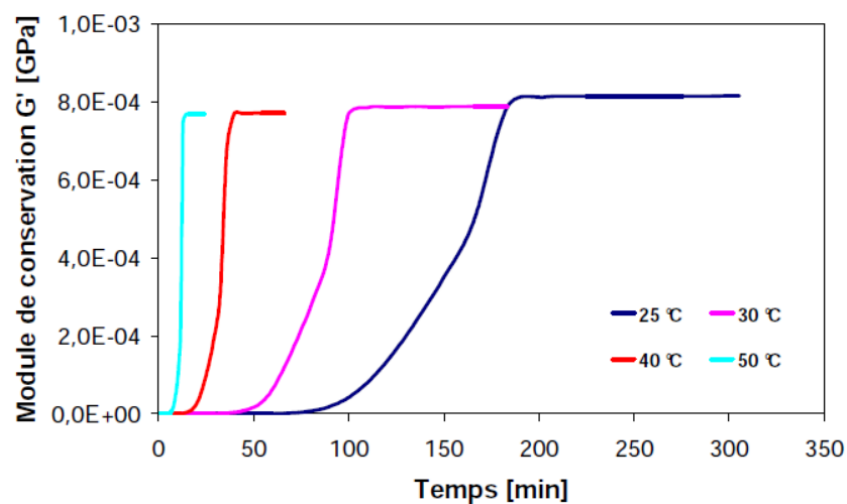


Figure 12 Module de conservation G' d'un élastomère siliconé mesuré au rhéomètre en configuration plan-plan à différentes températures

4 Vulcanisation adhésive d'un assemblage caoutchouc – substrat

Cette dernière partie est consacrée à la préparation des surfaces des substrats. Pour la réalisation des assemblages, nous étudions deux voies possibles pour la réalisation des assemblages : voie liquide ou sèche. Enfin, les assemblages sont testés par différentes méthodes de caractérisation soit destructive soit non destructive afin de mesurer la robustesse du joint adhésif.

4.1 Préparation des surfaces des substrats métalliques ou polymères

Afin d'améliorer l'adhérence des assemblages, une ou plusieurs étapes de préparation peuvent être réalisées. Cette étape de préparation a pour but d'éliminer les contaminations de surface, d'augmenter la rugosité et de rendre la surface plus compatible aux compositions chimiques de l'adhésif. Pour ce faire, deux principaux types de techniques sont utilisés : les traitements mécaniques et les traitements chimiques ⁵⁴. Cette étape de préparation modifiant la chimie de la surface peut se faire par voie liquide. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- Le décapage alcalin ou acide ⁵⁵⁻⁵⁷ : il consiste à éliminer les oxydes de surface par dissolution ou dégradation de la couche par cloquage par simple trempage dans une solution alcaline ou acide selon le métal à traiter. Ce procédé peut durer jusqu'à 30 min d'immersion. Ces méthodes sont de moins en moins préconisées en raison de leur toxicité et des aspects environnementaux en faveur des traitements en voie sèche ou mécanique.

Parmi les voies sèche, nous pouvons citer :

- Le sablage ^{58,59} : il s'agit d'une technique largement utilisée en milieu industriel. C'est une méthode très rapide est relativement simple. Pour réaliser le sablage, il suffit de projeter des particules dures sur la surface du substrat. Le contrôle de la taille des particules, de la pression d'injection, de la distance entre la buse et le substrat et du temps de projection est nécessaire. Au final, une surface rugueuse favorisant l'ancrage mécanique est obtenue. Cependant, l'oxydation en surface est rapide après le sablage.
- L'abrasion ⁶⁰ : il s'agit de frotter avec un papier de verre la surface du substrat. Les abrasifs sont naturels (grès, émeri) ou artificiels (alumine cristallisée ou carbure de silicium

cristallisé, DLC synthétique). Il est utilisé afin d'enlever les couches d'oxydes lorsque l'étape de nettoyage n'est pas suffisante. En effet, ce procédé conduit à l'enlèvement de matière par arrachement donc une dégradation de la surface par frottement. Il va donc entraîner une perte de masse, de la forme initiale de la surface. Ce type de traitement n'est pas adapté à une surface métallique.

- Le flammage^{61,62} : il permet de brûler les résidus organiques présents à la surface. Il consiste à exposer la surface à une atmosphère oxydante à haute température de l'ordre de 1000 °C à temps très court inférieur à 0,1 s. Cette technique va conduire à une surface fonctionnalisée par les groupements oxygénés. Par conséquent, l'augmentation de l'énergie de surface est constatée.
- Le traitement par plasma⁶³ : comme le flammage, il permet d'enlever les traces des molécules organiques ou les oxydes formés sur les surfaces de métal et des polymères. Il est aussi possible de changer l'état physique et chimique de la surface selon les propriétés visées. Par exemple, rendre tout type de substrat hydrophile^{64,65} ou hydrophobe^{66,67}.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous allons particulièrement nous intéresser au traitement plasma pour les propriétés adhésives entre une surface métallique ou polymère et l'élastomère qui est actuellement réalisé par un ou plusieurs liquides d'adhésion.

4.2 Les assemblages élastomère –substrat préparés par voie liquide

L'assemblage d'un élastomère sur une surface métallique est difficile à cause des propriétés chimiques, physiques très différentes. L'incompatibilité des deux matériaux est amoindrie en présence d'adhésifs liquides de composition intermédiaire. Dans ce paragraphe, les différents et principaux adhésifs liquides sont tout d'abord présentés. Puis la procédure de fabrication de l'assemblage substrat – élastomère par différentes conditions de vulcanisation est abordée.

4.2.1 Elaboration du joint adhésif par voie liquide

Le terme d'un « joint adhésif » désigne une couche plus ou moins épaisse déposée sur le substrat métallique ou polymère qui, lors de la vulcanisation de l'élastomère va réticuler (durcir) et va favoriser l'assemblage des deux matériaux via un accrochage physico-chimique

et/ou mécanique. Les adhésifs sont souvent des polymères qui durcissent en présence d'agent de réticulation à base d'anhydride ⁶⁸, de phénol ou d'amine ⁶⁹ sous l'effet de la chaleur ou d'une irradiation UV-visible ⁷⁰. Selon les performances visées de l'assemblage (résistance thermique, chimique, mécanique...), différentes familles d'adhésifs sont disponibles sur le marché. Dans cette partie, nous verrons quelques exemples d'adhésifs pour une dépose en voie liquide.

➤ Les résines époxydes

Les adhésifs à base de résines époxydes sont les plus employés parmi les polymères thermodurcissables bien que nocifs en contact avec la peau provoquant de l'eczéma ou des dermatites ⁷¹. Plusieurs types de résines époxydes existent et diffèrent par leurs propriétés physico-chimiques. Quelques exemples sont cités dans la **Figure 13**.

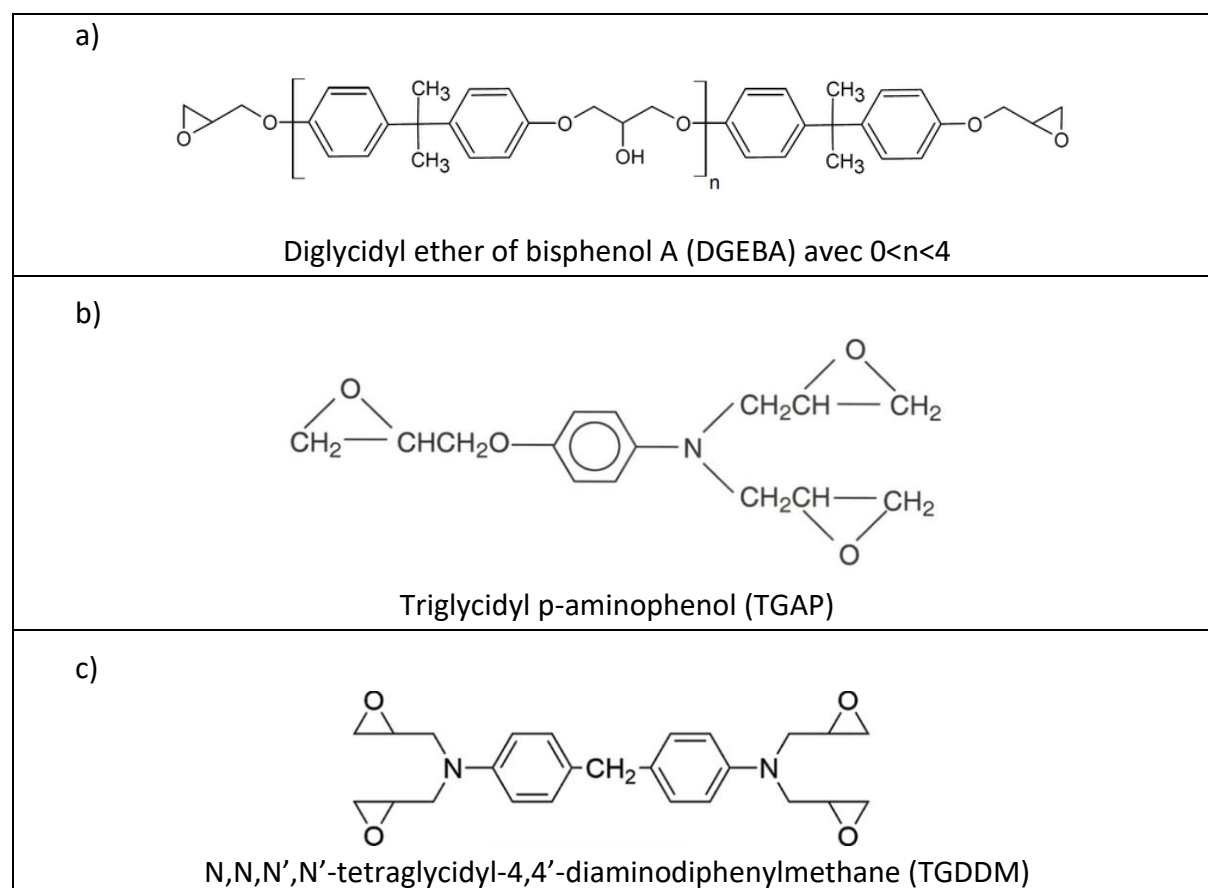


Figure 13 Quelques exemples des résines époxydes : a) DGEBA, b) TGAP, c) TGDDM ⁷²

Ces adhésifs thermodurcissables, sans solvant, sous forme de liquide ou pâteux possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels époxy. Ce groupement fonctionnel est très réactif en raison d'un cycle oxirane tendu avec des angles de l'ordre de 60 ° contrairement

à une liaison d'équilibre pour laquelle l'angle d'environ 109° pour la liaison C-C ou 120° pour une liaison C-O-C. De ce fait, les liaisons O-C pauvres en électrons peuvent être rompues facilement au contact d'une molécule électroniquement riche. Grâce à cette haute réactivité des cycles, la résine époxyde présente des avantages comme : (i) une grande réactivité vis-à-vis des surfaces métalliques même si les temps de durcissement sont compris entre 2 à 7 jours, durée qui peut être diminuée en présence d'un durcisseur, (ii) de bonnes adhésivité et durabilité de plusieurs mois même plus d'un an selon Ghassemi *et al* ⁷³, (iii) une bonne résistance thermique notamment aux températures élevées supérieures à 200°C ; (iv) une bonne résistance chimique surtout à l'humidité, (v) une bonne résistance mécanique aux cisaillements et une forte rigidité avec pour inconvénients liés une faible flexibilité, une faible résistance au pelage : 10 à 50 N/cm^{74} ; une fragilité non négligeable à basse température et le coût élevé par rapport aux autres adhésifs.

Comme observé dans la partie I-2, cette résine liquide peut s'accrocher grâce au mécanisme d'ancrage mécanique. Selon la rugosité de la surface présente, il peut avoir une amélioration ou au contraire une perte des propriétés. Il est aussi possible d'avoir les interactions chimiques entre le substrat et la résine époxy. En effet, la résine époxy présente des groupements polaires tels que les hydroxyles ou éthers. Ces derniers vont interagir avec les oxydes présents sur la surface métallique ^{75,76}.

➤ Les résines acryliques

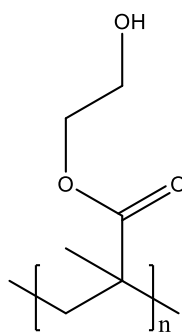


Figure 14 Une résine acrylate typique : le polyhydroxyéthylméthacrylate

Les résines acryliques sont des adhésifs dérivés de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique ou d'autres composés proches comme présentés dans la **Figure 14**. Ces adhésifs destinés initialement au collage de métaux/caoutchouc sont utilisés maintenant pour multiples matériaux (petites pièces de précision, joints en caoutchouc) ⁷⁷. Les joints obtenus

ont une bonne résistance mécanique et à l'humidité mais sont sensibles à des températures au-dessus de 100 °C. Comme observé pour la résine époxy, la résine acrylique présente aussi les groupements polaires qui réagissent avec les oxydes présents sur la surface métallique.

Par rapport aux assemblages de ce projet, cette résine n'est pas favorable car la température d'utilisation étant largement plus basse par rapport à la température de vulcanisation des élastomères (compris entre 150 à 180 °C), l'adhésif ne pourra être compatible.

En plus de ces résines, les organosilanes sont largement utilisés pour la surface des matériaux inorganiques ⁷⁸. Les différents organosilanes peuvent être mélangés avec un élastomère siliconé pour améliorer ou varier la réactivité à la vulcanisation vis-à-vis l'élastomère ⁷⁹.

4.2.2 Assemblage élastomère - substrat par voie liquide

Actuellement, l'adhésion entre un substrat métallique et un élastomère se fait par plusieurs couches d'adhésif liquide ; les primaires et les secondaires d'adhésion comme montré plus en détail dans la **Figure 15**.

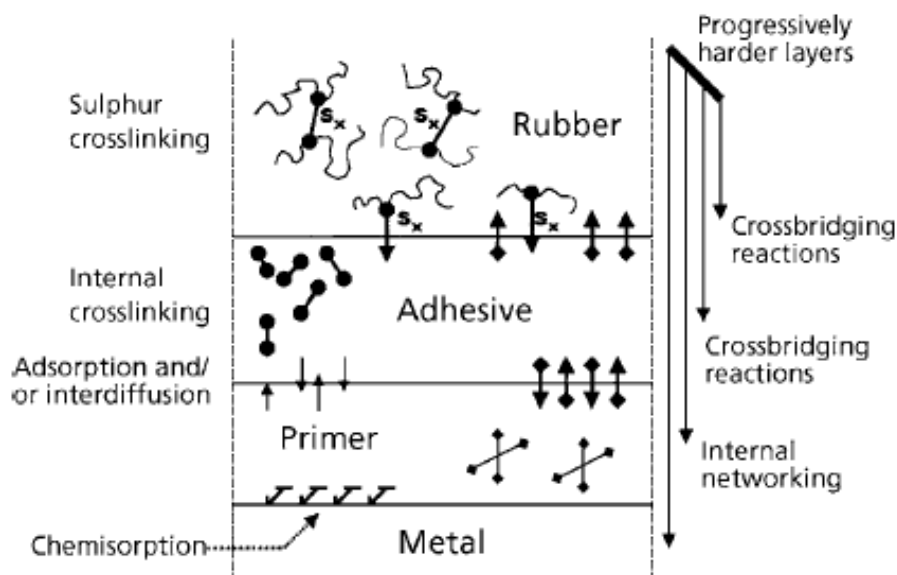


Figure 15 Réactions possibles à l'interphase métal - élastomère pendant la vulcanisation ⁸⁰

Les primaires d'adhésion contiennent des résines organiques qui réagissent avec la plupart des métaux tels que l'acier, l'aluminium, l'acier inoxydable, le cuivre et le laiton. Ils sont des agents de couplage qui conduisent à la réticulation et au durcissement sous l'effet de la chaleur (cuisson) afin de former une liaison chimique avec le métal. Pendant le collage, ils permettent de créer les interactions à l'interface entre le substrat et la surface à coller. Le secondaire contient des polymères compatibles au primaire d'adhésion et à l'élastomère à coller. Beaucoup d'entre eux sont des polymères halogénés. Le mécanisme de liaison métal-élastomère est complexe car plusieurs réactions se font à l'interphase et à l'interface vis-à-vis de la surface métallique, de l'élastomère et des liquides d'adhésion. Selon la composition du liquide d'adhésion, une seule couche peut être déposée si le liquide d'adhésion contient les deux composés. Mais dans ce cas, le mélange des deux liquides est instable dans le temps.

Les liquides primaires ou secondaires induisent différentes réactions :

1. La résine organique présente dans le primaire d'adhésion réagit avec les oxydes métalliques de la surface métallique pour former des liaisons covalentes, on parle alors de chimisorption.
2. Pendant la vulcanisation, le primaire et le secondaire d'adhésion diffusent l'un vers l'autre, réagissent en créant des liaisons chimiques dépendantes des différents groupements présents dans les deux liquides ⁸¹.
3. Le secondaire d'adhésion diffuse dans la matrice élastomère ⁸². Ainsi que le soufre présent dans l'élastomère peut former des nœuds de réticulation dans l'élastomère et à l'interface avec le secondaire d'adhésion.

Par conséquent, la tenue mécanique de l'assemblage est dépendante de la nature des liquides d'adhésion et des différentes réactions s'établissant à l'interface / interphase.

L'inconvénient de cette technique est un dépôt souvent manuel donc non homogène à la surface ; contenant des solvants dont la toxicité est élevée, avec un temps de séchage non négligeable pour évaporer le solvant.

4.3 Les assemblages élastomère – substrat préparés par voie sèche

Les méthodes d'élaboration d'une couche par voie sèche font, pour la plupart, appel à la chimie en phase gazeuse, c'est-à-dire, à l'introduction d'un gaz moléculaire qui sous l'impact d'un électron, d'un ion, d'un photon ou de la chaleur va se scinder, se recombiner et se déposer sur la surface. Ces techniques s'apparentent à la « chemical vapor deposition » (CVD) assistée ou non par une phase plasma (PECVD). Néanmoins, quelques procédures physiques permettent, non de former ce joint adhésif, mais de préparer la surface devant recevoir l'élastomère, ces procédures sont donc orientées vers les aspects de la modification de topographie ou de rugosité pour améliorer l'ancrage mécanique. Nous en évoquerons une qui est l'irradiation par laser d'une surface pour le même type d'application.

4.3.1 L'irradiation laser d'une surface

Les traitements laser sont largement étudiés à partir des années 80 pour nettoyer et texturer la surface des matériaux. Selon les domaines d'application, leur utilisation peut aboutir à un traitement thermique ⁸³, une découpe ⁸⁴, un usinage ⁸⁵ et un décapage ⁸⁶, etc. Selon l'énergie du faisceau laser, sa longueur d'onde, sa vitesse de passage sur le substrat, il est possible d'apporter une rugosité voire une texturation à différentes échelles allant du micromètre au nanomètre. Ainsi, le traitement laser CO₂ des cordes polyamide d'un pneumatique donne lieu à une rugosité de surface dépendant des conditions d'irradiation (fluence et distance) (**Tableau 7**) ⁸⁷. Plus l'irradiation est forte et plus la distance est courte, plus la rugosité de la surface augmente. Après vulcanisation du caoutchouc sur ces surfaces irradiées et rugueuses, la force d'adhérence augmente de 18 %. Cette augmentation n'est pas seulement attribuée à l'apport de rugosité mais aussi à une altération de la chimie et de la cristallinité car plus l'énergie du faisceau de laser augmente, plus les bandes amides diminuent. Ceci conduit à une diminution de cristallinité. Le polymère va devenir donc amorphe ce qui va engendrer le changement de l'énergie de surface qui lui-même va favoriser l'adhésion élastomère/polymère.

Tableau 7 a) la valeur de rugosité et de degré de cristallinité obtenue par DRX après irradiation à différentes énergies du faisceau de laser, b) la valeur de rugosité selon la distance entre la source de laser et le substrat.

	Sans traitement	P = 5 mW	P = 10 mW	P = 15 mW	P = 20 mW
Sq (nm)	98,1	130,0	132,0	2170,0	8700,0
DRX (°)	0,464	-	0,372	-	0,385

Distance	40 cm	30 cm	20 cm
Sq (nm)	139,0	5560,0	9470,0

4.3.2 Elaboration du joint adhésif par voie plasma

Avant d'aborder les dépôts PECVD et leur emploi pour coller des assemblages mixtes, nous ferons quelques rappels sur la chimie d'un plasma.

Le terme plasma a été introduit en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir⁸⁸ pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre. Du fait de ses propriétés, cet état est défini comme le quatrième état de la matière dans l'échelle des températures après les solides, les liquides et les gaz. Le plasma est constitué d'électrons, d'ions (chargés négativement et positivement), de radicaux libres, de photons, d'atomes libres, d'espèces neutres et excitées. Il représente plus de 99 % de la matière de l'univers. De nombreux types de plasmas naturels tels que les aurores boréales, les étoiles, les éclairs et le soleil existent mais il est aussi possible de générer le plasma par une décharge électrique à différentes pressions. Cette partie sera consacrée uniquement aux plasmas froids où les plasmas sont hors équilibre thermodynamique. Ils sont peu ionisés avec le degré d'ionisation (α) qui est inférieur à 10^{-4} . Les espèces neutres sont prépondérantes. Ce sont des collisions électron-molécule ou ion-molécule. Ils sont généralement créés en soumettant un gaz à un courant continu ou alternatif variant de basse fréquence de quelques kHz (basses fréquences)^{89,90} passant par la radiofréquence (RF)⁹¹⁻⁹³ jusqu'à quelques GHz (micro-ondes)⁹⁴.

4.3.2.1 Polymérisation plasma et propriétés adhésives du dépôt

La polymérisation plasma ⁹⁵ est décrite par trois étapes : l'amorçage qui consiste en l'ionisation des molécules monomères suite aux collisions avec les électrons accélérés par la décharge. Puis, l'étape de propagation de la réaction où il forme des chaînes polymères de taille croissante dans la phase gazeuse et à la surface du substrat par recombinaison des radicaux libres. Enfin, la terminaison où la polymérisation s'arrête lorsque la décharge plasma est stoppée en aboutissant à un film polymère qui est chimiquement stable.

Contrairement aux polymérisations conventionnelles, le monomère ne possède pas nécessairement des fonctions polymérisables comme les doubles liaisons. Toutes molécules organiques ou inorganiques peuvent être un précurseur de polymérisation plasma. Cependant, la structure finale du polymère plasma obtenu sera différente de celle des polymères conventionnels comme montré dans la **Figure 16**. Il s'avère que la fragmentation des molécules de monomère ne se fait pas de la même manière que par voie classique. Nous obtenons finalement un polymère plasma avec de nouvelles entités.

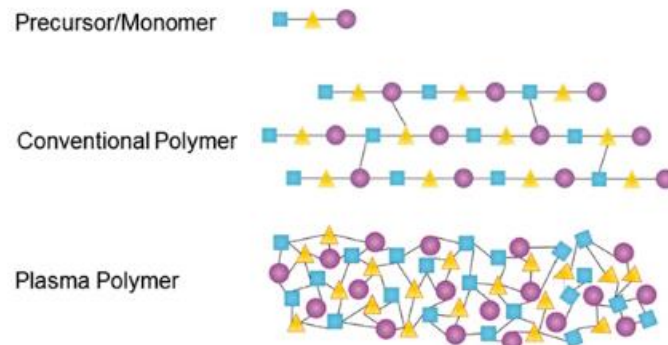


Figure 16 Schéma de comparaison d'un polymère conventionnel et d'un polymère plasma à partir d'un monomère ⁹⁶

La polymérisation plasma peut être un outil d'élaboration de joints d'adhésifs pour les assemblages de type métal-caoutchouc et quelques rares publications ⁹⁷⁻¹⁰¹ décrivent cette application.

D'après les précédents paragraphes de la vulcanisation de l'élastomère jusqu'à la réalisation d'un assemblage, il a été important de retenir que l'adhésion dépend de plusieurs

facteurs. Nous allons exploiter dans ce paragraphe l'importance de ces facteurs réalisés par voie plasma sur l'adhérence qui sont les fonctions réactives pendant la vulcanisation, l'épaisseur du polymère plasma déposé et enfin le prétraitement de la surface.

➤ Influence des fonctions réactives du polymère plasma à l'assemblage

Les polymères plasma synthétisés de différente nature permettent d'avoir une adhérence entre la surface métallique et l'élastomère. Le **Tableau 8** récapitule les divers monomères utilisés pour élaborer des assemblages à partir des polymères plasma et leur faciès de rupture.

Tableau 8 Impact de différents monomères sur l'assemblage métal-élastomère

Monomère	Fonctions réactives	Assemblage	Faciès de rupture	Réf
Thioéther cyclique	Diène et /ou soufre	Acier – NR	100 % cohésif dans caoutchouc	97
Acétylène	carbone sp ²	Acier – mélange squalène	100 % cohésif dans caoutchouc	98
		Filaments acier – NR	50 % cohésif dans caoutchouc	99
Butadiène	carbone sp ²	Filaments acier –NR	10 % cohésive dans caoutchouc	99
Anhydride maléique + allylamine	Imide fonctionnalisé	Aluminium-EPDM	DC = 2 % : 100 % cohésif dans caoutchouc	100
			DC = 50 % : mixte à l'interface polymère plasma et caoutchouc	
			DC = 100 % : rupture dans polymère plasma	

Les technologies plasma dans le but d'améliorer l'adhésion entre l'acier et l'élastomère ont été utilisées pour la première fois par Blenner *et al.* ⁹⁷ et ont déposé un brevet en 1983 décrivant le dépôt radiofréquence et micro-ondes d'un polymère plasma à partir de précurseurs soufrés dérivés des thioéthers cycliques qui grâce à la présence du soufre peuvent participer à la vulcanisation de l'élastomère. Cette famille de monomères est moins inflammable, moins réactive que l'acétylène et moins dangereuse pour une utilisation en milieu industriel à pression atmosphérique. La comparaison entre le thiophène, tétrahydrothiophène et le 2-éthylthiophène montre que le pelage est meilleur pour le

tétrahydrothiophène (16,3 N/mm) comparé à deux autres (12,1 et 10,7 N/mm pour thiophène et 2-éthylthiophène respectivement). Les précurseurs soufrés améliorent l'adhérence du caoutchouc naturel sur la surface d'acier. Il n'en demeure pas moins que ces précurseurs sont d'une utilisation délicate car liquides et la présence de soufre nécessitent une installation plasma sophistiquée pour l'introduction et protégée en raison de la corrosion induite par le soufre.

Aussi l'acétylène ou le butadiène (Tsai ⁹⁸ et de Kang ⁹⁹) restent de bons candidats en particulier pour la possibilité de former des liaisons carbone sp^2 , sites potentiels d'accroche et de comptabilisation pour l'assemblage acier – NR. Les doubles liaisons du polydiène vont donner naissance aux ponts de réticulation durant la vulcanisation adhésive. Van Ooij *et al.*¹⁰² avec ce type de précurseur ont étudié la vulcanisation d'un élastomère modèle, le squalène afin de remplacer l'utilisation du caoutchouc naturel en raison de la complexité des réactions entre le caoutchouc et l'adhésif. Ce modèle permet de comparer facilement par IR les changements de structure avant et après avoir réagi avec la couche polyacétylène plasma ¹⁰³. Par ailleurs, la tenue de l'assemblage a été améliorée en jouant sur l'ancrage mécanique par bombardement ionique de la surface métallique par l'argon, l'adhérence sur acier – polymère plasma – NR augmentant de 185 N (acier lisse) à 279 N (acier rugueux).

Un autre type de polymère plasma est utilisé : le plasma poly(anhydride maléique) (PPMA) suivi d'une aminolyse pour un assemblage de type aluminium-éthylène-co-propylène-co-diène terpolymère (EPDM). L'étude porte sur l'effet de duty cycle à l'adhérence de l'assemblage ¹⁰⁰. Le duty cycle varie entre 2, 50 et 100 % pour la polymérisation de l'anhydride maléique.

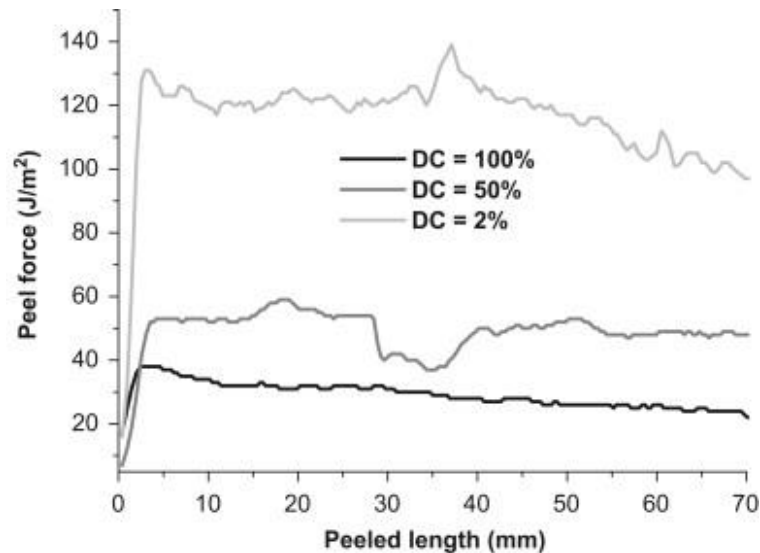


Figure 17 Résultats du test de pelage en fonction du déplacement de l'assemblage aluminium-PPMA fonctionnalisé par imide-EPDM ¹⁰⁰

La **Figure 17** montre les différents résultats du test de pelage à 90 °. La présence des liaisons doubles dans la couche de polymère plasma conduit à la réticulation avec le peroxyde et forme des liaisons covalentes à l'interface entre l'élastomère et le substrat métallique. Ce test de pelage montre que l'augmentation de la force d'adhérence dépend du duty cycle employé pendant la polymérisation plasma de l'anhydride maléique. Ceci est expliqué par une évolution des concentrations des groupements alkyles selon le duty cycle et jouant le degré de réticulation du joint adhésif (**Figure 18**).

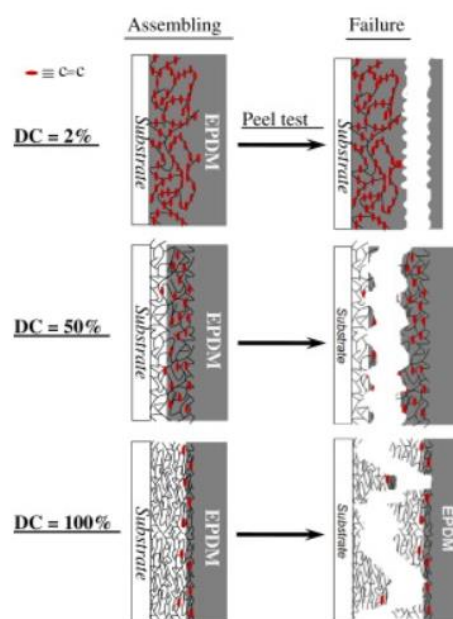


Figure 18 Illustration du joint après décohesion.

Dans le cadre de nos travaux de recherche, nous allons donc préparer des couches fonctionnalisées (en autre carbonyle) par rétention des fonctions initiales du précurseur mais aussi en favorisant la formation de liaisons carbone sp^2 , à l'interface/interphase. Contrairement à certains travaux ^{97,100}, aucun post traitement sera effectué après dépôt plasma. Le dépôt du polymère plasma va jouer à la fois le primaire d'adhésion et l'adhésif plasma vis-à-vis du substrat métal (ou polymère) – élastomère.

➤ Influence de l'épaisseur du polymère plasma à l'assemblage

Un autre facteur discuté est l'épaisseur de l'adhésif favorisant la diffusion à travers la matrice élastomère pendant la vulcanisation.

Dans le paragraphe précédent, nous avons expliqué que le monomère soufré conduisait à l'adhérence sur l'assemblage acier-NR. La **Figure 19** montre l'adhérence de NR sur l'acier à travers le plasma polythiophène (ppTh) déposé à 5 W, 2 sccm de thiophène avec l'argon comme gaz porteur à 20 sccm.

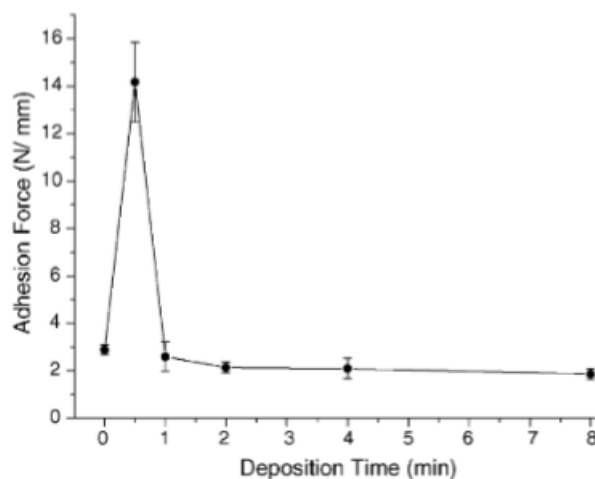


Figure 19 Force d'adhérence des assemblages selon le temps de dépôt

Dans le cas du film ppTh, les travaux de Delattre *et al.* ¹⁰¹ mettent l'accent sur l'effet de l'épaisseur. Pour une bonne adhérence de l'élastomère, il faut que l'épaisseur soit petite car une épaisseur trop conséquente va diminuer la tenue mécanique de l'assemblage. Dans le cas de la vulcanisation au soufre, l'élastomère avec plus de 10 % de soufre conduit à des faibles propriétés mécaniques ⁸⁰. D'après l'analyse XPS pour des échantillons à différents temps de dépôt, seul celui à 30 s à 5 nm présente un pourcentage en dessous de 10 %. Les autres étant en excès de soufre, la décohésion est plus facile.

Dans le cadre de notre étude, nous allons aussi faire varier l'épaisseur de la couche de polymère plasma afin de vérifier l'effet de l'épaisseur sur la diffusion pendant la vulcanisation. Cette étude consistera à varier le temps et le mode de dépôt pour visualiser l'interdépendance de l'épaisseur et la structure chimique qui, à notre connaissance, n'a pas été abordée jusqu'à présent.

➤ Influence de l'état de surface substrat à l'assemblage

Delattre *et al.*¹⁰¹ ont aussi étudié l'effet du prétraitement sur l'adhérence de NR sur l'acier avec 5 nm d'épaisseur de ppTh. L'adhérence diffère selon le prétraitement que le substrat a subi avant le dépôt du polymère plasma. Le **Tableau 9** récapitule les différents types de prétraitement qui conduisent à des valeurs de forces de pelage différentes.

Tableau 9 Influence du pré-traitement de l'acier sur l'adhérence mesurée par pelage avec un joint adhésif plasma de PPTH (5 nm de PPTH)

Nettoyage; Prétraitement	Force de pelage(N/mm)
Acier nettoyage alcalin	0
Acier nettoyage acide	2,9 ± 0,2
Acier nettoyage alcalin + O₂ + ppTh	2,6 ± 0,3
Acier nettoyage acide + O₂ + ppTh	3,7 ± 0,8
Acier nettoyage alcalin + H₂/Ar + ppTh	11,2 ± 1,5
Acier nettoyage acide + H₂/Ar + ppTh	14,2 ± 1,6
Acide nettoyage alcalin + O₂ + H₂/Ar + ppTh	9,6 ± 1,1
Acide nettoyage acide + O₂ + H₂/Ar + ppTh	11,2 ± 1,5
Laiton poli (63/37) + ppTh	13,6 ± 1,3

La meilleure adhérence est obtenue pour une surface traitée par une gravure acide suivie d'une gravure dihydrogène/argon donnant une force de pelage de 14,2 ± 1,6 N/mm. Afin d'obtenir les propriétés adhésives pour les couches de ppTh, il faut que la surface métallique soit bien nettoyée afin d'éliminer les couches d'oxydes résiduelles. La gravure en

milieu acide suivi d'un plasma hydrogène/argon est nécessaire pour réduire la couche d'oxyde, laisser une surface réactive et riche en fer. Une fois que la surface est nettoyée, le dépôt se fait sur cette surface activée. Pendant la vulcanisation, du sulfure de fer se forme sur la surface du métal en même temps que la réticulation réagissant avec le caoutchouc pour donner une forte interphase.

Selon la méthode de préparation des substrats avant le dépôt fait varier la force de pelage. L'effet est au moins 2 fois jusqu'à 14 fois plus important. Dans notre cas, cet effet de prétraitement ne sera pas étudié, les substrats seront tous nettoyés d'une même façon.

4.4 Caractérisation de l'assemblage

La tenue mécanique de l'assemblage est une étape essentielle pour valider la qualité et la durabilité du joint adhésif déposé entre le substrat et l'élastomère ¹⁰⁴. Dans cette partie, nous verrons comment caractériser celle-ci et comment valider la fiabilité du joint adhésif employé. Pour cela, deux approches sont présentées : la première approche consiste à caractériser par les contrôles destructifs c'est-à-dire la rupture (complète) de l'éprouvette puis la deuxième approche passant par des essais non destructifs sans décollage de l'adhésif.

4.4.1 Caractérisation destructive : tenue mécanique de l'assemblage métal (ou polymère) – caoutchouc

Actuellement, la plupart du temps l'adhérence est mesurée par la séparation d'un assemblage collé. Pour ce faire, il faut appliquer une force sur l'adhésif par l'intermédiaire des élastomères qui se déplacent à des angles variés. La résistance mécanique de l'élastomère vis-à-vis du substrat est mesurée lors du déplacement. Le résultat final de la caractérisation destructive comprend la force d'adhérence du joint adhésif à l'élastomère et du substrat à l'interface, mais aussi à l'ensemble du procédé de collage à l'interphase. La partie suivante sera consacrée aux trois techniques de mesure de l'adhérence.

Après chaque test d'adhérence, le faciès de rupture est systématiquement analysé afin de vérifier la qualité du joint adhésif. Dans le cas d'un assemblage, les types de rupture peuvent être définis par quatre modes selon le lieu où la rupture se produit ^{105,106} (**Figure 20**). Lorsque les fissures se situent sur la surface d'un matériau, la rupture est dite adhésive ou interfaciale. De plus, nous pouvons imaginer deux types de rupture interfaciale. Pour une

rupture très proche de l'interface (et non à l'interface), il s'agit d'une rupture cohésive. Enfin, quand la rupture est une alternance des deux cas précédemment cités, on parle d'une rupture mixte. Dans certains cas, la fissure peut être localisée au niveau du substrat. Une analyse des faciès de rupture à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique donnera des informations essentielles pour caractériser la fissure formée lors de la sollicitation.

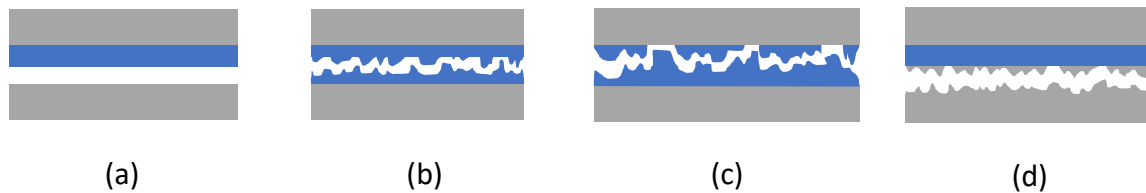


Figure 20 Types de rupture : (a) Rupture adhésive, (b) Rupture cohésive, (c) Rupture mixte, (d) Rupture dans le substrat ¹⁰⁵

4.4.1.1 Test de traction

La technique de probe-tack ¹⁰⁷, aussi appelé par test de pégosité en français . L'une des méthodes destructives pour caractériser la force d'adhérence d'un assemblage **Figure 21**.

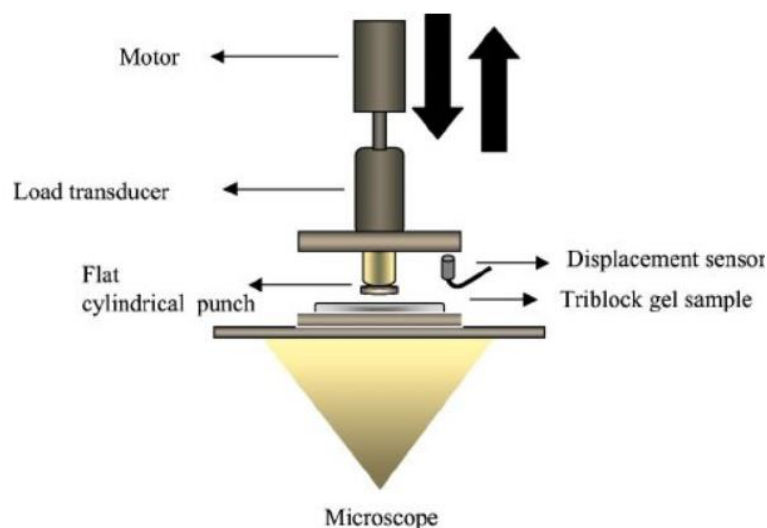


Figure 21 Représentation schématique de l'appareil Probe-Tack pour les tests d'adhérence ¹⁰⁸

Il y a deux familles de test de tack : l'une est l'étude sur le comportement d'adhésifs sensibles à la pression que l'on appelle PSA et l'autre sur le comportement des élastomères

vulcanisés. Ce test est largement utilisé pour les adhésifs mous. Cette technique est peu reproductible si les contraintes ne sont pas réparties de manière homogène. L'essai peut être distingué par 3 étapes (**Figure 22**). Premièrement, un cylindre plat est approché de la surface de l'adhésif à une vitesse d'approche choisie V_a par l'opérateur jusqu'à ce que l'interface du cylindre entre en contact avec la surface de l'adhésif ; puis la position du cylindre est maintenue constante pendant un temps dit temps de contact t_c ; finalement, le poinçon commence à éloigner de la surface de contact avec une vitesse constante prédéterminée jusqu'à la séparation complète ¹⁰⁹.

Cette courbe de contrainte en fonction du déplacement permet de quantifier :

- La contrainte maximale atteinte de l'assemblage σ_{\max} ;
- Le déplacement maximal l_{\max} jusqu'à la rupture complète de l'assemblage ;
- L'énergie d'adhésion G_{tack} qui correspond à l'aire.

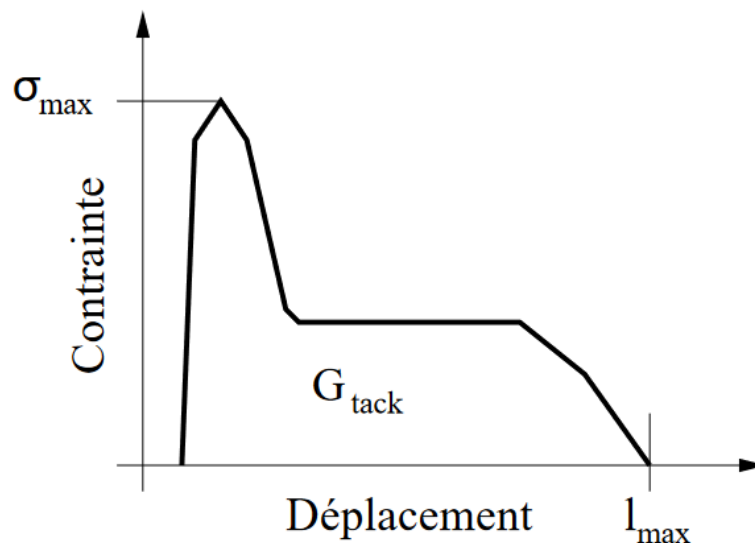


Figure 22 Courbe de tack et paramètres descriptifs

Le résultat du tack dépend de plusieurs paramètres : les mécanismes d'adhésion chimique à l'interface et d'interdiffusion polymère/élastomère ¹¹⁰, l'épaisseur du film adhésif ¹¹¹, les propriétés de surface des matériaux tels que la rugosité de surface, l'énergie de surface,

etc ^{112,113} et les conditions de préparation aux tests comme le temps de contact, la pression, la vitesse de séparation, la température, etc ^{114,115,116}.

Enfin, ce type d'étude apportera une information essentielle pour évaluer l'adhérence d'un adhésif qui est le type de rupture. Une combinaison de tous les critères permettra de définir la qualité et la fiabilité de l'adhésif.

4.4.1.2 Test de pelage

Le test de pelage est la technique la plus utilisée dans l'industrie, facile à mettre en œuvre pour tester la résistance au décollement d'un assemblage adhésif. Il est largement utilisé pour tester l'adhérence des matériaux caoutchouc ou encore les thermoplastiques sur des substrats rigides. Pour ce faire, il faut que la couche arrachée soit souple et suffisamment fine, le substrat est un solide rigide souvent un substrat métallique tel que l'inox, l'aluminium ou encore un substrat caoutchouc vulcanisé avec une épaisseur importante de quelques mm par exemple.

L'adhérence d'un élastomère sur un substrat rigide est caractérisée en faisant son test de pelage dans différentes conditions et géométries (vitesse de déplacement V , angle de pelage θ) comme présenté dans la **Figure 23**.

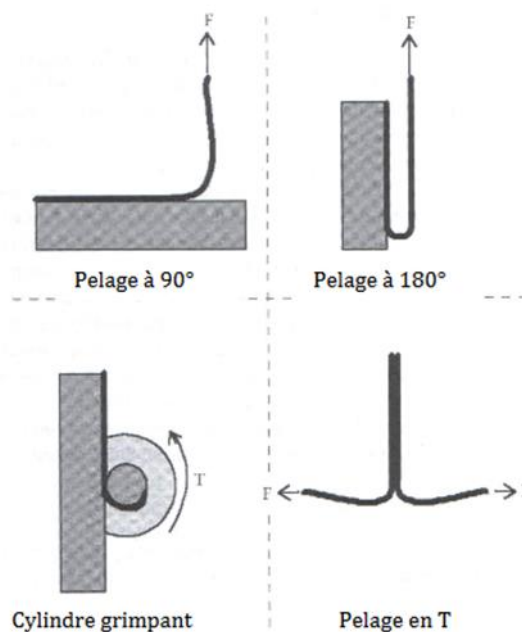


Figure 23 Configurations des essais de pelage ¹¹⁷

Il existe plusieurs types de pelage, tout va dépendre la nature de l'adhésif arraché, du substrat et la géométrie. Selon les paramètres prédéfinis, différents modes de rupture peuvent être observés : soit une rupture cohésive avec une partie du joint adhésif collé sur le substrat et sur l'élastomère après le pelage ¹¹⁸; soit une rupture adhésive avec joint adhésif reste collé en totalité sur le substrat ¹¹⁹ ou sur l'élastomère ¹²⁰.

4.4.2 Caractérisation non-destructive : emploi des ultrasons in situ et ex situ (CND)

La caractérisation d'un assemblage collé sans destruction est devenue possible grâce aux mesures ultrasonores. Cette méthode présente de nombreux avantages tels que le contrôle de la structure à l'interface et dans le volume, un suivi en temps réel, la possibilité de détecter et localiser les défauts masqués. Il s'agit d'une caractérisation qualitative et ne permet pas de déterminer la tenue mécanique de l'assemblage. Comme indiqué sur la **Figure 24**, le principe du contrôle par ultrasons consiste à :

- 1) L'émission d'une onde ultrasonore générée par un transducteur (la fréquence des ondes ultrasonore allant de 100 kHz à 20 MHz selon la nature des matériaux) ;
- 2) La propagation de l'onde à l'interface substrat / joint adhésif / élastomère ;
- 3) La mesure dans le volume et le signal détecté par un autre transducteur de côté opposé de l'échantillon. Lorsque l'onde ultrasonore voit un défaut (mauvais collage, présence de micro cavités comme bulles d'air) pendant sa propagation, le signal acoustique est alors modifiée et sera visible.

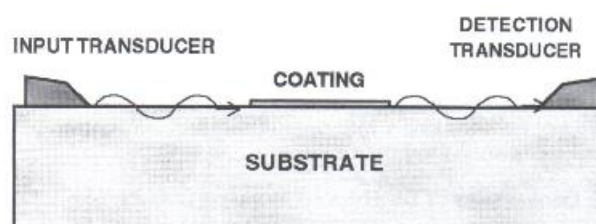


Figure 24 Représentation schématique d'un essai non destructif

En présence de défauts du joint adhésif, le profil des ondes ultrasonores propagées est différent ¹²¹. L'amplitude du signal est analysée et par ce signal, la localisation des défauts est possible. Chaque défaut va avoir une forme et une réponse particulière ¹²². Lorsque les défauts sont présents, cette discontinuité du collage peut être détectée par l'onde qui est

partiellement réfléchi. Il existe différentes techniques selon les défauts recherchés, les ondes longitudinales ou transversales peuvent être utilisées en réflexion ou en transmission.

La technique non destructive n'est pas utilisée dans ces travaux de thèse.

5 Conclusions et plan de l'étude

Les mécanismes d'adhésion sont complexes englobant les phénomènes mécaniques et chimiques : la rugosité comprenant l'état de rugosité (taille, forme...), les interactions chimique, physico-chimique et thermodynamique entrent en jeu. Nous pouvons faire un lien direct par exemple l'ancrage mécanique à la rugosité de la surface, les interactions chimiques à la création des liaisons covalentes, ioniques ou encore les interactions faibles de type Van der Waals. L'adhésion par interdiffusion peut être liée à l'épaisseur des deux polymères chimiquement compatibles et enfin l'adhésion par thermodynamique sera en lien avec les énergies de surface des deux surfaces en contact calculés par la méthode d'Owens-Wendt.

La vulcanisation d'un élastomère est actuellement complexe et diffère notamment en fonction de sa formulation. Nous retenons que les deux mécanismes les plus connus et largement utilisés par les industriels sont la vulcanisation au soufre et au peroxyde. Grâce à la rhéologie, il est possible de suivre la vulcanisation de l'élastomère à haute température dans le temps. Le module de conservation G' permet de donner les informations nécessaires du début jusqu'à la fin de vulcanisation. Il faut s'adapter à la bonne condition de vulcanisation selon la formulation de l'élastomère et l'environnement (sous vide, à pression atmosphérique).

La méthode de préparation des substrats donne les conséquences et les valeurs d'adhérence très différentes. Selon la nature du substrat, l'étape de préparation diffère. Dans ce chapitre, multiples voies d'élaboration d'un joint adhésif ont été expliquées allant de la modification topographique à la synthèse chimique. Les polymères plasma peuvent également aboutir à des joints adhésifs de manière « verte » et en une seule étape tout en ayant la possibilité de jouer sur l'épaisseur du film, sur la structure chimique plus ou moins contrôlée et ainsi changer sur la topographie de la surface. Pour les propriétés visées, il est possible de varier les monomères et les conditions de dépôt.

Les assemblages vulcanisés sont caractérisés de manière destructive par mesure du tack ou encore le pelage qui donne la force nécessaire pour séparer l'assemblage soit de manière non destructive par l'analyse ultrason qui permet de détecter les défauts présents au niveau de l'adhésif.

Les travaux présentés dans ce manuscrit visent à élaborer un joint adhésif par voie plasma froid dans le but d'avoir un assemblage métal-élastomère robuste et capable de remplacer la chimie actuelle par voie humide.

Dans un premier temps, la polymérisation plasma en mode pulsé de plusieurs précurseurs contenant les fonctions réactives vis-à-vis de la vulcanisation seront étudiés. L'optimisation des conditions de plasma est nécessaire afin de retenir au maximum les fonctions réactives à la surface. Puis les propriétés physico-chimiques sont évaluées diverses méthodes de caractérisation avant la vulcanisation. Dans un deuxième temps, les différents dépôts passant par plusieurs modes de dépôts afin d'étudier l'effet du mode selon la nature du monomère. Un suivi de vulcanisation sera étudié par la rhéologie pour visualiser les propriétés viscoélastiques de l'élastomère. Différents assemblages seront étudiés et comparés. Enfin les assemblages obtenus seront caractérisés par l'analyse destructive puis comparés aux assemblages enduits actuels. Ces caractérisations nous donneront les informations sur la force d'adhérence, la corrélation entre les différents paramètres choisis, les faciès de rupture et la bonne ou mauvaise adhésion de l'élastomère à l'interface. Finalement, le joint adhésif créé par voie plasma froid nous permettra de décortiquer les mécanismes d'adhésion paramètre par paramètre.

Les techniques du dépôt plasma et les diverses méthodes de caractérisation de l'assemblage au cours de ces travaux seront présentés dans le chapitre suivant.

6 Références

- (1) Cognard, J. *Science et technologie du collage*; PPUR presses polytechniques, 2000.
- (2) Gooch, J. W. *Encyclopedic Dictionary of Polymers* Springer-Verlag 2007.
- (3) Benayoun, S.; Hantzpergue, J.-J. Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique. *Matér. Tech.* **2004**, *92* (10-11-12), 23–32. <https://doi.org/10.1051/mattech:2004044>.
- (4) McBain, J. W.; Lee, W. B. Adhesives and Adhesion Mechanical Properties of Films of Adhesives. *Ind. Eng. Chem.* **1927**, *19* (9), 1005–1008. <https://doi.org/10.1021/ie50213a016>.
- (5) Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J. Adhesion of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (9), 948–968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007>.
- (6) Kinloch, A. J. The Science of Adhesion. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15* (9), 2141–2166. <https://doi.org/10.1007/BF00552302>.
- (7) Yang, S.; Gu, L.; Gibson, R. F. Nondestructive Detection of Weak Joints in Adhesively Bonded Composite Structures. *Compos. Struct.* **2001**, *51* (1), 63–71. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(00\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(00)00125-2).
- (8) Venables, J. D. Adhesion and Durability of Metal-Polymer Bonds. *J. Mater. Sci.* **1984**, *19* (8), 2431–2453. <https://doi.org/10.1007/BF00550796>.
- (9) Ochoa-Putman, C.; Vaidya, U. K. Mechanisms of Interfacial Adhesion in Metal-Polymer Composites – Effect of Chemical Treatment. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (8), 906–915. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.019>.
- (10) Zhang, D.; Huang, Y. Influence of Surface Roughness and Bondline Thickness on the Bonding Performance of Epoxy Adhesive Joints on Mild Steel Substrates. *Prog. Org. Coat.* **2021**, *153*, 106135. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106135>.
- (11) Amada, S.; Hirose, T. Influence of Grit Blasting Pre-Treatment on the Adhesion Strength of Plasma Sprayed Coatings: Fractal Analysis of Roughness. *Surf. Coat. Technol.* **1998**, *102* (1), 132–137. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00628-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00628-2).
- (12) Melograna, J. D.; Grenestedt, J. L. Improving Joints between Composites and Steel Using Perforations. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2002**, *33* (9), 1253–1261. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00050-7).
- (13) Buchan, S.; Rae, W. D. Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond. *Rubber Chem. Technol.* **1946**, *19* (4), 968–986. <https://doi.org/10.5254/1.3543264>.
- (14) Lee, L. H. *Fundamentals of Adhesion*; 1991.
- (15) Soon-Jin Cho; Kyung-Wook Paik; Young-Gil Kim. The Effect of the Oxidation of Cu-Base Leadframe on the Interface Adhesion between Cu Metal and Epoxy Molding Compound. *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part B* **1997**, *20* (2), 167–175. <https://doi.org/10.1109/96.575569>.
- (16) Roche, A. Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence. *Vide Couches Minces* **1991**, *47* (257), 197–230.

-
- (17) Voyutskii, S. S. The Diffusion Theory of Adhesion. *Rubber Chem. Technol.* **1960**, 33 (3), 748–756. <https://doi.org/10.5254/1.3542193>.
- (18) Voyutskii, S. S.; Vakula, V. L. The Role of Diffusion Phenomena in Polymer-to-Polymer Adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, 7 (2), 475–491. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070207>.
- (19) Jr, P. E. R. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.* **2004**, 21 (7), 1272. <https://doi.org/10.1063/1.1699180>.
- (20) Zimm, B. H. Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24 (2), 269–278. <https://doi.org/10.1063/1.1742462>.
- (21) de Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, 55 (2), 572–579. <https://doi.org/10.1063/1.1675789>.
- (22) Sharpe, L. H.; Schonhorn, H. Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; Advances in Chemistry; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964; Vol. 43, pp 189–201. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch012>.
- (23) Kaelble, D. H. A Relationship between the Fracture Mechanics and Surface Energetics Failure Criteria. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, 18 (6), 1869–1889. <https://doi.org/10.1002/app.1974.070180622>.
- (24) Young, T. III. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1805**, 95, 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
- (25) FOWKES, F. M. Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; Advances in Chemistry; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964; Vol. 43, pp 99–111. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch006>.
- (26) Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13 (8), 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- (27) Hofmann, F.; Gottlob, K. Vulcanization of Rubber and Production of Vulcanized-Rubber Products. US1126469A, January 26, 1915.
- (28) Young's Modulus - Tensile and Yield Strength for common Materials https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html (accessed Jun 7, 2020).
- (29) Akiba, M.; Hashim, A. S. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22 (3), 475–521. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9).
- (30) Fisher, H. L. VULCANIZATION OF RUBBER Vulcanization of Rubber. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31 (11), 1381–1389. <https://doi.org/10.1021/ie50359a015>.
- (31) Newton, E. B. Method of Vulcanizing Rubber. US1906402A, May 2, 1933.
- (32) Mercier, J. P.; Zambelli, G.; Kurz, W. *Introduction à la science des matériaux*; PPUR presses polytechniques, 1999.
- (33) Halary, J. L.; Laupretre, F.; Monnerie, L. *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*; John Wiley & Sons, 2011.

- (34) Mercier, J. P.; Maréchal, E. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*; PPUR presses polytechniques, 1996.
- (35) Ghosh, P.; Katare, S.; Patkar, P.; Caruthers, J. M.; Venkatasubramanian, V.; Walker, K. A. Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. *Rubber Chem. Technol.* **2003**, *76* (3), 592–693. <https://doi.org/10.5254/1.3547762>.
- (36) Heideman, G.; Datta, R. N.; Noordermeer, J. W. M.; Baarle, B. van. Influence of Zinc Oxide during Different Stages of Sulfur Vulcanization. Elucidated by Model Compound Studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95* (6), 1388–1404. <https://doi.org/10.1002/app.21364>.
- (37) Heideman, G.; Datta, R. N.; Noordermeer, J. W. M.; van Baarle, B. Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization. *Rubber Chem. Technol.* **2004**, *77* (3), 512–541. <https://doi.org/10.5254/1.3547834>.
- (38) Rostek, C. J.; Lin, H.-J.; Sikora, D. J.; Katritzky, A. R.; Kuzmierkiewicz, W.; Shobana, N. Novel Sulfur Vulcanization Accelerators Based on Mercapto-Pyridine, -Pyrazine, and -Pyrimidine. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69* (2), 180–202. <https://doi.org/10.5254/1.3538364>.
- (39) Ding, R.; Leonov, A. I. A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61* (3), 455–463. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960718\)61:3<455::AID-APP8>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960718)61:3<455::AID-APP8>3.0.CO;2-H).
- (40) Lamm, G.; Madelaine, H.; Lamm, A. Vulcanization of Rubber by γ Rays ; Vulcanisation Du Caoutchouc Par Les Rayons γ . 1960.
- (41) Arnaud, D. Procédé de dévulcanisation d'un caoutchouc vulcanisé. EP2859038B1, August 2, 2017.
- (42) Mukhopadhyay, R.; De, S. K. Effect of Elevated Temperature on the Unaccelerated and Accelerated Sulfur Vulcanization of Natural Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1978**, *51* (4), 704–717. <https://doi.org/10.5254/1.3535757>.
- (43) Mohammad, A.; Simon, G. P. 12 - Rubber-Clay Nanocomposites. In *Polymer Nanocomposites*; Mai, Y.-W., Yu, Z.-Z., Eds.; Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; Woodhead Publishing, 2006; pp 297–325. <https://doi.org/10.1533/9781845691127.1.297>.
- (44) Ding, R.; Leonov, A. I.; Coran, A. Y. A Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69* (1), 81–91. <https://doi.org/10.5254/1.3538360>.
- (45) Makhyanov, N.; Temnikova, E. V. Glass-Transition Temperature and Microstructure of Polybutadienes. *Polym. Sci. Ser. A* **2010**, *52* (12), 1292–1300. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10120072>.
- (46) Naskar, K.; Noordermeer, J. W. M. Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Effects of Different Types of Peroxides on the Properties. *Rubber Chem. Technol.* **2003**, *76* (4), 1001–1018. <https://doi.org/10.5254/1.3547766>.
- (47) Dluzneski, P. R. Peroxide Vulcanization of Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **2001**, *74* (3), 451–492. <https://doi.org/10.5254/1.3547647>.

- (48) Kruželák, J.; Sýkora, R.; Hudec, I. Peroxide Vulcanization of Natural Rubber. Part I: Effect of Temperature and Peroxide Concentration. *J. Polym. Eng.* **2014**, *34* (7), 617–624. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2014-0034>.
- (49) Petitet, G.; Barquins, M. *Matériaux caoutchouteux: morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure*; PPUR presses polytechniques, 2008.
- (50) Wood, L. A.; Bekkedahl, N. Crystallization of Unvulcanized Rubber at Different Temperatures. *J. Appl. Phys.* **2004**, *17* (5), 362. <https://doi.org/10.1063/1.1707725>.
- (51) Haudin, J.-M. Chapitre VIII : Microstructure Des Polymères.
- (52) Khimi, S. R.; Pickering, K. L. A New Method to Predict Optimum Cure Time of Rubber Compound Using Dynamic Mechanical Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (6). <https://doi.org/10.1002/app.40008>.
- (53) Ou, H.; Sahli, M. Etude des propriétés rhéologiques et de vulcanisation des élastomères silicones bi-composants. **2013**, 6.
- (54) Baldan, A. Adhesively-Bonded Joints and Repairs in Metallic Alloys, Polymers and Composite Materials: Adhesives, Adhesion Theories and Surface Pretreatment. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39* (1), 1–49. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000007726.58758.e4>.
- (55) Groshart, E. C. PICKLING AND ACID DIPPINC. 6.
- (56) Blais, P.; Carlsson, D. J.; Csullog, G. W.; Wiles, D. M. The Chromic Acid Etching of Polyolefin Surfaces, and Adhesive Bonding. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47* (3), 636–649. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90241-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90241-0).
- (57) Dowell, A. J. Metal Structure and Composition Effects in the Alkaline Etching of Aluminium. *Trans. IMF* **1987**, *65* (1), 147–151. <https://doi.org/10.1080/00202967.1987.11870791>.
- (58) Arici, S.; Ozer, M.; Arici, N.; Gencer, Y. Effects of Sandblasting Metal Bracket Base on the Bond Strength of a Resin-Modified Glass Ionomer Cement: An in Vitro Study. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2006**, *17* (3), 253–258. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-7311-5>.
- (59) Newman, G. V.; Newman, R. A.; Sun, B. I.; Ha, J.-L. J.; Ozsoylu, S. A. Adhesion Promoters, Their Effect on the Bond Strength of Metal Brackets. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* **1995**, *108* (3), 237–241. [https://doi.org/10.1016/S0889-5406\(95\)70015-3](https://doi.org/10.1016/S0889-5406(95)70015-3).
- (60) FELDER, É. Usinage par abrasion - Principes généraux <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-d-usinage-42190210/usinage-par-abrasion-bm7052/> (accessed Mar 25, 2021).
- (61) Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Brynolf, R.; Pigram, P. J. Exploring Molecular Changes at the Surface of Polypropylene after Accelerated Thermomolecular Adhesion Treatments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (5), 1505–1513. <https://doi.org/10.1021/am1001376>.
- (62) Falcon, D. J. Flame Treatment of Aluminum. US3052014A, September 4, 1962.
- (63) O’Kane, D. F.; Mittal, K. L. Plasma Cleaning of Metal Surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.* **1974**, *11* (3), 567–569. <https://doi.org/10.1116/1.1318069>.

- (64) Wavhal, D. S.; Fisher, E. R. Hydrophilic Modification of Polyethersulfone Membranes by Low Temperature Plasma-Induced Graft Polymerization. *J. Membr. Sci.* **2002**, *209* (1), 255–269. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00352-6).
- (65) Gancarz, I.; Poźniak, G.; Bryjak, M.; Frankiewicz, A. Modification of Polysulfone Membranes. 2. Plasma Grafting and Plasma Polymerization of Acrylic Acid. *Acta Polym.* **1999**, *50* (9), 317–326. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4044\(19990901\)50:9<317::AID-APOL317>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4044(19990901)50:9<317::AID-APOL317>3.0.CO;2-Q).
- (66) Fresnais, J.; Chapel, J. P.; Benyahia, L.; Poncin-Epaillard, F. Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2009**, *23* (3), 447–467. <https://doi.org/10.1163/156856108X370127>.
- (67) Tenn, N.; Follain, N.; Fatyeyeva, K.; Valleton, J.-M.; Poncin-Epaillard, F.; Delpouve, N.; Marais, S. Improvement of Water Barrier Properties of Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol) Films by Hydrophobic Plasma Surface Treatments. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (23), 12599–12612. <https://doi.org/10.1021/jp302223j>.
- (68) Shibantai, I.; Nakamura, K. Curing Agent for Epoxy Resin and Method for Curing Epoxy Resin. US4711936A, December 8, 1987.
- (69) Haberlin, R. J.; Steinhilber, G. W. Process for Preparing Amine-Phenol Curing Agent Epoxy Resin Compositions. US3366600A, January 30, 1968.
- (70) Martens, J. A.; Clemens, L. M.; Zigman, A. R. Acrylic-Type Pressure Sensitive Adhesives by Means of Ultraviolet Radiation Curing. US4181752A, January 1, 1980.
- (71) Pascault, J.-P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*; CRC Press, 2002.
- (72) Kotsilkova, R. *Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications*; iSmithers Rapra Publishing, 2007.
- (73) Ghassemi, P.; Toufigh, V. Durability of Epoxy Polymer and Ordinary Cement Concrete in Aggressive Environments. *Constr. Build. Mater.* **2020**, *234*, 117887. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117887>.
- (74) Cognard, P. Collage des matériaux - Caractéristiques, mise en œuvre des colles. **2002**, 23.
- (75) Schmidt, R. G.; Bell, J. P. Epoxy Adhesion to Metals. In *Epoxy Resins and Composites II*; Dušek, K., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer: Berlin, Heidelberg, 1986; pp 33–71. <https://doi.org/10.1007/BFb0017914>.
- (76) Rouw, A. C. Model Epoxy Powder Coatings and Their Adhesion to Steel. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *34* (1), 181–192. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00018-6).
- (77) Ebnesajjad, S. 8 - Characteristics of Adhesive Materials. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*; Ebnesajjad, S., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Oxford, 2011; pp 137–183. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10008-2>.
- (78) Ooij, W. J. van; Sabata, A. Characterization of Films of Organofunctional Silanes by ToF-SIMS. Part II. Films of γ -APS, AEAPS and FPS on Cold-Rolled Steel and Cold-Rolled Zinc

- Substrates. *Surf. Interface Anal.* **1993**, 20 (5), 475–484. <https://doi.org/10.1002/sia.740200522>.
- (79) Pujol, J.-M.; Prébet, C. Functional Silanes: Crosslinkers for Silicone Elastomers. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, 17 (2), 261–275. <https://doi.org/10.1163/156856103762302032>.
- (80) Crowther, B. G. *Handbook of Rubber Bonding*; iSmithers Rapra Publishing, 2001.
- (81) Zhang, X.-F.; Fan, L.; Zhao, X.-H.; Zhang, L.-Q.; Liu, L.; Zuo, Y. Bonding Properties between Nitrile–Butadiene Rubber and Aluminum Alloy Treated by Anodizing Methods. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112 (1), 283–289. <https://doi.org/10.1002/app.29378>.
- (82) Achary, P. S.; Gouri, C.; Ramaswamy, R. Reactive Bonding of Natural Rubber to Metal by a Nitrile–Phenolic Adhesive. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81 (11), 2597–2608. <https://doi.org/10.1002/app.1702>.
- (83) Mazumder, J. Laser Heat Treatment: The State of the Art. *JOM* **1983**, 35 (5), 18–26. <https://doi.org/10.1007/BF03338273>.
- (84) Hakky, S. I. Laser Resectoscope with Mechanical and Laser Cutting Means. US4955882A, September 11, 1990.
- (85) Rioux, M.; Tremblay, R.; Bélanger, P. A. Linear, Annular, and Radial Focusing with Axicons and Applications to Laser Machining. *Appl. Opt.* **1978**, 17 (10), 1532–1536. <https://doi.org/10.1364/AO.17.001532>.
- (86) R. Ashfold, M. N.; Claeysens, F.; M. Fuge, G.; J. Henley, S. Pulsed Laser Ablation and Deposition of Thin Films. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (1), 23–31. <https://doi.org/10.1039/B207644F>.
- (87) Niroomand, M.; Hejazi, S. M.; Sheikhzadeh, M.; Alirezazadeh, A. Pull-out Analysis of Laser Modified Polyamide Tire Cords through Rubber Matrix. *Eng. Fail. Anal.* **2017**, 80, 431–443. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.07.013>.
- (88) Langmuir, I. The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths. *Phys. Rev.* **1929**, 33 (6), 954–989. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.33.954>.
- (89) Makabe, T.; Nakaya, M. Time- and Space-Resolved Spectroscopy of Electron Transport in Low-Frequency Discharge Plasma in Argon. *J. Phys. Appl. Phys.* **1987**, 20 (10), 1243–1249. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/20/10/006>.
- (90) Jafari, R.; Tatoulian, M.; Morscheidt, W.; Arefi-Khonsari, F. Stable Plasma Polymerized Acrylic Acid Coating Deposited on Polyethylene (PE) Films in a Low Frequency Discharge (70kHz). *React. Funct. Polym.* **2006**, 66 (12), 1757–1765. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.006>.
- (91) Cheng, Y. H.; Wu, Y. P.; Chen, J. G.; Qiao, X. L.; Xie, C. S. Internal Stress of A-C:H(N) Films Deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Diam. Relat. Mater.* **1999**, 8 (7), 1214–1219. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00099-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00099-0).
- (92) Le Dû, G.; Celini, N.; Bergaya, F.; Poncin-Epaillard, F. RF Plasma-Polymerization of Acetylene: Correlation between Plasma Diagnostics and Deposit Characteristics. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201 (12), 5815–5821. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.025>.

- (93) Célini, N.; Bergaya, F.; Poncin-Epaillard, F. Grafting of Hydrocarbon Moieties on Smectites by Cold Acetylene Plasma and Characterization of Plasma-Treated Clay Mineral Polyethylene Nanocomposites. *Polymer* **2007**, *48* (1), 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.018>.
- (94) Zhang, J.; Ren, Z.; Liang, R.; Sui, Y.; Liu, W. Planar Optical Waveguide Thin Films Grown by Microwave ECR PECVD. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *131* (1), 116–120. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00748-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00748-9).
- (95) Yasuda, H. K. *Plasma Polymerization*; Academic Press, 2012.
- (96) Thiry, D.; Konstantinidis, S.; Cornil, J.; Snyders, R. Plasma Diagnostics for the Low-Pressure Plasma Polymerization Process: A Critical Review. *Thin Solid Films* **2016**, *606*, 19–44. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.058>.
- (97) Blenner, D. R.; Boenig, H. V. Method for Bonding Elastomers to Metals. US4396450A, August 2, 1983.
- (98) Tsai, Y. M.; Boerio, F. J.; Ooij, W. J. van; Kim, D. K.; Rau, T. Surface Characterization of Novel Plasma-Polymerized Primers for Rubber-to-Metal Bonding. *Surf. Interface Anal.* **1995**, *23* (5), 261–275. <https://doi.org/10.1002/sia.740230502>.
- (99) Kang, H. M.; Chung, K. H.; Kaang, S.; Yoon, T. H. Enhanced Adhesion of Steel Filaments to Rubber via Plasma Etching and Plasma-Polymerized Coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2001**, *15* (4), 467–481. <https://doi.org/10.1163/156856101300157560>.
- (100) Airoudj, A.; Schrodj, G.; Vallat, M.-F.; Fioux, P.; Roucoules, V. Influence of Plasma Duty Cycle during Plasma Polymerization in Adhesive Bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31* (6), 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.003>.
- (101) Delattre, J. L.; d'Agostino, R.; Fracassi, F. Plasma-Polymerized Thiophene Films for Enhanced Rubber–Steel Bonding. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252* (10), 3912–3919. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.069>.
- (102) van Ooij, W. J.; Kleinhesselink, A. Application of XPS to the Study of Polymer-Metal Interface Phenomena. *Appl. Surf. Sci.* **1980**, *4* (3), 324–339. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(80\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0378-5963(80)90082-3).
- (103) Tsai, Y. M.; Boerio, F. J.; Kim, D. K. Plasma Polymerized Primers for Rubber to Metal Bonding: Characterization of the Interphase. In *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS*; Materials Research Society, 1995; Vol. 385, pp 125–130.
- (104) Kinloch, A. J. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*; Chapman and Hall, 1987.
- (105) Chen, B.; Dillard, D. A. The Effect of the T-Stress on Crack Path Selection in Adhesively Bonded Joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2001**, *21* (5), 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(01\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(01)00011-2).
- (106) Sharpe, L. H. Some Thoughts About the Mechanical Response of Composites. *J. Adhes.* **1974**, *6* (1–2), 15–21. <https://doi.org/10.1080/00218467408072236>.
- (107) Zosel, A. Adhesion and Tack of Polymers: Influence of Mechanical Properties and Surface Tensions. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263* (7), 541–553. <https://doi.org/10.1007/BF01421887>.

- (108) Webber, R. E.; Shull, K. R.; Roos, A.; Creton, C. Effects of Geometric Confinement on the Adhesive Debonding of Soft Elastic Solids. *Phys. Rev. E* **2003**, *68* (2), 021805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.021805>.
- (109) Teisseire, J. Tack de matériaux modèles. phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006.
- (110) Nardin, M.; Alloun, A.; Schultz, J. Effect of the Molecular Length of N-Alkylsilanes on the Adhesion at a Rubber/Glass Interface. *J. Adhes.* **1994**, *47* (1–3), 41–50. <https://doi.org/10.1080/00218469408027088>.
- (111) Takahashi, K.; Shimizu, M.; Inaba, K.; Kishimoto, K.; Inao, Y.; Sugizaki, T. Tack Performance of Pressure-Sensitive Adhesive Tapes under Tensile Loading. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, *45*, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.05.005>.
- (112) David, M. O.; Gerriet, T.; Nardin, M.; Schultz, J. Nanostructured Multilayers and Their Influence on Tack of Cross-Linked Elastomers. *Langmuir* **2000**, *16* (18), 7346–7350. <https://doi.org/10.1021/la9915670>.
- (113) Aymonier, A.; Papon, E.; Castelein, G.; Brogly, M.; Tordjeman, P. Influence of Surface and Bulk Structures of Acrylic PSA Films onto Their Tack Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268* (2), 341–347. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00701-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00701-X).
- (114) Gent, A. N.; Kim, H. J. Effect of Contact Time on Tack. *Rubber Chem. Technol.* **1990**, *63* (4), 613–623. <https://doi.org/10.5254/1.3538277>.
- (115) Hamed, G. R. Tack and Green Strength of Elastomeric Materials. *Rubber Chem. Technol.* **1981**, *54* (3), 576–595. <https://doi.org/10.5254/1.3535821>.
- (116) Hamed, G. R.; Shieh, C.-H. Relationship between the Cohesive Strength and the Tack of Elastomers: Part II, Contact Time Effects. *Rubber Chem. Technol.* **1985**, *58* (5), 1038–1044. <https://doi.org/10.5254/1.3536099>.
- (117) Lacombe, R. *Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice*; CRC Press, 2005.
- (118) Teixeira de Freitas, S.; Banea, M. D.; Budhe, S.; de Barros, S. Interface Adhesion Assessment of Composite-to-Metal Bonded Joints under Salt Spray Conditions Using Peel Tests. *Compos. Struct.* **2017**, *164*, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.12.058>.
- (119) Urahama, Y. Effect of Peel Load on Stringiness Phenomena and Peel Speed of Pressure-Sensitive Adhesive Tape. *J. Adhes.* **1989**, *31* (1), 47–58. <https://doi.org/10.1080/00218468908048213>.
- (120) Derail, C.; Allal, A.; Marin, G.; Tordjeman, P. Relationship between Viscoelastic and Peeling Properties of Model Adhesives. Part 1. Cohesive Fracture. *J. Adhes.* **1997**, *61* (1–4), 123–157. <https://doi.org/10.1080/00218469708010519>.
- (121) Hill, R. The Use of Acoustic Emission for Characterising Adhesive Joint Failure. *NDT Int.* **1977**, *10* (2), 63–72. [https://doi.org/10.1016/0308-9126\(77\)90080-3](https://doi.org/10.1016/0308-9126(77)90080-3).
- (122) Morscher, G. N. Modal Acoustic Emission of Damage Accumulation in a Woven SiC/SiC Composite. *Compos. Sci. Technol.* **1999**, *59* (5), 687–697. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(98\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00121-3).

Chapitre II

Matériaux et méthodes

Chapitre II : Matériaux et méthodes

1	Introduction.....	60
2	Matériaux et produits utilisés	60
2.1	Substrats et élastomères	60
2.1.1	Préparation des substrats	60
2.1.2	Préparation des élastomères	63
2.2	Précurseurs étudiés	64
3	Réacteur plasma à excitation radiofréquence	64
3.1	Dispositif du Bâti.....	65
3.2	Paramètres de traitement	67
3.3	Procédure de traitement	68
4	Analyses de surface et de volume.....	68
4.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	68
4.2	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	69
4.3	Energie de surface par angle de contact	71
4.4	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	71
4.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	72
5	Vulcanisation adhésive.....	74
5.1	Procédure laboratoire	74
5.1.1	Réalisation de l'assemblage laboratoire dans le rhéomètre	74
5.1.2	Caractérisation du tack de l'assemblage préparé dans le rhéomètre.....	75
5.1.3	Réalisation de l'assemblage laboratoire avec la presse chauffante.....	77
5.1.4	Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé dans la presse chauffante ...	77
5.2	Procédures industrielles	78
5.2.1	Réalisation de l'assemblage dans la société Safran.....	78
5.2.2	Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé chez Safran	79
5.2.2.1	Caractérisation du pelage après refroidissement à l'air (test dit en l'état) ...	79
5.2.2.2	Caractérisation du pelage après immersion dans le carburant	80
5.2.3	Réalisation de l'assemblage dans la société EFJM.....	80
5.2.4	Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé chez EFJM	80
6	Conclusion	80

Chapitre II : Matériaux et méthodes

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux et des méthodes d'analyse utilisés pour réaliser les dépôts des polymères plasma et caractériser les assemblages. Dans une première partie, les différents substrats et élastomères utilisés au cours de cette thèse sont décrits avec les méthodes de préparation adaptées. Dans une deuxième partie, les techniques d'élaboration d'un joint adhésif par voie plasma sont présentées. Dans une troisième partie, les différentes méthodes de caractérisation pour l'analyse de surface et de volume sont abordées. Enfin dans la dernière partie, la vulcanisation adhésive est décrite ainsi que les différents tests d'adhérence.

2 Matériaux et produits utilisés

2.1 Substrats et élastomères

Dans ce travail de thèse, nous employons plusieurs précurseurs pour le dépôt plasma, plusieurs substrats et élastomères. Tout d'abord, les substrats utilisés pour la caractérisation du polymère plasma sont présentés. Les substrats et les élastomères employés sont ensuite présentés.

2.1.1 Préparation des substrats

Les polymères plasma sont déposés sur différents types de support selon la technique de caractérisation utilisée (**Tableau 1**).

Tableau 1 Type des substrats utilisés et leurs caractéristiques

Analyse	Mouillabilité	IRTF	AFM et XPS
Substrat	Surface de verre	Pastille de KBr	Wafer de silicium
Fournisseur	Thermo scientific TM	Sigma-Aldrich	Neyco
Caractéristiques	Taille : 3 x 2 cm	Masse : 110 mg stocké à l'étuve à 90 °C	Semi-conducteur Taille : 1 x 1 cm

Les substrats verre sont immergés dans un bain d'acétone puis dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 min et séchés à l'air comprimé. Les pastilles de KBr sont réalisées en prenant de la poudre de bromure de potassium. Chaque pastille est réalisée en pressant 110 mg à 10 tonnes dans un moule acier inoxydable. Les substrats silicium sont coupés à l'aide d'une pointe de carbone. Ils sont rincés dans un premier temps à l'acétone puis dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 min. Ils sont ensuite immergés dans une solution piranha (un mélange de 70 % (v/v) d'acide sulfurique et 30 % (v/v) de peroxyde d'hydrogène) pendant 10 min. Entre chaque étape, ils sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé. Cette procédure de nettoyage décrite ici est destinée à éliminer la pollution de surface avant utilisation qui est susceptible d'être présente. Après dépôt plasma, les échantillons sont stockés dans des boîtes en polystyrène fermées hermétiquement à - 76 cm Hg.

Le choix des substrats des assemblages a été fait en fonction des besoins des partenaires industriels du projet.

Tableau 2 Type des substrats des assemblages et leurs caractéristiques

	Acier inoxydable	Aluminium anodisé	Polytétrafluoroéthylène + Ekonol 20 %
Type d'alliage	316L (L : low carbon)	7050	-
Traitement chimique	-	-	Naphtaléniure de sodium et/ou Amidure de sodium
Fournisseur	EFJM	EFJM et Safran	EFJM
Composition chimiques	Alliage à base de fer avec 16,5 % Cr, 10,4 % Ni, 2,0 % de Mo, 0,03 % de F avec un pourcentage de C ne dépassant pas de 0,02 %, etc	Alliage à base d'aluminium avec 2,3 % de Cu, 2,3 % de Mg, 6,2 % de Zn et 0,12 % de Zr	PTFE mélangé à 20 % d'Ekonol
Forme	Rectangulaire	Rectangulaire	Cylindrique
Dimensions (largeur x longueur x hauteur en mm)	25 x 60 x 1,5	25 x 60 x 1,5 (EFJM) 50 x 120 x 25 (Safran)	La largeur à adhérer est de 25,4

2.1.2 Préparation des élastomères

Les élastomères sont sélectionnés selon les couples substrat/élastomère intéressants d'un point de vue industriel.

Tableau 3 Caractéristiques physico-chimiques et conditions de stockage des trois élastomères étudiés


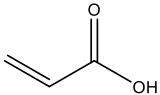

	FKM	NBR/PVC	NBR	VMQ
Formule base	Fluorure de vinylidène, hexafluoropropylène	Butadiène, acrylonitrile	Butadiène, acrylonitrile	Silicone 5339
Composition de l'élastomère	Non communiquée	NBR/PVC	100 % NBR	Non communiquée
Couleur	Noir	Noir	Noir	Blanc
Condition de stockage	Stockage à l'abri de la lumière < 30 °C	Stockage à l'abri de la lumière < 30 °C	Stockage à l'abri de la lumière < 30 °C	Stockage à l'abri de la lumière < 30 °C
Fournisseur	EFJM	Safran	EFJM	EFJM

La formulation de chaque élastomère est confidentielle. Nous ne connaissons donc pas les proportions exactes des composés introduits lors de malaxage de l'élastomère. Les élastomères employés pour ces travaux de thèse comportent au moins les liaisons carbone sp^2 pour que la vulcanisation puisse se faire. La couleur noire de l'élastomère signifie l'élastomère avec des charges. Lorsque cette couleur n'est pas désirée, d'autres charges telles que la silice, le kaolin peuvent être utilisés. Les conditions de stockage des élastomères sont identiques pour tous.

2.2 Précurseurs étudiés

Trois monomères gaz, liquide et solide contenant des groupements chimiques différents sont utilisés. Les informations détaillées sont présentées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 Caractéristiques physico-chimiques des monomères employés

Nom	Acétylène	Acide acrylique	Anhydride maléique
Acronyme	Ac	AA	AM
Formule chimique			
Etat physique	Gaz	Liquide	Solide
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	26,04	72,06	98,06
Température d'ébullition (°C)	-84,7	141	202
Densité (g.cm ⁻³)	0,001	1,051	1,5
Pureté (%)	> 99,99	99	99
Température d'utilisation (°C)	Température ambiante	Température ambiante	57
Fournisseur	Air Liquide	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich

Différents gaz tels que le dioxygène, l'argon et le diazote (fournis par Air-Liquide avec pureté $\geq 99,99\%$) ont été utilisés pour nettoyer les surfaces et la chambre du réacteur ou purger la pompe turbomoléculaire.

3 Réacteur plasma à excitation radiofréquence

Dans cette partie, nous allons décrire le réacteur plasma utilisé au cours de ces travaux de thèse ainsi que les paramètres et les procédures de traitement.

3.1 Dispositif du bâti

Le procédé de polymérisation par plasma à basse pression est réalisé à l'aide d'un réacteur plasma RF (13,56 MHz) à couplage capacitif comme présenté dans la **Figure 1**. L'appareil est un prototype conçu au laboratoire PCI à IMMM (Institut des Molécules et Matériaux du Mans). Il a été mis au point par la société Metal Process (Grenoble). Cet équipement est composé de trois parties principales : l'enceinte, le groupe de pompage et le système d'excitation illustré dans la **Figure 2** avec une ligne permettant d'introduire les vapeurs des précurseurs dans l'enceinte.



Figure 1 Réacteur à système RF à plasma froid utilisé dans le cadre de Plasma-Bond

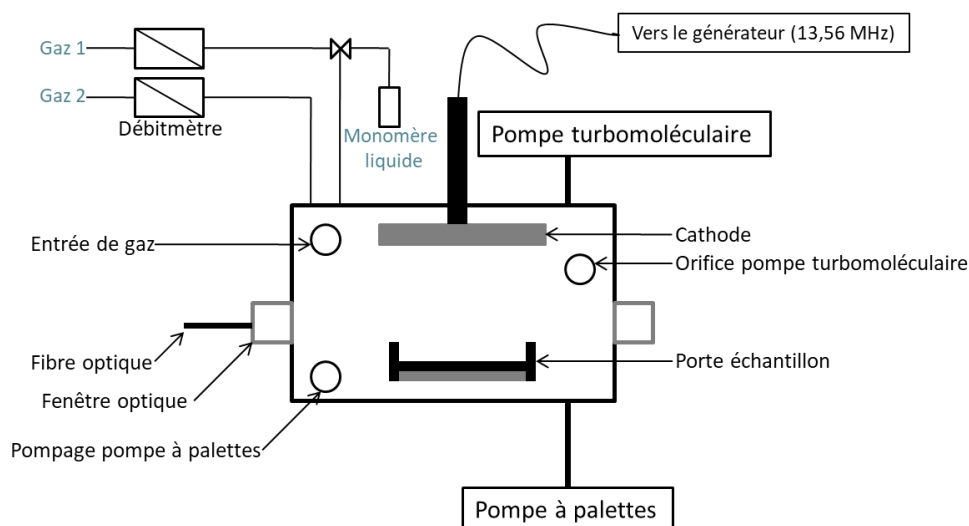


Figure 2 Schéma de fonctionnement du réacteur RF à plasma froid

- **La description de l'enceinte**

Le réacteur est constitué d'une chambre métallique en aluminium. Les dimensions internes sont 285 x 140 x 220 mm³ soit un volume d'environ 8,8 L. La chambre contient d'une cathode directement reliée au générateur. Le refroidissement de la cathode est assuré par la circulation d'eau. L'ensemble des parois correspondant à l'anode est relié à la masse. Le porte échantillon est posé sur un plateau vibrant car initialement il est conçu pour les traitements des poudres. Dans notre cas, le plateau vibrant n'est pas utilisé. L'injection des vapeurs de monomère se fait au-dessus du porte échantillon. Les précurseurs sont introduits à température ambiante sauf l'anhydride maléique lequel doit être chauffé le tube et la vanne d'injection (**Figure 2**).

- **Le groupe de pompage**

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire (Pfeiffer Vacuum Adixen 2015SD Pascal) et d'une pompe turbomoléculaire (ALCATEL ATP 80) muni d'une purge N₂ permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10⁻⁵ mbar.

La pression (p) est mesurée par une jauge combinée Pirani/cathode froide (Alcatel ACC 1009). Le flux de gaz (Q) est contrôlé par un régulateur de massique (FC 7700 CDC Area). Le débit affiché sur l'unité de contrôle (ROD-4 Area) est exprimé en sccm (standard centimètre cube par minute : cm³.min⁻¹) pour des conditions standard de pression et de température.

Pour cet équipement, la pression et le flux de gaz sont reliés entre eux du fait d'un pompage constant.

- **Le système d'excitation**

Le générateur RF (Advanced Energy, Cesar 133) délivrant, à une puissance comprise entre 0 et 300 W, avec un réglage manuel de l'accord d'impédance qui est relié entre le générateur et le réacteur afin de minimiser la puissance réfléchie. Il est ainsi possible de faire varier les temps d'allumage et d'extinction du temps de plasma.

3.2 Paramètres de traitement

L'élaboration des joints plasmas dans ce projet est effectuée en mode pulsé afin d'optimiser les conditions de dépôt avec maximum des fonctions réactives à la surface et en mode continu pour comparer les changements de structure chimique. Les paramètres expérimentaux étudiés sont énumérés ci-dessous :

1. La puissance d'excitation (P) de 5 à 100 W.
2. Le débit (Q) de 5 à 50 sccm uniquement pour l'acétylène et pour les monomères liquide et solide, la pression est maintenue à 0,01 mbar.
3. Le temps de post-décharge (t_{off}) de 184 à 30000 μ s avec le temps de décharge (t_{on}) maintenu à 17 μ s, il s'agit d'un temps minimal que le générateur puisse délivrer.
4. La durée du traitement entre 1 à 60 min

Il est à noter que les deux modes de polymérisation, mode continu et pulsé présentent quelques différents paramètres expérimentaux. Ce qui diffère en mode pulsé est : le réglage de t_{on} où il y a création d'espèces réactives par fragmentation des molécules et de t_{off} où seules les espèces ayant une durée de vie suffisamment longue sont présentes telles que les radicaux. En mode pulsé, le plasma « s'allume » (t_{on}) et « s'éteint » (t_{off}) périodiquement ($T = t_{on} + t_{off}$) sur toute la durée de l'expérience. Le pulse est caractérisé par son duty cycle ($D.C. (\%) = t_{on}/T$) et sa fréquence ($f (Hz) = 1/T$).

3.3 Procédure de traitement

Tous les substrats métalliques pour la réalisation des assemblages ont subi un prétraitement à l'argon à $P = 200$ W, $Q = 20$ sccm et $t = 20$ min pour une meilleure adhésion et enlever les couches d'oxydes entre autres déposées sur les substrats grenailés. Ensuite, les gaz et les vapeurs des précurseurs ont été injectées à travers les vannes d'injection qui se trouvent au-dessus de la chambre de réaction.

Pour entretenir la propreté de la chambre, l'enceinte et le porte-échantillon sont nettoyés avec un plasma de dioxygène à $P = 150$ W, $Q = 15$ sccm pendant 15-30 min après chaque dépôt. Lorsque le polymère donne une épaisseur importante à l'intérieur de la chambre, il est nécessaire de réaliser un nettoyage mécanique par ponçage ou sablage puis à l'éthanol suivi d'un séchage pendant 2 h avant de remettre à basse pression.

4 Analyses de surface et de volume

Les dépôts plasma réalisés dans la présente étude ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse de surface et de volume afin de connaître leurs propriétés chimiques, thermodynamiques et physico-chimiques pour mieux comprendre l'adhésion vis-à-vis du substrat et de l'élastomère pendant la vulcanisation.

4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur les interactions moléculaires du matériau en présence du rayonnement infrarouge. Elle permet de détecter les vibrations des liaisons chimiques donc capables de donner les informations sur les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette technique est utilisée aussi bien pour les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Selon la forme et les propriétés physiques de l'échantillon, le mode en transmission ou réflexion peut être utilisé.

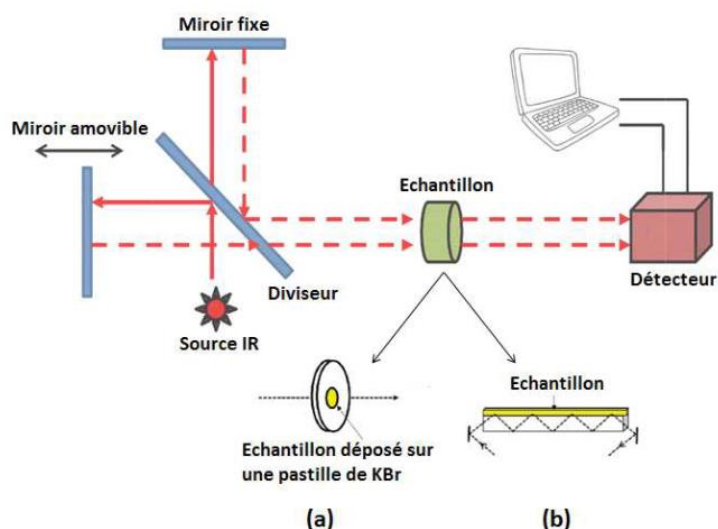


Figure 3 Schéma fonctionnement du spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission et réflexion

Dans le cadre de ce projet, les analyses IR –TF ont été réalisés en mode transmissions comme indiqué sur la **Figure 3** (a) grâce au spectromètre VERTEX 70 V (Bruker) muni d'une lampe Globar ($400 - 7000 \text{ cm}^{-1}$), d'une séparatrice de la pastille de KBr et d'un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée). Les polymères plasma sont directement déposés sur les pastilles de KBr puis passés en analyse à dans les 5 min à la sortie de la chambre du réacteur afin d'éviter au maximum la post oxydation. La gamme de mesure est de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} , 40 scans. Pour tous les spectres présents dans ce manuscrit incluent la correction polynomiale de la ligne de base et la soustraction des bandes de vibration de CO_2 .

4.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de surface non destructive qui est largement utilisée et permet d'obtenir la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur n'excédant pas plus d'une dizaine de nm. Tous les éléments sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium. Elle indique la nature des liaisons chimiques du matériau ainsi que la composition élémentaire de la surface en donnant le pourcentage atomique.

Le principe de cette technique est basé sur la mesure de l'énergie cinétique spécifique appelé E_c . Sous l'impact d'un faisceau de photons X monochromatique ($h\nu$), la surface de l'échantillon est bombardée (**Figure 4**). Les électrons émis enfin sont collectés en fonction de

leur énergie cinétique. L'énergie de la liaison chimique est donc donnée par la relation suivante :

$$E_l = h\nu - E_c$$

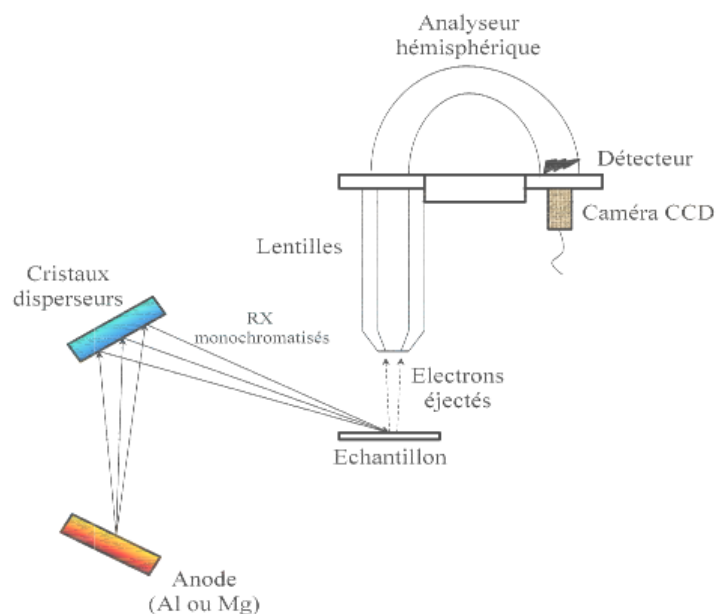


Figure 4 Schéma de fonctionnement de spectroscopie de photoélectrons X

Dans ce travail, les analyses XPS des films plasma sont déposés sur une plaque de silicium de 1 x 1 cm² puis stockés sous vide pour éviter le vieillissement. Ensuite, ils sont analysés par le spectromètre XPS Axis Nova (Kratos) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes. Celui-ci est muni de 2 chambres indépendantes dont une SEC (Sample Entry Chamber) sert à l'introduction de l'échantillon sous vide ($p = 10^{-4}$ mbar). L'autre est dédiée à l'analyse (SAC, Sample Analysis Chamber) sous vide secondaire ($p = 10^{-9}$ mbar). Cette chambre contient une source excitatrice d'un rayonnement X correspondant à la raie K α d'aluminium, un analyseur hémisphérique 180 ° et 165 mm de diamètre, un détecteur (MCP) et un compensateur de charge.

Les spectres larges ont été analysés dans le domaine d'énergie de liaison entre 1200 et 0 eV, 1 scan avec un pass energy 80 (pas de 0,5 eV). Les spectres à haute résolution couramment appelés spectres de zone ont été déterminés grâce aux spectres larges par détermination des bornes puis la valeur de dwell a été ajustée selon l'intensité du pic de façon

d'avoir une intensité proche de 10000. Les spectres de zone sont donc enregistrés avec 10 scans avec un pass energy 20 (pas de 0,1 eV). Dans notre cas, le neutraliseur était utilisé afin de minimiser l'effet de charge.

Les spectres obtenus après analyse sont traités par le logiciel CasaXPS afin de quantifier les pourcentages atomiques sur la surface puis les spectres de C1s ont été décomposés en 4 ou 5 composantes avec la largeur à mi-hauteur ne dépassant pas de 1,5 eV. Ces derniers ont été calibrés à 285 eV pour les liaisons C=C, C,C et C-H. La décomposition a été faite selon une fonction gaussienne (70 %)/lorentzienne (30 %).

4.3 Energie de surface par angle de contact

Le calcul de l'énergie de surface des polymères plasma et l'élastomère a été fait par la méthode d'Owens-Wandt. Pour cela, il a été nécessaire de mesurer l'angle de contact de deux liquides : l'eau ultra pure (MilliQWater System, résistivité $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) et le diiodométhane (Sigma-Aldrich France, $\geq 99 \%$) pour lesquels les valeurs des composantes polaires (γ_L^p) et dispersives (γ_L^d) sont connues.

	γ_L^p (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)
Eau	51,0	21,8
Diiodométhane	0	50,8

L'appareil utilisé pour la mesure des angles de contact est un goniomètre RAMEHART modèle 100-20-230. Il est équipé d'une lunette optique avec un objectif de grandissement x 23, d'une plate-forme inclinable avec 2 degrés de liberté, d'un système d'éclairage grâce à une lumière verte. Chaque valeur d'angle de contact est la moyenne d'au moins 6 mesures correspondant à 3 gouttes différentes d'un volume de 3 μL pour les deux liquides.

4.4 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à Force Atomique (AFM) permet de mesurer les forces d'interaction (répulsive et attractive) entre la pointe fixée à l'extrémité d'un levier et la surface de l'échantillon à caractériser (**Figure 5**). Il existe trois principaux modes de mesure qui sont le **mode contact** avec un risque d'endommagement de la pointe ; le **mode contact intermittent**

où le contact entre la pointe et la surface est limité par vibration du levier à une fréquence de résonance de l'ordre de 50 à 100 kHz ; le **mode non contact** mais donnant une résolution faible. Le balayage sur la surface sur l'axe z lorsque la pointe est en contact. Les interactions entre la pointe et la surface sont mesurées à l'aide d'un faisceau laser placé sur le levier sur un photodétecteur. Ce détecteur s'agit d'une photodiode à quatre quadrants permettant une détection des déplacements verticaux et latéraux du levier.

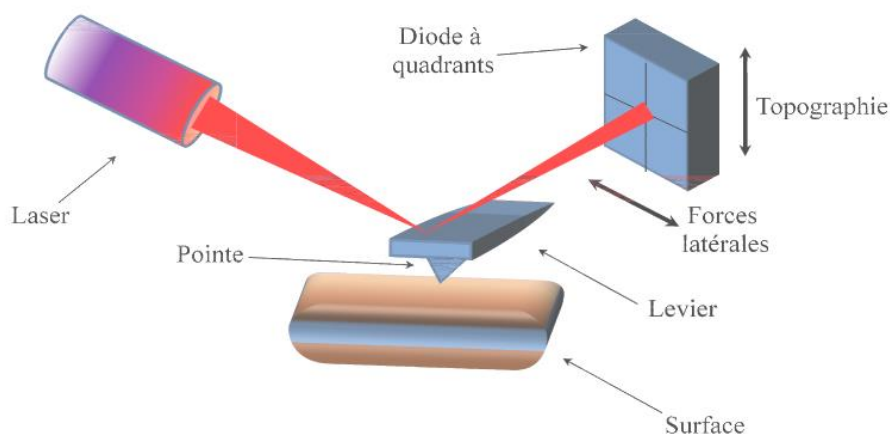


Figure 5 Schéma de fonctionnement de la microscopie à force atomique

Dans le cadre de cette thèse, les images AFM ont été prises essentiellement pour les mesures profilométriques du polymère plasma déposé sur le wafer de silicium. Une partie de la surface a été masquée par un ruban adhésif pendant la polymérisation puis ce dernier est enlevé avant la mesure. La frontière entre la zone masquée et le polymère déposé est au centre de l'image. L'enregistrement de l'image a été réalisé à l'aide du microscope Bruker Innova en mode contact intermittent. La fréquence de scan a été fixée à 0,5 Hz, sur une surface de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ sur essentiellement 512 prises sur 512 lignes. Ensuite, les images ont été traitées via le logiciel Gwyddion.

4.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ; SEM Scanning Electron Microscopy en anglais) permet d'obtenir les informations d'un échantillon sous forme d'image en haute résolution via les interactions électrons-matière (**Figure 6**) avec une grande profondeur de

champ. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode telle que les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires sont recueillis par des détecteurs qui transmettent le signal provenant de l'interaction entre électrons et l'échantillon.

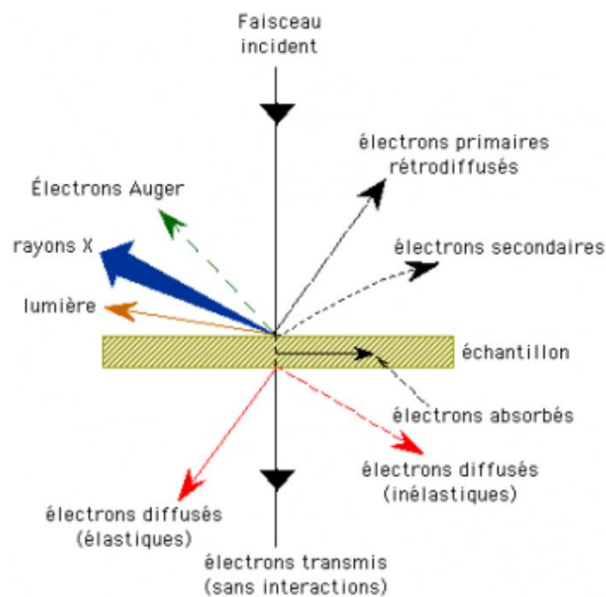


Figure 6 Schéma de fonctionnement du microscope électronique à balayage

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons produits lorsque le noyau des atomes et les électrons primaires interagissent. Ils participent au contraste chimique, c'est-à-dire, les éléments plus lourds apparaissent plus clairs et inversement pour les plus légers. Les électrons secondaires servent à donner des informations sur le contraste de topographie de la surface de l'échantillon analysée avec une faible profondeur.

Le microscope JEOL JSM-6510 a été utilisé pour caractériser la surface des différents substrats métalliques et polymères avant de déposer les polymères plasma ou bien les élastomères avant et après vulcanisation afin de connaître l'état de surface. Les matériaux non conducteurs ont été métallisés avec de l'or. Les analyses ont été réalisées sous vide secondaire pour une meilleure résolution. Ce microscope est équipé d'un filament de tungstène avec une tension d'accélération de 0,5 kV à 30 kV.

5 Vulcanisation adhésive

Deux procédures ont été exploitées pour étudier la vulcanisation adhésive : la première correspond à la procédure modèle de laboratoire : l'assemblage est obtenu à l'aide du rhéomètre ou d'une presse chauffante, la mesure du tack ou du pelage est ensuite entreprise. Cette procédure modèle de laboratoire sert de référentiel à la procédure industrielle pour laquelle les assemblages sont obtenus par vulcanisation en autoclave ou dans un moule sous vide. Les assemblages industriels sont alors qualifiés par le pelage. Les assemblages réalisés sont l'acier inoxydable – FKM et l'aluminium – NBR pour les procédures laboratoire et industrielle. L'assemblage PTFE – VMQ est aussi testé pour la société EFJM.

5.1 Procédure laboratoire

5.1.1 Réalisation de l'assemblage laboratoire dans le rhéomètre

Le rhéomètre à déformation (ϵ) imposée ARES G2 (TA instruments) avec une géométrie plan-plan ($d = 8 \text{ mm}$) a été utilisé pour le suivi de vulcanisation des élastomères (ϵ fixée à 0,1 % avec une fréquence de 10 rad/s soit environ 1,6 Hz). Deux substrats métalliques en présence des dépôts de polymère plasma sont fixés sur deux porte-pièces de manière verticale l'un au-dessus de l'autre. L'élastomère ayant un diamètre de 8 mm est coupé à l'aide d'un emporte-pièce puis mis entre les deux surfaces métalliques.



Figure 7 La géométrie du substrat métallique utilisé pour la procédure laboratoire.

La température est fixée à 30 °C avant de commencer la vulcanisation. Pour assurer un bon contact entre les substrats et l'élastomère, une force axiale (F_{ax}) est appliquée avec un contrôle précis à l'aide du rhéomètre. Lorsque F_{ax} est supérieure à 10 N, l'ensemble du système est chauffé grâce au four à convection forcée jusqu'à la température de vulcanisation (T_{vul}) moins 10 °C pour la vulcanisation de l'élastomère. A $T_{vul} - 10$ °C, le système est alors compressé avec une F_{ax} de 14,7 N pour aider à adhérer l'élastomère. Le chauffage à T_{vul} dure

850 s soit 14 min en maintenant la même valeur de F_{ax} . Enfin, la force axiale est supprimée et le système est rapidement refroidi jusqu'à température ambiante.

Nous rappelons que la température de vulcanisation de FKM est de 180 °C et 160 °C pour NBR.

5.1.2 Caractérisation du tack de l'assemblage préparé dans le rhéomètre

L'assemblage obtenu par le rhéomètre a été testé par le tack afin de connaître sa force d'arrachage comme montré dans la **Figure 8**. Il s'agit donc de l'énergie nécessaire à la rupture de l'assemblage. Contrairement au test généralement expliqué en 3 étapes : compression, relaxation et traction, nos assemblages comprennent essentiellement l'étape de traction.

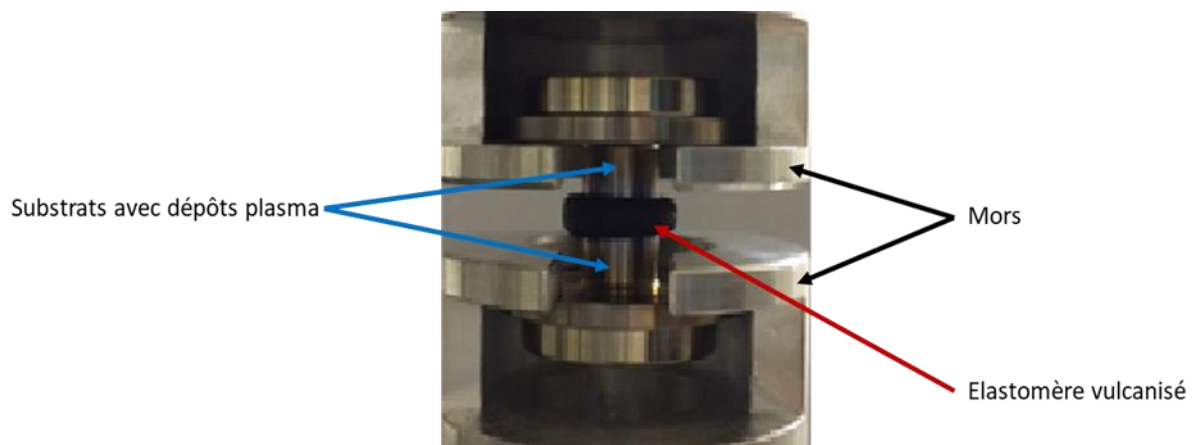


Figure 8 Image du montage du tack d'un assemblage placé entre les mors.

1. L'assemblage est mis en place dans les mors qui permettent d'accrocher le substrat du haut et bas. Puis la hauteur entre les deux substrats est réglée jusqu'à ce que le substrat du bas soit très proche du mors du sans entrer en contact.
2. Une fois que la position de l'assemblage est déterminée, la calibration du capteur est effectuée pour que la force soit égale à 0 que nous allons appeler F_0 .
3. Le mors du haut se déplace verticalement avec une vitesse de 0,1 mm/min jusqu'à la rupture de l'assemblage.

Les deux substrats métalliques sont fixés sur des mors conçus pour s'adapter à la machine de traction et la géométrie des substrats métalliques. Les essais sont réalisés sur une machine de traction (Zwick Roell Z010). Elle est équipée d'un capteur type Xforce P 500N avec

une sensibilité de 2mV/V. Les essais de tack sont effectués à une vitesse constante de 0,1 mm/min à une température non contrôlée mais comprise entre 20 – 25 °C. Le pilotage et l'acquisition sont assurés par le logiciel ZwickRoell test Xpert II. Les données brutes sont exportées dans un fichier Excel où les valeurs de force et déplacement, pour traiter les résultats de manière adéquate sur un tableur.

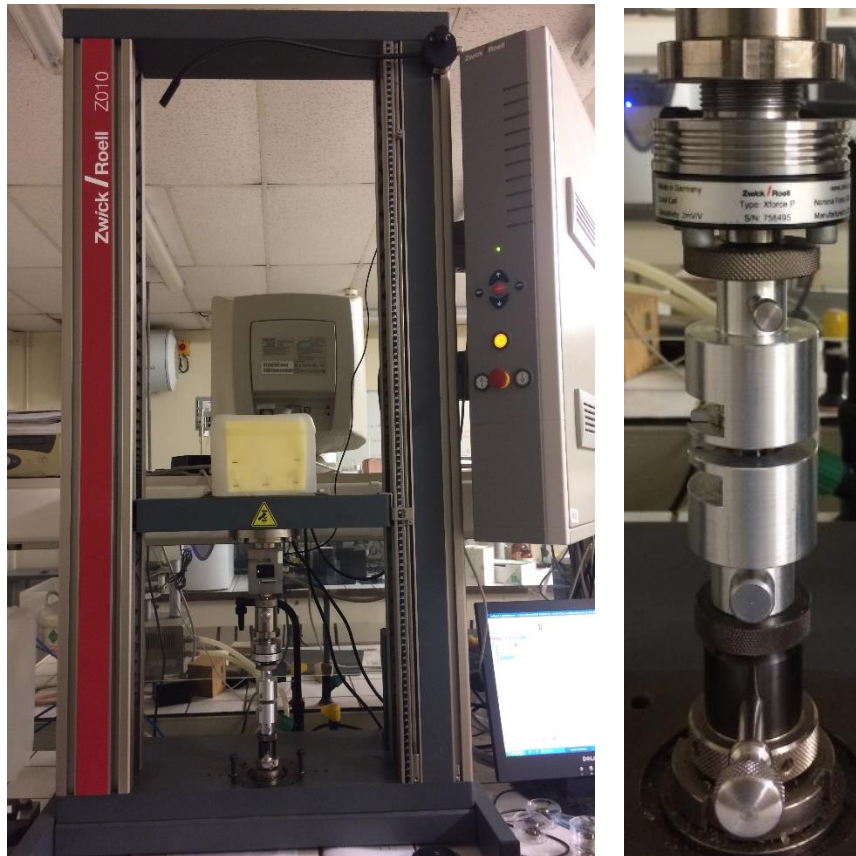


Figure 9 Système pour les essais de tack : machine de traction (gauche), les mors conçus pour le test de tack (droite)

5.1.3 Réalisation de l'assemblage laboratoire avec la presse chauffante



Figure 10 Image de la presse chauffante (gauche) et du moule en aluminium pour la réalisation d'un assemblage Alu - NBR

Les assemblages au laboratoire sont vulcanisés dans un moule calandré pour l'introduction d'un substrat avec 50 mm de largeur, 120 mm de longueur et 2,5 mm d'épaisseur totale de l'assemblage. Ce moule est chauffé par une presse chauffante à 160 °C pendant 15 min à 5 t. L'introduction de l'assemblage non vulcanisé se fait à chaud. Après 15 min de cuisson, l'assemblage est récupéré puis refroidi à l'aide de l'air comprimé dans les premières min puis laissé à l'air ambiant pendant 12 h avant d'être pelé.

5.1.4 Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé dans la presse chauffante

Le test de pelage a été réalisé sur la machine de traction (Zwick Roell Z010) précédemment citée pour la caractérisation de l'assemblage obtenu par le rhéomètre mais les mors sont différents comme montré sur la **Figure 11**.



Figure 11 Système pour les essais de pelage à 180 ° réalisé au laboratoire

La surface métallique où l'amorce téflon est collée et fixée sur le mors du bas. Puis le l'élastomère avec le tissu collé est fixé par le mors de dessus afin d'avoir un montage à 180 °. Le capteur utilisé pour cette mesure est de 10 kN. La vitesse de déplacement a été fixée à 50 mm/min à une température non contrôlée mais comprise entre 20 – 25 °C. Le pilotage et l'acquisition sont assurés par le logiciel ZwickRoell test Xpert II. Les données brutes sont exportées dans un fichier Excel où les valeurs de force et déplacement sont traitées.

5.2 Procédures industrielles

5.2.1 Réalisation de l'assemblage dans la société Safran

Le dépôt plasma a été réalisé sur les surfaces d'aluminium après polissage ou grenailage fournis par la société Safran. Le collage de l'élastomère est réalisé tout de suite après le dépôt plasma. Pour ce faire, un papier imbibé du solvant d'avivage (Méthyl Ether Cétone) a été appliqué 2 fois sur la face de l'élastomère à poser sur la surface métallique. Cette opération est renouvelée mais sur la face de l'élastomère qui sera au contact du tissu anti-crash de 50 mm de largeur, 280 mm de longueur et 1,5 mm d'épaisseur. Ce tissu est utilisé

pour les réservoirs de carburant souple. Le solvant d'avivage n'est jamais en contact avec le dépôt plasma.

Après collage de l'élastomère et le tissu, l'assemblage est placé sous vide dans un sachet pour expédition (délais de réception d'environ 1 semaine) et vulcanisation en entreprise. L'assemblage est refroidi à l'air ambiant avant d'être pelé.

5.2.2 Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé chez Safran

Après vulcanisation, l'assemblage vulcanisé par la société Safran est mis dans deux environnements différents. Dans le premier cas, l'assemblage est refroidi à l'air ambiant alors que le second consiste avant le pelage à immerger l'assemblage dans un milieu liquide organique.

5.2.2.1 Caractérisation du pelage après refroidissement à l'air (test dit en l'état)

Le test de pelage en l'état est réalisé à 180° à l'aide d'un dynamomètre avec une cellule de 500 N. La vitesse de déplacement est fixée à 50 mm/min.



Figure 12 Système pour les essais de pelage chez Safran

Après le pelage, les datas brutes sont reportées sur un fichier Excel force en fonction du déplacement.

5.2.2.2 Caractérisation du pelage après immersion dans le carburant

Après vulcanisation, l'assemblage est immergé dans une solution d'isooctane et de toluène (proportion en volume 70/30), représentative de la composition du carburant, à 57 °C pendant 72 h. Après immersion, les assemblages ne sont pas complètement séchés. La vitesse de l'analyse est à 50 mm/min à 180 ° à l'aide d'un dynamomètre présenté dans la **Figure 12**.

5.2.3 Réalisation de l'assemblage dans la société EFJM

Après dépôt plasma, les substrats métalliques (face traitée contre face traitée) et polymère (protégé par du papier aluminium) sont mis sous vide dans une pochette hermétique et envoyés au partenaire industriel pour le moulage. En moyenne, il y a un délai d'expédition d'environ 7 jours. La vulcanisation est faite à 180 °C pendant 10 min à 50 bars.

5.2.4 Caractérisation du pelage de l'assemblage préparé chez EFJM

La caractérisation des assemblages inox – FKM est assurée par les mesures de pelage à 90 °. L'appareil permettant mesurer la force de pelage est muni d'une cellule de 1 kN. La vitesse de déplacement est fixée à 50 mm/min. Les tests sont réalisés dans une salle où la température est contrôlée à 23 ± 2 °C. Après pelage, les datas brutes sont reportées sur un fichier Excel force en fonction du déplacement.

6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir les détails sur les appareils utilisés dans le cadre de ce sujet. Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques, chimiques et mécaniques des matériaux employés ainsi que les différents appareils utilisés pour la caractérisation des dépôts plasma, le suivi de vulcanisation par rhéologie et jusqu'à la caractérisation de l'assemblage par plusieurs techniques. Nous pouvons maintenant entrer dans la discussion des résultats obtenus.

Chapitre III

Characterization of functionalized coatings prepared from
pulsed plasma polymerization

Chapitre III : Characterization of functionalized coatings prepared from pulsed plasma polymerization

1	Introduction	84
2	Materials and methods	87
2.1	Plasma deposition and materials	87
2.2	Surface characterization	88
3	Results and discussion	89
3.1	Plasma polymerization with the chemical functionality retention	89
3.2	Wetting of plasma coating and comparison with different model elastomers	103
3.3	Plasma polymerization kinetics for enhancing film thickness.....	105
4	Conclusion	108
5	Reference	109

Characterization of functionalized coatings prepared from pulsed plasma polymerization

Marisol Ji¹⁾, Andrea Jagodar²⁾, Eva Kovacevic²⁾, Lazhar Benyahia¹⁾, Fabienne Poncin-Epaillard^{1*)}

1) Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Le Mans Université – CNRS n°6283, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France

2) Gremi, CNRS, Université d'Orléans, 14 rue d'Issoudun, 45067 Orléans, France

*) Corresponding author, Fabienne.poncin-epaillard@univ-lemans.fr

Keywords: plasma polymerization, acetylene, acrylic acid, maleic anhydride, FTIR, XPS and NEXAFS spectroscopies.

Abstract:

Material assembly based on elastomer part and metallic substrate has been widely used in many industrial sectors. However, the adhesion between the two materials requests specific processes and adhesives. Plasma technology is an interesting way to prepare the assembly since the plasma polymer layers used for the adhesive joint can bear different reactive chemical functions toward the elastomer. Three different plasma coatings are synthesized from acetylene, acrylic acid, and maleic anhydride plasma because of their respective chemical functions able to open the carbon-carbon double bond of the elastomer (rubber, fluoroelastomer). For such a purpose, fine-tuning of plasma parameters was essential to preserve the precursor chemistry and to avoid any degradation. Pulsed plasma discharge was selected, plasma parameters defined thanks to the design of experiment. The different plasma polymers were characterized by FTIR, XPS and NEXAFS spectroscopies and surface energy measurement.

1. Introduction

The bonding of an elastomer to metallic substrates has been a process widely used since the beginning of the 20th century in many industrial sectors (automotive, aeronautics, aerospace, sports and leisure, etc.). Such a bonding is often finalized during the vulcanization of the elastomer at

specific temperature and pressure. Currently, the adhesion of complex geometric assemblies is carried out by manual and repetitive application processes of one or more adhesive layers so-called primary, secondary layers which are organic or water-based liquid phases containing highly toxic products [1]. Therefore, the reliability of good mechanical strength is difficult to ensure due to an inhomogeneous adhesive bond which, moreover, is obtained under not so eco-friendly conditions. The adhesion between two materials is based on different types of mechanisms. Two of them, besides the wettability criterion, are prevalent during the vulcanization bonding, i.e. the chemical and the interpenetration (interdiffusion) mechanisms. The former deals with the reactivity of different chemical groups reacting together and forming new covalent bonds between the substrate and the elastomer while the latter highlights the polymeric chain mobility and reptation inducing an interphase layer with an intermediary composition.

Layers issued from the plasma polymerization of various organic precursors [2-5] could be an alternative solution to the toxic liquid phases. Indeed, varying the plasma chemistry and physics by tuning the different operating parameters allows to vary and to control the plasma deposit composition and thickness. On one side, since most of the elastomers are polydiene, pulsed plasma deposits (pp) bearing the precursor functions, either carbon-carbon double bonds, acid or anhydride functions are in favor of the chemical adhesion thanks to the creation of the corresponding links. On the other side, increasing the thickness of linear plasma polymers, with longer duration and pulsed wave, respectively, should enhance the interpenetration of both polymers. Acetylene (Ac), acrylic acid (AA) and maleic anhydride (MA) are representative of the functional groups that should be incorporated in the plasma adhesive bond.

A large part of the literature on thin film processes is dealing with the preparation of hydrocarbon polymers and hydrogenated amorphous carbon combining several attractive properties such as high hardness, low friction coefficient, chemical inertness, dielectric strength and biocompatibility... The plasma phase is commonly composed of various saturated or unsaturated hydrocarbons. In order to obtain a cross-linked network, sources with ion energy above 50 eV were developed. Only few papers describe the plasma processes in milder conditions such as the pulse discharge [6-11]. The proposed mechanism of pp-Ac growth in pulsed plasma is related to the addition polymerization occurring exclusively during the off-period [12,13]. Nevertheless, asymmetric bipolar pulsed discharges operating between 50 and 350 kHz appear to be an effective route for the DLC-like layer whose hydrogen content and sp³/sp² bonding ratio depend on the

precursor structure and the discharge power. At low discharge power, a sp³-rich plasma polymer with high hydrogen content is layered while at high energy level, sp²-rich hard carbon coating is formed with a low hydrogen concentration (less than 20 %) [10]. This issue allows to reduce the film internal stress due to a decrease of the substrate heating by ion bombardment and more important adatoms relaxation leading to the creation of a hard/soft multilayer [11].

Pulsed discharges have been also studied with other organic precursors for further increase of their structure retention. Another consequence of that process is also to reduce surface temperature during the deposition and the film ageing thanks to a lower density of trapped radicals. Indeed, carboxyl retention of acrylic acid is increasing with extinction time (t_{off}) and decreasing with time averaged power; this was related to radical chemistry in the plasma [14-18]. Voronin *et al.* [18] noticed, thanks to the coupled mass spectrometry, that the monomer retention reached its maximum value of 66% for t_{off} exceeding 5 ms while the deposition rate depends more strongly on the rate of gas flow. This retention behavior is explained by the surface grafting and the chain growth which are primarily occurring during the duty off phase [16]. This is associated with a cold but still relatively dense plasma compared to that one during the ignition phase, with very low ion energy and flux [17-19].

The maleic anhydride is of particular interest for the preparation of thin films because of the double bond and the reactive anhydride group. Compared to poly(acrylic acid), polymeric surfaces bearing anhydride groups are widely studied for improving interfacial bonding [20]. However, the anhydride group is easily degraded and the deposit may contain mostly dissociation products rather than the desired function. Therefore, the development of pulsed plasma polymerization allows to control the chemical composition of thin film. As shown with acrylic acid, the lower the discharge power is, the greater the concentration of anhydride group is [20-24]. Under pulsed plasma conditions, maleic anhydride plasma polymerization is initiated by radical scission of C-C double bond which led to a chemical retention marked when decreasing the duty cycle. During the ignition period, the precursor degradation under ion or electron impact is also accompanied by cross-linking [22,24].

These precursors - Ac, AA and MA - were pulsed plasma polymerized for different operating plasma parameters in order to prepare different layers bearing the highest density of surface functions and with variable thickness. Their respective chemical composition is characterized by FTIR, XPS and NEXAFS spectroscopies.

2. Materials and methods

2.1 Plasma deposition and materials

The organic precursors used without any further purification are: gaseous acetylene (AirLiquid) and liquid acrylic acid (Sigma-Aldrich) which is filled in a quartz tube connected to the chamber and vaporized thanks to the low pressure. The used solid maleic anhydride (Sigma-Aldrich) is filled in the quartz tube heating at 52 °C and vaporized in gas line heated at 75 C°. The chosen elastomers are poly(acrylonitrile butadiene) rubber (NBR), fluoroelastomer (FKM) respectively provided respectively by Safran and EFJM societies.

Plasma polymerization was performed in a capacitive radio-frequency (RF, 13.56 MHz) plasma reactor. The low pressure is maintained using to a turbomolecular pump (Alcatel ATP-80) coupled with a primary rotary pump. Typical residual pressures are maintained between 10^{-5} and 10^{-4} mbar, while the working pressure is kept around 10^{-2} mbar and measure by a wide range capacitive-penning pressure gauge (Alcatel ACC 1009). The glow discharge is injected between two parallel electrodes separated by a fixed distance of 12 cm, and powered with a Caesar RF generator (Advanced Energy), with powers ranging from 5 to 100 W. Reflected power was kept minimum using to a RF Navio matchbox (Advanced Energy). Plasma discharges were performed in the pulse wave (t_{off} from 18 to 184 μ s, t_{on} maintained at 17 μ s, $d.c$ from 8 to 50 and f from 5 kHz to 30 kHz). Plasma discharges were created in the different atmospheres: acetylene whose flow rates (Q) varies from 10 to 40 sccm, and vapors of pure AA or MA. For the two latter, as their flow rates are not controlled, their content in the chamber was fixed with a constant working pressure of $1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

A design of experiment (DoE) was used to evaluate the effects of the different factors according to a complete 2-level factorial design plan in order to preserve the precursor chemical functions. The high and low levels of the selected factors (time t_{off} , discharge power P , gas flow Q and overall duration t) are listed in Table S1 in supporting information. The responses to the DoE are ratio of the area of FTIR vibration bands C=C/ aliphatic C-H (CC/CH) and C=O/C-H (CO/CH). These are used to calculate the effects of the factors and their interactions 2 by 2. We will neglect the 3rd order interactions because they are unlikely.

2.2 Surface characterization

FTIR spectroscopy

Chemical composition of the plasma polymers (pp-Ac, pp-AA and pp-MA) deposited on transparent KBr pellets was extracted from Bruker Vertex 70 v spectrometer with 2 cm^{-1} resolution in the range $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, 40 scans were recorded under vacuum. The FTIR spectra were done 10 min after the sample deposition. Spectral data were treated with Opus software for baseline correction and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ subtraction.

XPS spectroscopy

The plasma coating on Si/SiO₂ wafers were analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) instrument (Kratos Axis Nova, the UK, Institut des Matériaux de Nantes, France) with the monochromatic Al K α beam at the electron emission angle of 90° relative to the sample surface. The pass energies for survey spectra were 80 eV (increment = 0.5 eV) and 20 eV (increment = 0.1 eV) for high resolution. The charging effect was corrected and the background subtraction was performed. The full width at half-maximum for the Gaussian peaks was maintained as a constant value for all components around 1.4 eV depending on the layer type. The resolution fitting accuracy was 5%.

NEXAFS spectroscopy

The surface chemical bonding of plasma deposits on Si/SiO₂ wafers has been analyzed by means of XPS and Near Edge X-ray fine structure analysis-spectroscopy (NEXAFS) performed at the Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB), the electron storage ring BESSYII, at the HE-SGM beamline. NEXAFS measurements are obtained at the so-called magical angle of 55° (angle between linearly polarized incident light beam and the surface) [25]. Spectra were acquired at the C and O K-edges, in the total and partial energy electron yield (TEY and PEY) mode. The raw spectra were normalized to the incident photon flux and corrected for the beam line

transmission by division through a spectrum which was obtained with a sputtered Au sample [26-28]. The monochromator energy scale was calibrated using the carbon K-edge π^* transition of graphite, located at 285.4 eV. Spectra were normalized in units of the absorption edge plateau, considering the intensity value at energy around 330 eV for C K-edge and 560 eV for O K-edge [29].

Wettability and surface free energy

The wettability of the plasma layers on silica substrate and elastomers surfaces was tested by means of a goniometer with 3 μ l high purity water drops (MilliQWater System, resistivity 18 $M\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) and diiodomethane drops (Sigma-Aldrich France, $\geq 99\%$). Five measurements were run on both sides of the drop at different surface locations.

Layer thickness measurement

The thickness measurement of the different layers deposited on Si/SiO₂ wafer was performed by to the AFM machine (Bruker Innova). Before the deposition, the substrate was partially masked. After the plasma process, the mask was removed and the level difference corresponds to the thickness of the deposit. $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ areas were scanned in tapping mode at ambient air. The film thicknesses were determined using Gwyddion software.

3. Results and discussion

3.1 Plasma polymerization with the chemical functionality retention

The study of the Ac, AA and MA plasma-polymerization is here focused on the preparation of highly functionalized deposit able to enhance the chemical adhesion of elastomer. This means determining the influence of different plasma parameters on the appearance of only double C-C, and the retention of acrylic acid and anhydride functions. The pulsed plasma approach offers the possibility of controlling the surface function density by limiting the electron, ion bombardments and the precursor fragmentation [30-36].

Design of experiment for the determination of operating parameters

The pulsed plasma polymerization was characterized using to the DoE [33,37-39] with selected parameters as the discharge power during the pulse (P), the gas flow (Q), the time (t_{off}) while t_{on} is remaining constant with the lowest value (17 μ s) and the overall duration (t). The interpretation and conclusions are drawn on the function preservation analyzed as the ratio of the area of FTIR vibration bands C=C/ aliphatic C-H (CC/CH) and C=O/C-H (CO/CH) (Table 1).

Table 1: wavenumber area of the different FTIR vibration bands

	C=C band	C-H band	C=O band
Ac	1576 - 1695 cm^{-1}	1320 - 1489 cm^{-1}	1626 - 1770- cm^{-1}
AA	1507 - 1741 cm^{-1}	1316 - 1490 cm^{-1}	1635 - 1813 cm^{-1}
MA	1564 - 1715 cm^{-1}	1326 - 1493 cm^{-1}	1626 - 1824 cm^{-1}

Their respective FTIR spectra are fully described later. The DoE with MA precursor was not realized because the P variation domain allowing a stable plasma phase was too weak.

Table 2: Effect (diagonal terms) and interaction (extra-diagonal terms) values calculated from the DoE with different factors for pp-Ac (CC/CH response).

Factor	t_{off} (μ s)	P (W)	Q (sccm)	t (min)
t_{off} (μ s)	0.06	0.08	0.2	0.01
P (W)		0.06	-0.03	-0.07
Q (sccm)			-0.06	-0.20
t (min)				-0.21

The results of pp-Ac given in Table 2 show that the effect of overall duration has a strong and negative impact on CC/CH . Longer the plasma deposition takes place, lower the double bond appearance is. The other effects are negligible. The interaction of overall duration and C_2H_2 flow is also negative while that one between extinction duration and flow enhances the CC/CH . The interpretation of interactions with the gas flow is complicated, probably due to the complex interdependence of the two plasma parameters: pressure and flow that control the number of precursor molecules per minute in the plasma chamber. Nevertheless, the positive effect of the interaction flow and off-time on the double bond concentration in pp-Ac could be explained by the energy deficient regime described by Yasuda [2]. In this regime, the plasma phase is more and

more rich in precursor molecules compared to the electron density leading to less fragmentation. The former interaction (t and Q) could be linked to a surface chemistry of growing pp-Ac dependence on overall duration further confirmed. The DoE indicates that at least, high C_2H_2 flow and low overall duration must be applied.

Table 3: Effect (diagonal terms) and interaction (extra-diagonal terms) values calculated from the DoE with different factors for pp-AA.

Factor	CC/CH response			CO/CH response		
	t_{off} (μ s)	P (W)	t (min)	t_{off} (μ s)	P (W)	t (min)
t_{off} (μ s)	0,36	-0,19	-0,06	-0,48	-0,15	-0,19
P (W)		-0,19	0,02		0,42	0,21
t (min)			-0,25			0,86

In case of pp-AA (Table 3), the effects of each factor on CC/CH and CO/CH are equally significant but opposite. Increasing t_{off} leads to an increase of CC/CH in pp-AA due to less energetic species, but a decrease of its CO/CH ratio explained by the action of long life-time radicals, UV and VUV radiation on weaker bonds (carbonyl bond energy = 7.7 eV against 10 eV for triple carbon-carbon bond). These species and photons are able to react with the chromophore carbonyl group as noticed by Yasuda *et al.* [2,40]. The rise of the discharge power decreases the CC/CH ratio but CO/CC ratio rises up. This behavior is significant of a more pronounced fragmentation under high electronic impact. Moreover, increasing the input energy gives evidence of surface radical appearance and possible post-oxidation. Short overall duration is in favor of CC/CH in pp-AA while its CO/CH rises up for long duration. This fact leads to the same conclusion as previously: if the growing pp-AA is exposed to high energy level or long duration, the created radicals are oxidized after the plasma deposition. The study of interactions for pp-AA shows the importance of the discharge power and the off, overall times. Increasing t_{off} and P decreases both ratio but increasing t and P only rises up CO/CH. This should be interpreted as a possible post-oxidation. The main conclusion of this specific DoE is based on which the surface chemistry is requested: surface rich in C=C or in C=O functions. We chose to focus the study on CC/CH ratio with long t_{off} , short t and weak discharge power because the possible post-oxidation may interfere on the FTIR data.

So finally, from this DoE, one may propose as optimal operating parameters as following (Table 4):

pp-Ac	$P = 50\text{W}$, $Q = 40\text{ sccm}$, $t_{\text{off}} = 184\ \mu\text{s}$ (frequency = 5 kHz, duty cycle = 8 %), $t = 1\text{ min}$	CC/CH = 2.78
pp-AA	$P = 10\text{W}$, $t_{\text{off}} = 184\ \mu\text{s}$ (frequency = 5 kHz, duty cycle = 8 %, pressure = 0.01 mbar), $t = 5\text{ min}$	CC/CH = 2.20, CO/CH = 1.17
pp-MA	$P = 10\text{W}$, $t_{\text{off}} = 184\ \mu\text{s}$ (frequency = 5 kHz, duty cycle = 8 %, pressure = 0.01 mbar), $t = 20\text{ min}$.	CC/CH = 0.57, CO/CH = 0.99

Since the variation domain of the different plasma parameters is too narrow for running the DoE, these conditions are further applied for the MA polymerization with a longer overall duration as further explained. Just note that Siffer F. *et al.* [39] applying the same type of factorial design but for another plasma chamber showed results in a good agreement. The highest maleic anhydride group retention is also obtained under optimal pulsed plasma conditions rather than under continuous discharge. Such a behavior was explained by the lower ion proportion in the plasma phase, the lower polymerization rate but with less degradation of the growing film [41].

Compared to the respective ratio for each polar monomer (CC/CH = 2.24 and CO/CH = 2.92 for AA and CC/CH = 2.55 and CO/CH = 3.14 for MA); it appears that AA precursor is less fragmented with 98% of preserved C=C against only 22 % for MA. But in both cases, the polar function is degraded since only 40% carboxylic acid are preserved and 31% for the anhydride.

Chemical characterization of plasma polymers prepared in the optimal operating parameters

Different types of chemical characterization were performed: FTIR spectroscopy in transmission mode, surface analysis methods like XPS and NEXAFS completed with the wettability measurement. Table 5 and Fig.1 are summarizing all the FTIR data.

Table 5: Assignment of FTIR vibration bands of pp-Ac, pp-AA, pp-MA.

Wavenumber (cm ⁻¹)	pp-Ac	pp-AA	pp-MA
3442	ν O-H of H ₂ O	ν O-H of H ₂ O	ν O-H of H ₂ O
2965	ν (asym) CH ₃	ν (asym) CH ₃	ν (asym) CH ₃
2925	ν (asym) CH ₂	ν (asym) CH ₂	ν (asym) CH ₂
2856	ν (sym) CH ₂	ν (sym) CH ₂	ν (sym) CH ₂
1855	-	-	ν (asym) C=O
1782	-	-	ν (sym) C=O
1720	ν C=O	ν C=O	-
1645	ν C=C	-	-
1629	-	ν C=C	ν C=C

1463	δ CH ₂	δ CH ₂	δ CH ₂
1387	δ (sym) CH ₃	δ (sym) CH ₃	δ (sym) CH ₃
1247, 1178	-	ν C-O acid	-
1084	ν C-C	ν C-C	ν C-C
1008	-	δ C-O	-
659	δ C-H of C=C	-	-

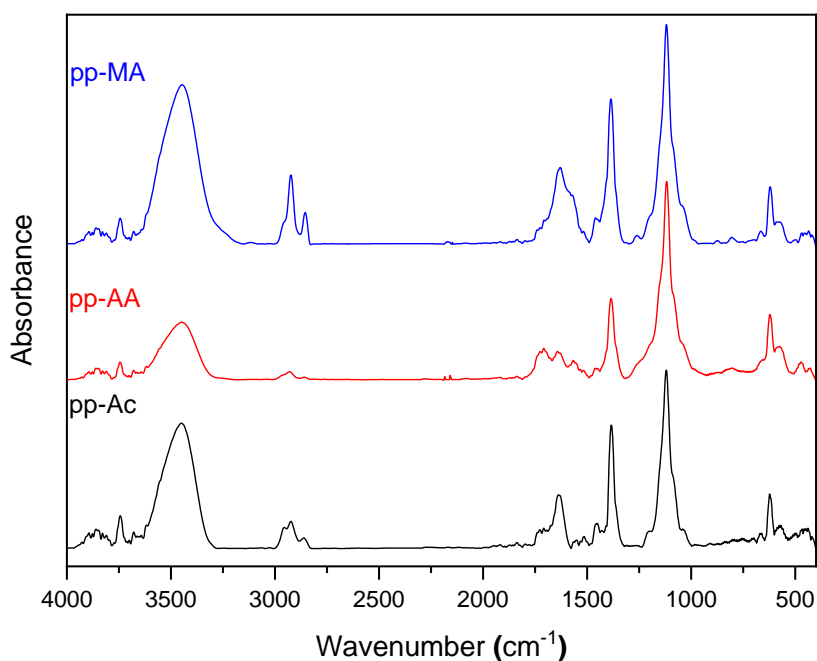


Fig.1: FTIR spectra of pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters.

All the spectra present the vibration bands of CH_x or C-C bonds (Fig.1 and Table 5). As already described before, the signature of specific functional group of the precursor is noticed (C-C double bond and carbonyl). Pp-Ac is oxidized since C-O, C=O or C-OH are assigned, such oxidation corresponds to the dangling radicals formed during the plasma polymerization that age after the treatment [42,43]. However, with pp-Ac, this post-oxidation is less pronounced than observed in [42] mostly due to the fact that the storage duration after the deposition and before the FTIR analysis is shorter, few minutes versus two hours. Moreover, such oxidation may also be assigned to oxygen / water desorption from the chamber walls or to acetone plasma fragmentation. Indeed, this molecule is added in the acetylene bottle for safe storage and was interfering in some surface modifications [44]. The pp-AA spectrum shows all the characteristic bands of AA respectively at 1720, 1670 and 1380 - 1490 cm⁻¹ (Fig.1 and Table 5) and confirm the results obtained by Spanos *et al.* [45]. The FTIR signature of pp-MA presents one additional and low

intensity vibration band at 1855 cm^{-1} assigned to asymmetric stretching of C=O [22,23]. Moreover, the CH_x vibration bands are detected, suggesting some MA fragmentations, steeper as reported in [22] but here, the off-time is shorter.

The broad XPS spectra of pp-Ac, pp-AA and pp-MA prepared in optimal conditions are shown in Fig. S1 and their elemental composition given in Table 6.

Table 6: Elemental composition (XPS, %) of pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters.
* theoretical values of corresponding polymers.

	C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p	O/C
p-Ac*	100.0	-	-	-	-
pp-Ac	80 ± 4	12 ± 1	2.0 ± 0.1	6.0 ± 0.3	0.15
p-AA*	60.0	40.0	-	-	0.75
pp-AA	59 ± 3	27 ± 1	1.0 ± 0.1	13 ± 1	0.46
p-MA*	57.1	42.9	-	-	0.75
pp-MA	58 ± 3	33 ± 2	1.0 ± 0.1	8.0 ± 0.4	0.57

The spectra (Fig. S1 and Table 6) of all samples show Si 2p peak in proportions dependent on the polymer nature. This must be interpreted as the signature of the Si-SiO₂ wafer substrate. Indeed, the X-ray penetration in Si/SiO₂ is higher in this relative order of the thickness: pp-Ac < pp-MA < pp-AA. Since the overall duration is longer for MA than AA and Ac, the pp-MA deposit rate is more important, this will be confirmed later by the thickness measurement. Pp-Ac appears to be rich in C and the observed atomic oxygen around 12 % confirms the FTIR analysis and it is assigned to a post-oxidation. However, this amount is lower than as described in the literature around 17% and it was shown that the oxidation level was dependent on the plasma purity and the storage duration before XPS analysis [46,47]. Nitrogen atoms in a low concentration (2 %) are also detected, probably assigned to N₂ traces in the plasma phase. The two other plasma polymers present almost the same amount of carbon but pp-MA bears more oxygen atoms (33 % against 27 %). Therefore, its O/C is higher justified by different amounts of Si atoms in both films assigned to the Si/SiO₂ substrate. For almost similar plasma conditions, this O/C ratio of pp-MA is higher than the value (0.39) presented in [39] while, with pp-AA, it has the same value as reported in [48].

The C 1s high resolution spectra of the different deposits allow to clearly identify the polymer functionality (Fig. 2, Table 7).

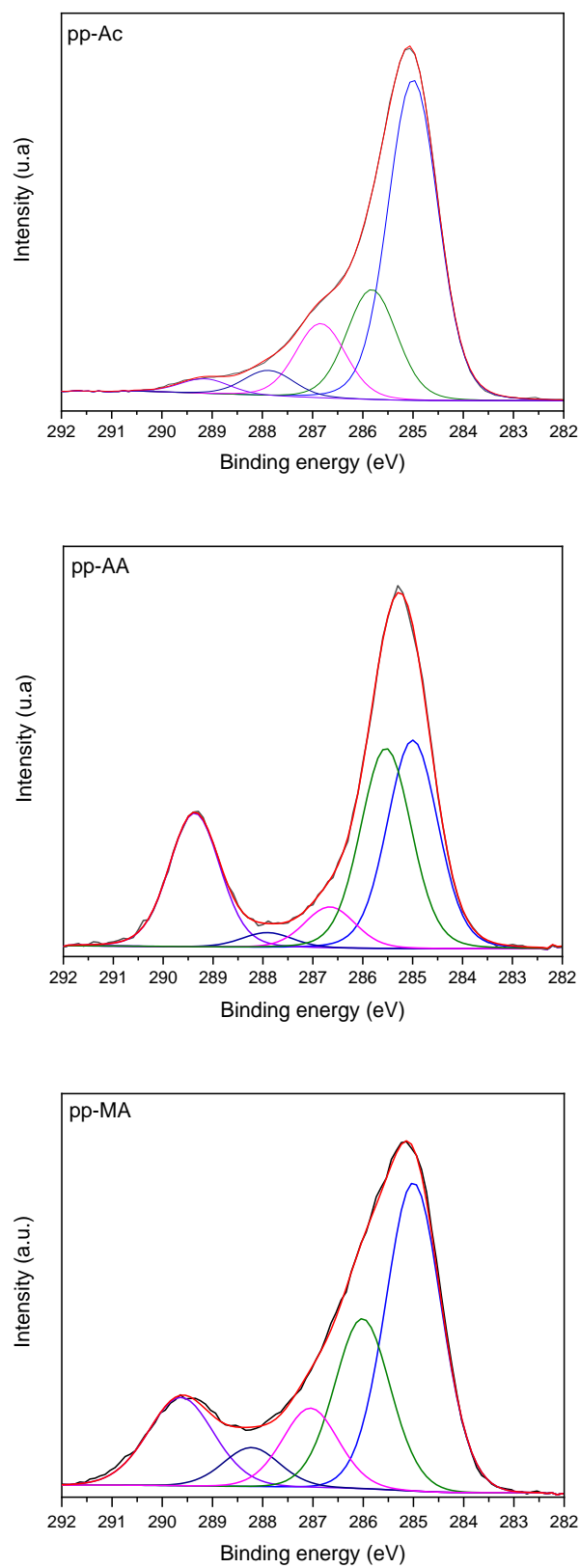


Fig. 2: C 1s high resolution spectra of pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters

Table 7: Assignment and proportion (%) of the different sub-structures in pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters.

Binding energy (eV)	$\underline{\text{C}}=\text{C}, \underline{\text{C}}-\text{C}/\underline{\text{C}}-\text{H}$	$\underline{\text{C}}-\text{COOR},$ $\underline{\text{C}}-\text{N},$ $\underline{\text{C}}-\text{OH}$	$\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\underline{\text{C}}\text{OOR}$
	285.0	285.8	286.8	287.9	289.1
pp-Ac	63.1	20.6	10.1	4.0	2.2
pp-AA	34.8	33.4	6.9	2.5	22.4
pp- MA	44.0	24.3	11.3	5.6	14.8

First of all, the three spectra present the same sub-structures but in different proportions (Fig. 2, Table7). The most important one at 285.0 eV is assigned to C-C/C-H and probably C=C which normally appears at a close value (284.7 eV) [49]. The substructure at 285.8 eV is assigned to $\underline{\text{C}}-\text{COOR}$, $\underline{\text{C}}-\text{N}$, $\underline{\text{C}}-\text{OH}$ while peaks at 286.8, 287.9 and 289.1 eV are respectively attributed to $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$, $\underline{\text{C}}=\text{O}$ and $\underline{\text{C}}\text{OOR}$. For pp-Ac, sp² and sp³ carbons appear under the same peak in a low proportion. Furthermore, in both cases, carbon oxygen bonds are assigned around 20 - 30 % due to post-oxidation. The retention of the chemical function of plasma poly(acrylic acid) is confirmed with a high proportion (22 %) but other sub-structures (hydroxyl, ketone, aldehyde) in smaller proportions are noticed. As described Palumbo *et al* [50], smooth plasma conditions; i.e. low discharge power, induce the appearance of few new oxidized groups like C-O and preserve the initial precursor structure (carboxylic function). In a same manner, pp-MA present few new functions like C-OH at 286.8 eV (≈ 11 %) but with this specific polymer and analysis, it is rather difficult to distinguish acid/ester and anhydride groups. However, from the literature, same conclusion can be drawn than with pp-AA: lower discharge power or long t_{off} enhance the function retention [23,24,39].

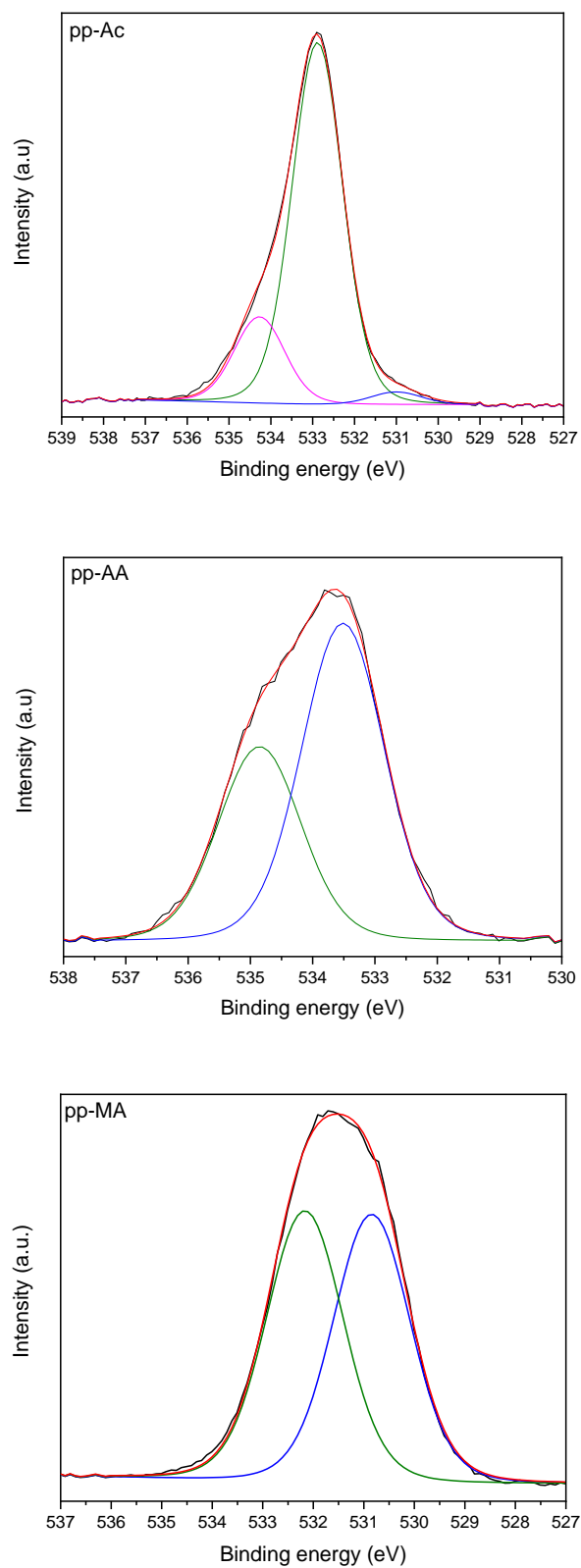


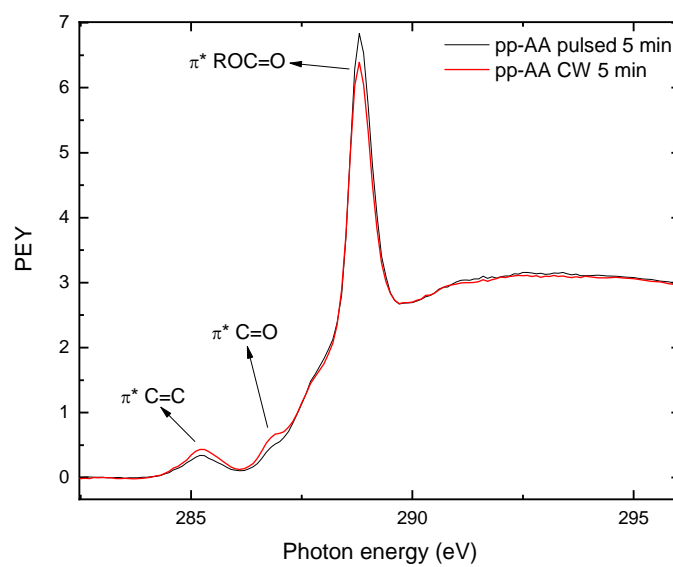
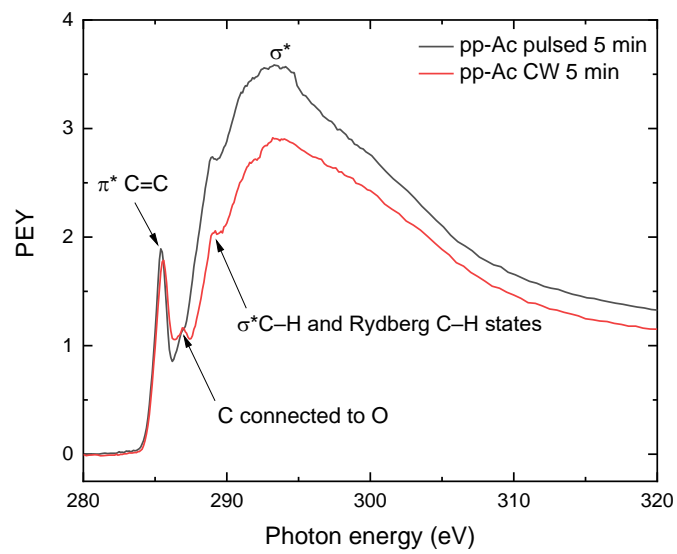
Fig. 3: O 1s high resolution spectra of pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters

Table 8: Assignment and proportion (%) of the different sub-structures in pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters

	<u>O=C</u>	<u>O-C=O</u>	<u>HQ-C,</u>	<u>C-O-C</u>
Binding energy (eV)	531.0	532.2	532.9-533.3	534.2
pp-Ac	2.5	-	78.7	18.8
pp-AA	-	62.1	37.9	-
pp-MA	49.8	50.2	-	-

O 1s high resolution peak of pp-Ac (Fig. 3, Table 8) shows substructures due to the polymer ageing that are mostly assigned to hydroxyl at 532.9 eV and ether at 534.2 eV, carbonyl at 531.0 eV. For pp-AA, the preponderant component is the carboxylic acid group with two substructures at 532.2 eV and its attached hydroxyl at 533.3 eV. Their proportions are not equivalent probably explained by the creation of carbonate/anhydride or branched functions. In the case of pp-MA, the O 1s peak is only composed of two components in a same proportion as already described in [23,51].

Compared to FTIR spectroscopy, the XPS analysis confirmed the COOH and anhydride retention but did not give any details on the respective proportion of sp² and sp³ carbons. Therefore, the surface sensitive NEXAFS (10 nm for total electron yield-TEY, few nanometers for partial electron-PEY) was performed.



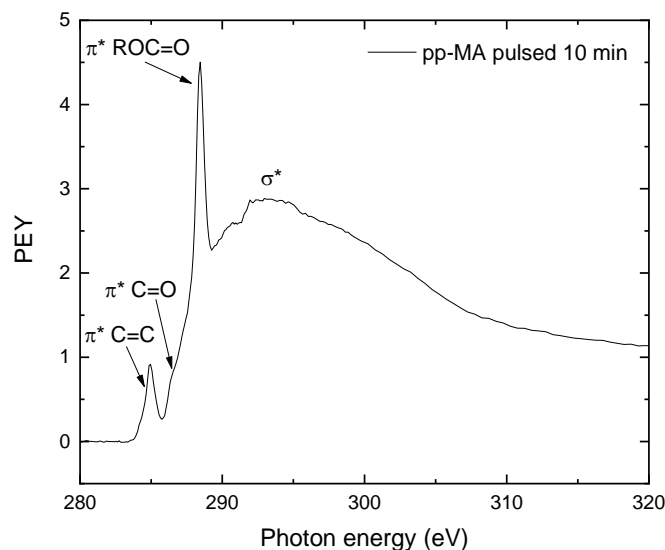
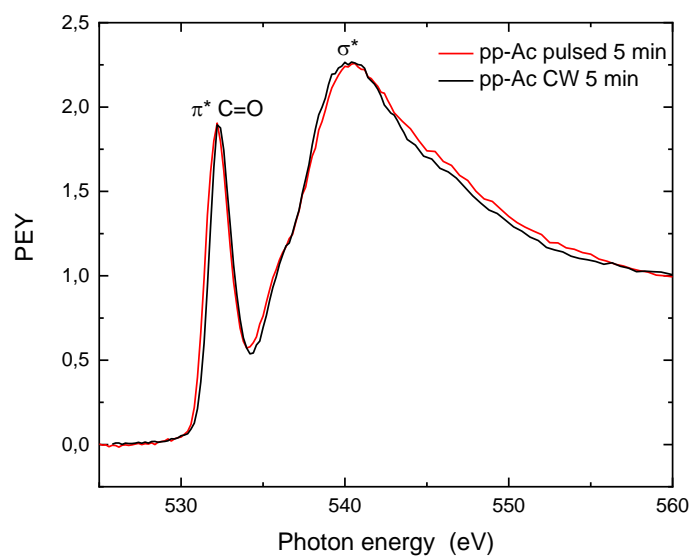
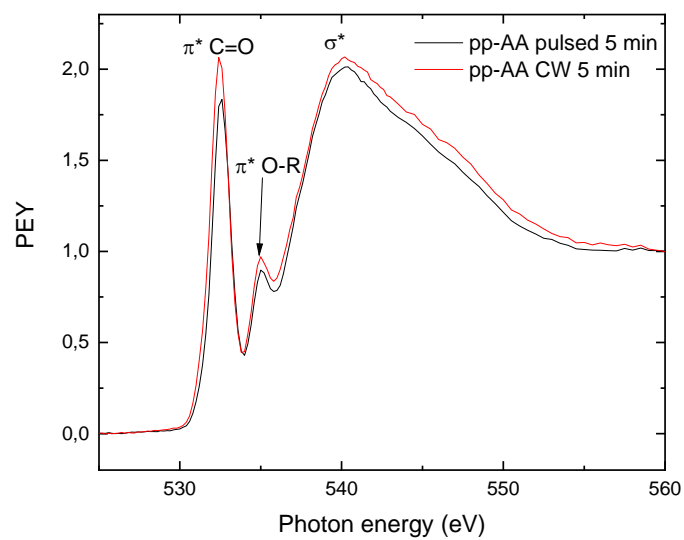


Fig. 4: Carbon NEXAFS spectra of pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in different operating parameters. Black line: in pulsed optimized plasma except pp-MA with a shorter duration; red line: in continuous discharge, $P = 50$ W (pp-Ac), $P = 10$ W (pp-AA and pp-MA).

In the carbon NEXAFS spectrum of pp-Ac prepared in both modes (Fig. 4), the continuous wave plasma polymer is shown as a reference for crosslinked polymers. Unsaturated carbon-carbon bond are identified through the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ resonance at 284.9 eV [42,52] leading to the conclusion that the XPS substructure at 285 eV is composed of sp^2 and sp^3 carbons (Fig.2, Table 7) as shown with FTIR analysis. The small shoulder at 286.6 eV is assigned to π^* resonance of C=O due to post-oxidation. The nearby shoulder at 289.3 eV is assigned to σ^* resonance of C-C and the broad peak between 294 and 310 eV corresponds to C-H σ^* resonance. However, for pp-Ac prepared in continuous discharge, the shoulder peak assigned to the post-oxidation is more pronounced meaning higher precursor fragmentation, radical creation and ultimately the post-oxidation occurred. The other peaks of C-C and C-H σ^* resonances are impacted with a peak broadening and lower base-line (-0.5) [42,52]. NEXAFS C K-edge spectra of pp-AA (Fig. 4) show a small peak on 284.9 eV corresponding to π^* C=C resonance, small shoulder at 286.58 eV assigned to π^* C=O resonance, sharp peak 288.5 eV attributed to π^* ROC=O transition for a carboxylate. The peak at 290.8 eV is assigned to σ^* C-C transition and broad peak in the range 294-300 eV which includes σ^* resonances associated to the carboxylate species [53]. We can observe a slight difference between pulsed and continuous wave deposition. Sharp peak at 288.3

eV is increasing for continuous wave. The peak at 284.8 eV which corresponds to π^* C=C resonances is smaller for pulsed wave and higher for continuous one which means that acrylic acid is decomposed or crosslinking during pulsed wave deposition. Small shoulder at 286.4 eV appears only for CW. There is no big change in the case of σ^* transition [54].

NEXAFS C K-edge spectra of pp-MA (Fig. 4) is close to that of pp-AA but with much higher π^* C=C peak and pronounced σ^* region. Its NEXAFS signature is similar to the spectrum of adsorbed precursor as described in [55,56] even if the peaks are broader probably because of its polymeric nature.



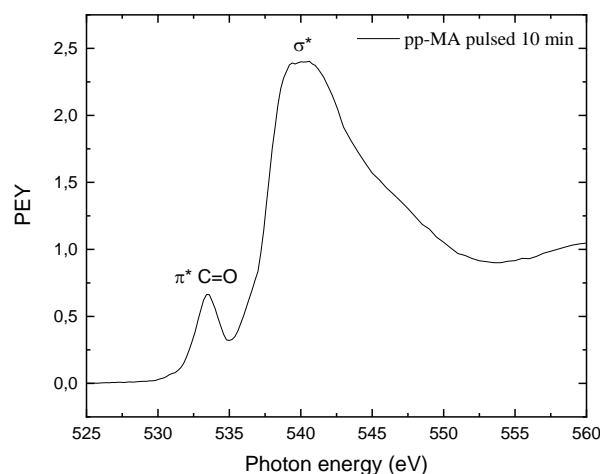


Fig. 5: Oxygen NEXAFS spectra of pp-Ac, pp-AA, pp-MA prepared in optimal operating parameters

In the same way as the XPS analysis, the O K-edge spectra were carried out in order to visualize the presence of the different species and to compare against the other results obtained (Fig. 5). These spectra show for these three polymers a peak at 532.4 eV which corresponds to the resonance of $\pi^* \text{C}=\text{O}$ and another broad peak at 540.2 eV for the σ^* region, which can be connected with (C-O) carboxylate transition. The pp-Ac spectrum is the result of post-oxidation of the polymer layer. For pp-AA, the peaks are much thinner without broadening compared to the spectrum studied by [53], especially the presence of the acid groups is clearly visible. The only difference for pp-AA is the presence of a small peak at 535.0 eV assigned to the excitation of the oxygen level in the π^* carboxylate orbital. For pp-MA, the peaks are wider compared to the other two. Both types of bonds are clearly visible like the O1s spectrum of XPS analysis. The broadening of the peaks is also marked regardless of the angle of analysis [55].

3.2 Wetting of plasma coating and comparison with different model elastomers

The purpose of the study is to prepare plasma deposit adhesive joint further applied during the elastomer vulcanization. Therefore, the surface chemistry is one of the key points but an appropriate surface functionalization without any good wetting property is useless for the fabrication of cohesive metal-elastomer assembly. So, the surface free energy and its dispersive and non-dispersive components were determined from the measure of contact angle of water and

diiodomethane. Results were then compared with that one obtained for two model elastomers: the nitrile butadiene rubber (NBR) and the fluoroelastomer (FKM).

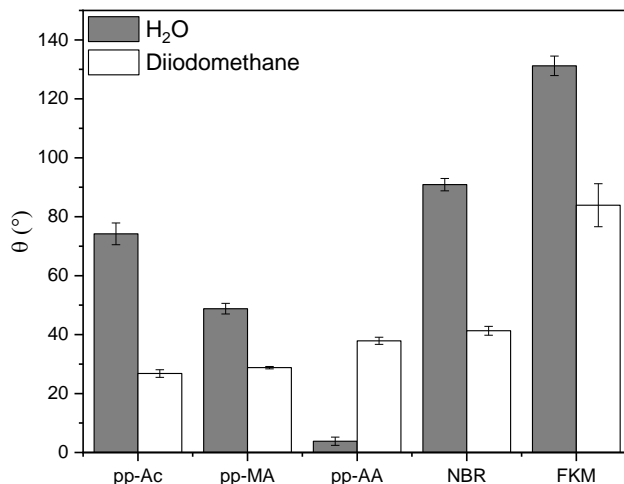


Fig. 6: Contact angle of water or diiodomethane drops on pp-Ac, pp-AA, pp-MA, NBR and FKM

As shown on Fig. 6, water contact angles (WCA) vary depending on the nature of the plasma polymer. WCA of pp-Ac is about $74.2 \pm 3.7^\circ$, moderate value significant of hydrophobic material such as this hydrocarbon. The pp-MA shows an intermediate value of WCA: $48.8 \pm 1.8^\circ$ while pp-AA is almost wet with a WCA around $5.0 \pm 1.4^\circ$. These values are similar to those described in the literature [57,58]. Between pp-Ac and pp-MA, there is a factor of 1.5 in terms of WCA then factor of 15 with pp-AA. With diiodomethane contact angle (DCA), the order is reversed: $DCA_{pp-Ac} (26.8 \pm 1.3^\circ) < DCA_{pp-MA} (28.8 \pm 0.4^\circ) < DCA_{pp-AA} (37.9 \pm 1.2^\circ)$. As expected, the introduction of oxygenated groups leads to a marked reduction in the contact angle and the surface becomes more hydrophilic, especially for pp-AA and pp-MA. With diiodomethane, an apolar liquid, the angles measured give slightly higher values on a polar surface. The elastomers NBR and FKM have a WCA of $90.9 \pm 1.2^\circ$ and $131.2 \pm 3.3^\circ$ respectively, $41.3 \pm 1.5^\circ$ and $83.9 \pm 7.3^\circ$ for DCA. The surface of elastomers is more hydrophobic than that of plasma polymers.

The measurement of the contact angles of these two probe liquids also makes possible to determine the total surface (γ^t), dispersive (γ^d) and polar (γ^p) energies of the three plasma polymers and the two elastomers according to the Owens-Wendt method [59] (Fig. 7).

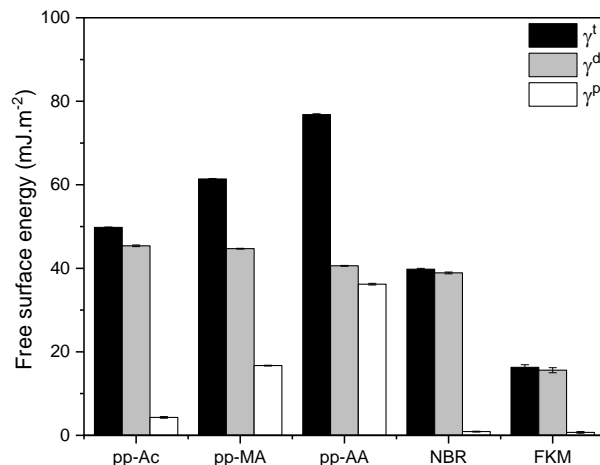


Fig. 7: Surface free energy of pp-Ac, pp-AA, pp-MA, NBR and FKM

The surface free energies of pp-Ac, pp-MA and pp-AA are increasing from 49.8 ± 0.1 to 76.8 ± 0.2 mJ.m⁻². The dispersive component remains almost constant whatever the plasma polymers around 42.5 ± 0.2 mJ.m⁻². As observed with WCA, the polar energy is increasing in the same order pp-Ac < pp-MA < pp-AA 4.3 ± 0.2 to 36.2 ± 0.2 mJ.m⁻². The surface free energy of NBR and FKM are respectively 39.8 ± 0.2 and 16.3 ± 0.6 mJ.m⁻². The preparation of cohesive metal-elastomer assembly implies at least surface free energy in a same order for the adhesive joint, i.e. the plasma polymer, and for the elastomer. Since their respective surface energies, pp-Ac and NBR should induce a cohesive assembly.

3.3 Plasma polymerization kinetics for enhancing film thickness

In the previous sections, the chemical composition and the surface free energy structure were studied to promote chemical and thermodynamic adhesions. This part is focusing on the influence of the deposition kinetics controlling the film thickness, a parameter which ultimately promotes the diffusion of the polymer chains and which creates an interphase between the two substrates in contact (plasma polymer and elastomer). The correlation between the thickness and the chemical structure of the plasma polymer according to the variation of time will thus be studied.

Plasma polymerization kinetics:

The deposition kinetics study is carried out in order to determine the deposition rate under the various optimized conditions. The film growth is assessed by AFM measurement of the thicknesses at different deposition times and Fig. 8 shows the thickness dependence for the pp-Ac, pp-AA and pp-MA films.

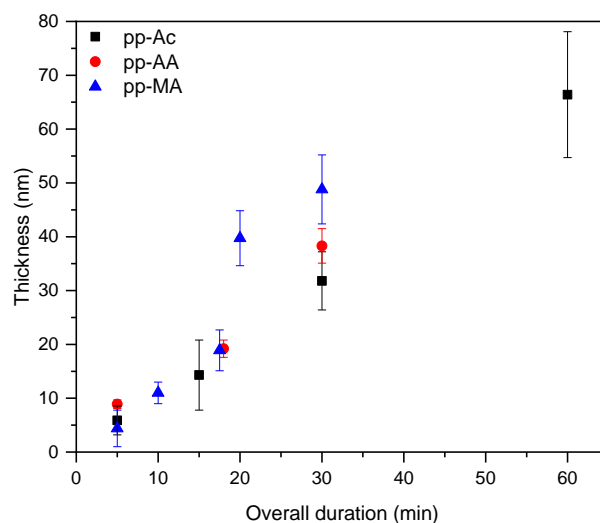


Fig. 8: Dependence of the three plasma polymers thickness on the overall duration.

In the studied time domain, the thickness of the three plasma polymers variation is almost linearly dependent on duration (Fig. 8) and therefore meaning that the density of reactive plasma species does not vary with time with few degradation process [2]. The deposit rates of pp-Ac, pp-AA and pp-MA are $1.08 \pm 0.03 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $1.25 \pm 0.17 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $1.38 \pm 0.18 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectively. This kinetic study explains why the Si peak was detected in XPS analysis. The layer thickness is weaker, 1.1, 6.2 and 27.6 nm for pp-Ac, pp-AA and pp-MA respectively. At same plasma conditions (AA and MA deposit), thicker the deposit is (case of pp-MA), weak the Si concentration (8 % against 12.7 %, cf Table 6) is. Pp-Ac deposition rate cannot be compared because of different plasma conditions ($P = 50 \text{ W}$) and a too different chemical structure of the precursor.

Relationship between thickness and chemical composition of the plasma polymers:

If the plasma is considered as an equilibrium medium, the time parameter only affects the deposited thickness without any influence on the chemical structure of the deposit layer. However, the DoE shows that it influences the chemical composition.

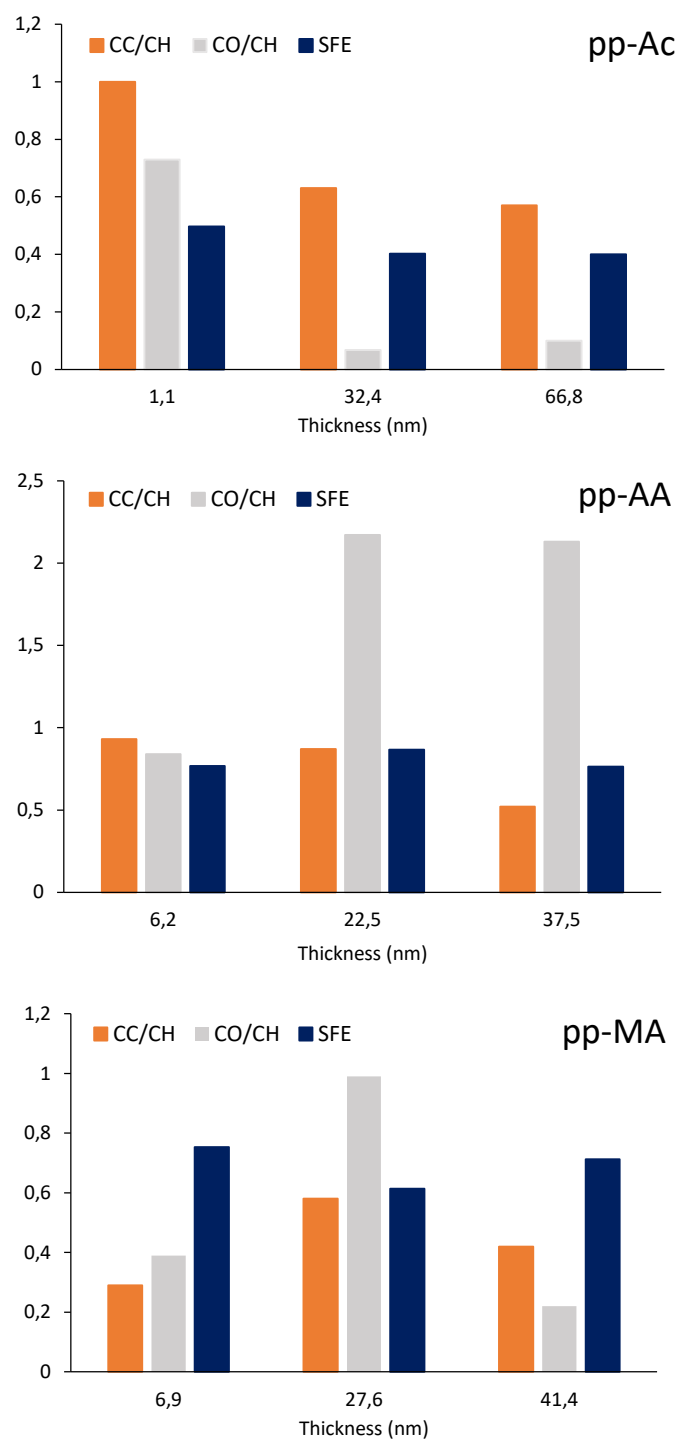


Fig. 9: Relationship between the overall thickness and the chemical structure of the three plasma polymers determined by FTIR ratio (CC/CH, CO/CH), surface free energy (SFE) ($10^{+2} \text{ mJ.m}^{-2}$).

Indeed, the Fig. 9 shows that the chemical composition of the different plasma polymers is dependent on the overall thickness and therefore on the duration as also observed in [36,58]. In

case of pp-Ac, the CC/CH, CO/CH are strongly decreasing while the SFE is almost constant. Beside the possible post-ageing leading to the polar groups attachment, pp-Ac surface does not vary with the duration because it is quickly oxygen-saturated. The decrease of CC/CH and CO/CH ratio related to the bulk structure such behaviors should indicate bulk reorganization leading to a cross-linked and less oxidized network. This time-dependence is probably due to ion accumulation in the hydrocarbon film and a progressive increase of the substrate temperature as observed [60]. The behavior of the hydrophilic plasma polymers is not similar. Indeed, with pp-AA, CC/CH and CO/CH ratio contradictory vary with a more pronounced rise for the second one. Surface energy is almost constant. As observed with pp-Ac, the disappearance of C=C may be due to cross-linking (or chain growth) because of the substrate heating under ionic bombardment and charge surface accumulation for long duration as described in [2]. The increase of the C=O FTIR signature must also be interpreted as bulk reorganization during precursor fragmentation and polymer growth rather than ageing since the surface free energy did not vary. The dependence of pp-MA chemical structure on the thickness and the duration is more complex; it passes through a maximum corresponding to the optimal plasma parameters. Long duration induces a decrease of both functionalities (C=C and C=O) and should be assigned to the competitive degradation during the plasma deposition [2].

4. Conclusion

The study of the Ac, AA and MA plasma-polymerization was focused on the preparation of highly functionalized deposit in order to enhance the adhesion of elastomer. Pulsed plasma following the DoE was explored for controlling the surface function density by limiting the electron, ion bombardments and the precursor fragmentation. The parameters as the discharge power, the gas flow, the plasma extinction time and the overall duration were selected on the basis of the function preservation analyzed as the ratio of the different FTIR vibration bands CC/CH and CO/CH. Specific plasma operating conditions were found for each precursor using the DoE.

Then, the obtained layers were characterized in bulk (FTIR spectroscopy), at the surface (like XPS and NEXAFS completed with the wettability measurement). Pp-Ac bears sp³ and sp² carbons, evidence of the latter one is given by FTIR and NEXSAF spectroscopies. This deposit is partially post-oxidized. The retention of the acidic function of pp-AA is confirmed with a high

proportion but other sub-structures (hydroxyl, ketone, aldehyde) in smaller proportions are noticed. In a same manner, pp-MA presents few new functions like hydroxyl. In conclusion, the plasma-polymers may act as chemical adhesive joint during the elastomer vulcanization.

However, the fabrication of cohesive metal-elastomer assembly requests appropriate surface functionalization and wetting property. The surface free energies of pp-Ac, pp-MA and pp-AA varied from ≈ 50 to 77 mJ.m^{-2} and their polar component is increasing in the order of pp-Ac < pp-MA < pp-AA. Since the surface energy of model elastomers (NBR and FKM) are around 40 and 16 mJ.m^{-2} , only pp-Ac and NBR should induce a cohesive assembly.

The study was also focused on the influence of the deposition kinetics controlling the film thickness, a parameter which ultimately promotes the diffusion of the polymer chains and the appearance of an interphase between the two materials in contact. The thickness of the three plasma polymers variation is almost linearly dependent on duration and therefore meaning that the density of reactive plasma species does not vary with time without any degradation process. However, the chemical composition of the different plasma polymers is dependent on the overall thickness and therefore on the duration. Such behavior was associated to indirect charge surface accumulation and substrate heating that led to crosslinking and bulk reorganization of the different plasma polymers.

Acknowledgments

This study is part of the Plasma-Bond project supported by the French agency ANR. The authors wish to acknowledge and to associate the industrial and academic partners of this project; respectively EFJM, Safran.

Experiments at BESSY have been also supported with H2020 Calypso Plus project, grant Nr. 192-08646-ST ,18207084-ST and 18207393-ST. We gratefully acknowledge HBZ for the allocation of the beamtime.

5. References

[1] L. Picard, P. Phalip, E. Fleury, F. Ganachaud. Bonding of silicone rubbers on metal (2) physical chemistry of adhesion. Prog. Org. Coat. 87 (2015) 258-266. <https://doi:10.1016/j.porgcoat.2015.03.020>.

[2] H. K. Yasuda Plasma Polymerization; Academic Press: New York, 1985.

- [3] K. J. Kim, N. E. Lee, M. C. Kim, J.-H. Boo. Chemical interaction, adhesion and diffusion properties at the interface of Cu and plasma-treated thiophene-based plasma polymer (ThioPP) films. *Thin Solid Films*, 398 (2001) 657-662. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01372-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01372-4).
- [4] H. Kobayashi, A. T. Bell, M. Shen, Effects of monomer flow rate, flow configuration, and reactor geometry on the rate of plasma polymerization. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* 10 (1976) 491-500. <https://doi.org/10.1080/00222337608061195>.
- [5] Y. Martin, D. Boutin, P. Vermette. Study of the effect of process parameters for N-heptylamine plasma polymerization on final layer properties. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6844-6852. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.02.002>.
- [6] Peter, S.; Günther, M.; Hauschild, D.; Grambole, D.; Richter, F. Mid-frequency deposition of a-C:H films using five different precursors. *Vacuum* 2010, 85, 510e513. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.10.006>.
- [7] Berndt, J.; Kovačević, E.; Stefanović, I.; Boufendi, L. Controlled dust formation in pulsed rf plasmas. *J. Appl. Phys.* 2009, 106, 063309. <https://doi.org/10.1063/1.3224874>.
- [8] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W. Jacob. Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3988. <https://doi.org/10.1063/1.371318>.
- [9] G. Capote, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi. Deposition of amorphous hydrogenated carbon films on steel surfaces through the enhanced asymmetrical modified bipolar pulsed-DC PECVD method. *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 133-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.046>.
- [10] S. Peter, M. Günther, F. Richter. A comparative analysis of a-C:H films deposited from five hydrocarbons by thermal desorption spectroscopy. *Vacuum* 86 (2012) 667e671. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.07.037>.
- [11] S. Kumar, P. N. Dixit, D. Sarangi, R. Bhattacharyy, Possible solution to the problem of high built-up stresses in diamond-like carbon films. *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3866. <https://doi.org/10.1063/1.369758>.
- [12] H. Yasuda, T. Hsu. Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 15 (1977) 81-97. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150109>.

- [13] L. Zajickova, S. Rudakowski, H. W. Becker, D. Meyer, M. Valtr, K. Wiesemann. Study of plasma polymerization from acetylene in pulsed r.f. discharges. *Thin Solid Films* 425 (2003) 72-84. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)01133-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)01133-1).
- [14] S. Fraser, R. D. Short, D. Barton, J. W. Bradley, A multi-technique investigation of the pulsed plasma and plasma polymers of acrylic acid: millisecond pulse regime. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5596-5603. <https://doi.org/10.1021/jp012406j>.
- [15] S. A. Voronin, J. W. Bradley, C. Fotea, M. Zelzer, M. R. Alexander. Characterization of thin-film deposition in a pulsed acrylic acid polymerizing discharge *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 1093-1097. <https://doi.org/10.1116/1.2712186>.
- [16] M. Dhayal, J. W. Bradley. Using heated probes in plasma polymerising discharges. *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.005>.
- [17] M. Dhayal, J. W. Bradley. Time-resolved electric probe measurements in the pulsed-plasma polymerisation of acrylic acid. *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 167-174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.013>.
- [18] S. A. Voronin, M.R. Alexander, J.W. TBradley ime-resolved mass and energy spectral investigation of a pulsed polymerising plasma struck in acrylic acid. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 768-775. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.12.031>.
- [19] M. Dhayal. Use of Different size grids to control the surface chemistry of plasma-polymerized acrylic acid films in a hybrid discharge. *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 2219-2224. <https://doi.org/10.1002/app.25471>.
- [20] S. A. Evenson, C. A. Fail, J. P. S. Badyal, Controlled monomolecular functionalization and adhesion of solid surfaces. *Chem. Mater.*, 12 (2000) 3038-3043. <https://doi.org/10.1021/cm000223o>.
- [21] A. T. A. Jenkins, J. Hu, Y. Z. Wang, S. Schiller, R. Foerch, W. Knoll Pulsed plasma deposited maleic anhydride thin films as supports for lipid bilayers. *Langmuir* 16 (2000) 6381-6384. <https://doi.org/10.1021/la991649o>.
- [22] V. Roucoules, C. A. Fail, W. Schofield, C. E. Declan, O. H. Teare, J. P. S. Badyal. Diels-alder chemistry on alkene functionalized films. *Langmuir* 21 (2005) 1412-1415. <https://doi.org/10.1021/la0479657>.

- [23] S. Schiller, J. Hu, A. T. A. Jenkins, R. B. Timmons, F. S. Sanchez-Estrada R. Foerch, W. Knoll. Chemical structure and properties of plasma-polymerized maleic anhydride film. *Chem. Mater.*, 14 (2002) 235-242. <https://doi.org/10.1021/cm011139r>.
- [24] M. E. Ryan, A. M. Hynes, J. P. S. Badyal. Pulsed plasma polymerization of maleic anhydride *Chem. Mater.* 8 (1996) 37-42. <https://doi.org/1021/cm9503691>.
- [25] A. Nefedov, C. Wöll, (2013) Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces. In: Bracco G., Holst B. (eds) *Surface Science Techniques*. Springer Series in Surface Sciences, vol 51. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_10.
- [26] E. Kovacevic, J. Berndt, T. Strunskus, L. Boufendi. Size dependent characteristics of plasma synthesized carbonaceous nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 013303. <https://doi.org/10.1063/1.4731751>.
- [27] S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, J. F. Friedrich, W. E. S. Unger. Study of influence of external plasma parameters on plasma polymerised films prepared from organic molecules (acrylic acid, allyl alcohol, allyl amine) using XPS and NEXAFS. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 494-497. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.083>.
- [28] Labbaye, T.; Canizarès, A.; Gaillard, M.; Lecas, T.; Kovacevic, E.; Boulmer-Leborgne, Ch.; Strunskus, T.; Raimboux, N.; Simon, P.; Guimbretière, G.; Ammar, M. R. *In situ* Raman spectroscopy for growth monitoring of vertically aligned multiwall carbon nanotubes in plasma reactor. *Appl. Phys. Lett.* 2014, 105, 213109. <https://doi.org/10.1063/1.4902915>.
- [29] Stöhr, J.; NEXAFS Spectroscopy, Springer Series in Surface Sciences 1992 [30] D. Debarnot, T. Mérian, F. Poncin-Epaillard, Effect of fluorine substitution of aniline ring on pulsed plasma polymer growth and Structure. *Plasma Proc. Polym.* 8 (2011) 763-772. <https://doi.org/10.1002/ppap.201000204>.
- [31] D. Debarnot, T. Mérian, F. Poncin-Epaillard. Film chemistry control and growth kinetics of pulsed plasma-polymerized aniline. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 31 (2011) 217-231. <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9271-2>.
- [32] T. H. Tran, D. Debarnot, J. Ortiz, F., Poncin-Epaillard, Plasma codeposition of transparent thin film: relationship between surface chemistry and anti-fogging property. *Plasma Proc. Polym.* 16 (2019) e1900070. <https://doi.org/10.1002/ppap.201900070>.

- [33] L. Carrino, G. Moroni, W. Polini. Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion. *J. Mater. Process. Technol.* 121 (2002) 373-382. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01221-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01221-3).
- [34] C. Chahine, F. Poncin-Epaillard, D. Debarnot, Plasma Copolymerization of fluorinated and acrylate monomers: kinetics and chemical Structure Study. *Plasma Process. Polym.* 12 (2015) 493-501. <https://doi.org/10.1002/ppap.201400128>.
- [35] S. Morita, A. T. Bell, M. Shen. The effect of frequency on the plasma polymerization of ethane. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17 (1979) 2775-2782. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.170170914>.
- [36] A. Airoudj, G. Schrodj, M.-F. Vallat, P. Fioux, V. Roucoules, Influence of Plasma Duty Cycle during Plasma Polymerization in Adhesive Bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* 31(2011) 498-506. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.003>.
- [37] L. P. Yeo, Y. H. Yan, Y. C. Lam, M. B. Chan-Park, Design of experiment for optimization of plasma-polymerized octafluorocyclobutane coating on very high aspect ratio silicon molds. *Langmuir* 22 (2006) 10196-10203. <https://doi.org/10.1021/la061334q>.
- [38] A. Solouk, M. Solati-Hashjin, S. Najarian, H. Mirzadeh, A.M. Seifalian, Optimization of acrylic acid grafting onto POSS-PCU nanocomposite using response surface methodology. *Iran. Polym. J.* 20 (2011) 91-107.
- [39] Siffer, F.; Ponche, A.; Fioux, P.; Schultz, J.; Roucoules, V. A. Chemometric investigation of the effect of the process parameters during maleic anhydride pulsed plasma polymerization. *Anal. Chim. Acta* 2005, 539, 289-299. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.072>.
- [40] Ruiz, J. C.; Girard-Lauriault, P. L.; Wertheimer, M. R. Fabrication, characterization, and comparison of oxygen-rich organic films deposited by plasma- and vacuum-ultraviolet (VUV) photo-polymerization, *Plasma process. polym.* 2015, 12, 225-236 <https://doi.org/10.1002/ppap.201400146>.
- [41] H. Biederman, Plasma polymer films. World scientific edition. 2004 <https://doi.org/10.1142/p336>.
- [42] I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, W. E. S. Unger, Chemical analysis of plasma-polymerized films: the application of X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-Ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 121 (2001) 111-129. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00330-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00330-9).

- [43] A. M. de Oliveira Neto, W. H. Schreiner, J. F. Justo, A. M. de Oliveira, E. C. Rangel, S. F. Durrant. Characterization of amorphous carbon films by PECVD and plasma ion implantation: the role of fluorine and sulfur doping. *Mater. Chem. Phys.* 227 (2019) 170-175. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.008>.
- [44] E. Kasparek, J. R. Tavares, M. R. Wertheimer, P-L. Girard-Lauriault, VUV photodeposition of thiol-terminated films: a wavelength-dependent study. *Langmuir* 34 (2018) 12234-12243 <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01691>
- [45] C. G. Spanos, J. P. S. Badyal, A. J. Goodwin, P. J. Merlin. Pulsed plasmachemical deposition of polymeric salt networks. *Polymer* 46 (2005) 8908-8912. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.123>.
- [46] J. Friedrich, R. Mix, G. Kühn, I. Retzko, A. Schönhals, W. Unger. Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part 2: Pulsed plasma polymerization. *Compos. Interfaces* 10 (2003) 173-223. <https://doi.org/10.1163/156855403765826874>.
- [47] G. Le Dû, N. Celini, F. Bergaya, F. Poncin-Epaillard. Rf Plasma-Polymerization of Acetylene: Correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics. *Surf. Coat. Technol.* 201, (2007) 5815-5821. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.025>.
- [48] A. Fahmy, T. A. Mohamed, A. Schönhals. Structure of plasma poly(acrylic acid): influence of pressure and dielectric properties. *Plasma Chem Plasma Process* 35 (2015) 303-320. <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9603-8>.
- [49] G. Beamson, D. Briggs. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA300 database Wiley, 1992.
- [50] F. Palumbo, P. Favia, A. Rinaldi, M. Vulpio, R. d'Agostino, PE-CVD of organic thin films with controlled surface concentration of carboxylic groups. *Plasmas Polym.* 4 (1999) 133-145. <https://doi.org/10.1023/A:1021896808872>.
- [51] J. Hu, C. Yin, H.-Q. Mao, K. Tamada, W. Knoll. Functionalization of poly(ethylene terephthalate) film by pulsed plasma deposition of maleic anhydride. *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 692-697. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304384>.
- [52] U. Rittihong, H. Akasaka, C. Euaruksakul, M. Tomidokoro, N. Kamonsuttipaijit, H. Nakajima, R. Supruangnet, C. Rojviriyaya, A. Chingsungnoen, P. Poolcharuansin, N. Ohtake, S. Tunmee.

- Synchrotron-based spectroscopic analysis of diamond-like carbon films from different source gases. *Rad. Phys. Chem.* 173 (2020) 108944 <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108944>.
- [53] F. Bournel, C. Laffon, Ph. Parent, G. Tourillon. Adsorption of acrylic acid on aluminum at 300 K: A multi-spectroscopic study. *Surf. Sci.* 352–354 (1996) 228-231. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)01138-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01138-2).
- [54] S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, J. F. Friedrich, W. E. S. Unger, Study of influence of external plasma parameters on plasma polymerised films prepared from organic molecules (Acrylic acid, allyl alcohol, allyl amine) using XPS and NEXAFS. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 494-497. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.083>.
- [55] A. Lopez, T. Bitzer, T. Heller, N. V. Richardson. Adsorption of maleic anhydride on Si(100)-2×1. *Surf. Sci.* 477 (2001) 219-226. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00775-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00775-0).
- [56] S. Gil Girol, T. Strunskus, M. Muhler, C. Wöll, Reactivity of ZnO surfaces toward maleic anhydride. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13736-13745. <https://doi.org/10.1021/jp048386d>.
- [57] M. Samadi, A. Eshaghi, S. R. Bakhshi, A. A. Aghaei. The influence of gas flow rate on the structural, mechanical, optical and wettability of diamond-like carbon thin films. *Opt. Quantum Electron.* 50 (2018) 193. <https://doi.org/10.1007/s11082-018-1456-6>.
- [58] A. Liguori, A. Owens, A. Stancampiano, F. Tarterini, M. L. Focarete, V. Colombo, M. Gherardi. Deposition of plasma-polymerized polyacrylic acid coatings by a non-equilibrium atmospheric pressure nanopulsed plasma jet. *Plasma Process. Polym.* 13 (2016) 375-386. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500080>.
- [59] D. K. Owens, R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741-1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [60] A. Zaitsev, F. Poncin-Epaillard, A. Lacoste, D. Debarnot. A bottom-up and templateless process for the elaboration of plasma-polymer nanostructures. *Plasma Proc. Polym.* 13 (2016) 227-235. <https://doi.org/10.1002/ppap.201500014>.

Chapitre IV

Plasma polymer enhancing adhesion bonds of
metal/rubber assembly

Chapitre IV : Plasma polymer enhancing adhesion bonds of metal/rubber assembly

1	Introduction	118
2	Materials and methods	120
2.1	Materials and plasma deposition, assembly preparation	120
2.2	Characterization	121
3	Results and discussion	122
3.1	Comparative study of plasma polymerization kinetics of the three precursors under continuous or pulsed wave.....	123
3.2	Comparative characterization of physicochemical properties of the different model layers	125
3.3	Relevance of the synthesis strategy on the cohesion of a metal/elastomer assembly	144
4	Conclusion	145
5	Reference	147

Plasma polymer for enhancing adhesion bonds of metal/elastomer assembly

Marisol Ji¹⁾, Lazhar Benyahia¹⁾, Fabienne Poncin-Epaillard^{1*)}

1) Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Le Mans Université – CNRS n°6283, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France

*) Corresponding author, Fabienne.poncin-epaillard@univ-lemans.fr

Keywords: plasma polymerization, acetylene, acrylic acid, maleic anhydride, FTIR, XPS, multilayers.

Abstract:

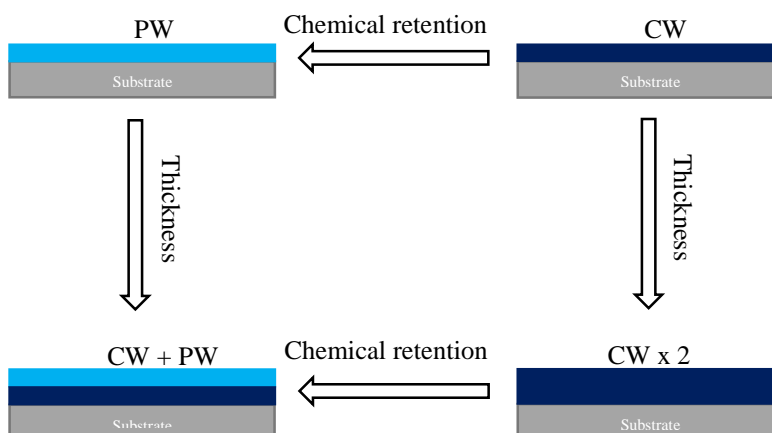
The pulsed or continuous plasma polymerization was investigated for the preparation of adhesive joints of metal / elastomer assembly. Four model coatings obtained with selected operating parameters and precursors (acetylene, acrylic acid and maleic anhydride) were defined because of their respective bulk and surface properties. One of these layers is thin and highly functionalized while another deposited with the same thickness is less functionalized but crosslinked. The two other layers, twice as thick, respectively show the same chemical criteria. For each precursor, the four model plasma polymers were characterized by FTIR, XPS spectroscopies and surface free energy measurement. Then, assemblies were prepared and their adhesion strength determined. Adhesion results are discussed in function of model layer characteristics and adhesion theory.

1. Introduction

Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has been used to deposit plasma-polymerized (pp) films on various substrates, either metal or polymers. The properties of such a coating can be adjusted by optimizing deposition parameters including monomer type, duration, power.... Multilayers or single layers with chemical composition gradient in thickness can be also prepared with the plasma technology and this type of deposit process is credited with providing outstanding properties such as the adhesion between the plasma polymer and the substrate.^[1,2]

Furthermore, the interfacial adhesion between each individual layer enhances the tribology properties of assemblies inhibiting cracking and delamination.^[3] And the barrier properties of the multilayers are also increasing since such material avoids polymeric chain reptation and dissolution of one layer components into the closest layer.^[4,5]

The multilayer plasma deposit could be applied to a wide range of precursors. In our previous paper,^[6] the pulsed plasma polymerization of three different precursors (acetylene - Ac, acrylic acid - AA; maleic anhydride - MA) was shown to be a promising method for preserving the reactive functions in the plasma deposit in the aim of adhesion applications for metal / elastomers assembly. In addition to the thermodynamic aspects of wetting, the adhesion mechanisms are based on various interactions such as the establishment of new chemical bonds and the diffusion of the macromolecular chains of the adhesive and the polymeric materials. Therefore, here, four model plasma layers, representative of these mechanisms were synthesized by combining the pulsed or continuous wave for the plasma polymerization of these three precursors (scheme1).



Scheme 1: The four model plasma deposits, so-called PW, CW, CW x 2 and CW + PW and their relationship with the adhesion mechanisms

The plasma synthesis of these layers differs in order to vary their chemical composition at constant and similar thickness about few 10 or 100 nm depending on precursor chemistry. Pulsed wave (PW) deposits are carried out under conditions less degrading and preserving the chemical groups of each precursor. This model should promote the chemical adhesion. Continuous wave deposits (CW) are opposite to the previous ones with less reactive group retention, namely because of a high fragmentation of the precursors by electronic impact under a continuous discharge. The

third experiment (CW x 2) plays on the thickness of the deposit, i.e on duration without providing targeted chemical functionality (no retention). This path should be only in favor of the interdiffusion of macromolecular chains. The last experiment (CW + PW) is intermediate to the other methods. A thick layer about several 10 nm is first deposited on the substrate under continuous wave; then at the extreme surface the chemical functionalization is provided by the deposition in pulsed wave under optimal retention conditions. This experimental path should combine the effects of chemical anchoring and interdiffusion with a chemically controlled surface and a relatively thick film to facilitate the creation of an interphase during further adhesive vulcanization. The validation of these model layers is illustrated by measuring the mechanical strength of two assemblies (aluminum - poly(acrylonitrile butadiene) rubber (NBR) and stainless steel - fluoroelastomer (FKM)).

2. Materials and methods

2.1 Materials and plasma deposition, assembly preparation

The organic precursors used without any further purification are: gaseous acetylene (AirLiquid) and liquid acrylic acid (Sigma-Aldrich) which is filled in quartz tube connected to the chamber and vaporized thanks to the low pressure. The used solid maleic anhydride (Sigma-Aldrich) is filled in the quartz tube heating at 52 °C and vaporized in gas line heated at 75 °C. The chosen elastomers are poly(acrylonitrile butadiene) rubber (NBR), fluoroelastomer (FKM) respectively provided respectively by Safran and EFJM societies.

Plasma polymerization was performed in a capacitive radio-frequency (RF, 13.56 MHz) plasma reactor. The low pressure is maintained thanks to a turbomolecular pump (Alcatel ATP-80) coupled with a primary rotary pump. Typical residual pressures are maintained between 10^{-5} and 10^{-4} mbar, while the working pressure is kept around 10^{-2} mbar and measure by a wide range capacitive-penning pressure gauge (Alcatel ACC 1009). The glow discharge is sustained between two parallel electrodes separated by a fixed distance of 12 cm, and powered with a Caesar RF generator (Advanced Energy), with powers ranging from 5 to 100 W. Reflected power was kept minimum thanks to a RF Navio matchbox (Advanced Energy). Plasma discharges were sustained in the different atmospheres: acetylene at different flow rates (Q from 10 to 40 sccm), and in vapour

of pure AA or MA. For the latter, as their flow rates are not controlled, their content in the chamber was fixed with a constant working pressure of $1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar. Typically, the plasma parameters for the different precursors and model layers are described in Table 1:

Table 1: Plasma parameters applied to the different precursor depending on the model layer

	PW	CW	CW x 2	CW + PW
pp-Ac $P = 50 \text{ W}, Q = 40 \text{ sccm}$	$f = 7 \text{ kHz}, d.c = 11 \%,$ $t = 60 \text{ min}$	$t = 13 \text{ min}$	$t = 26 \text{ min}$	CW : $t = 13 \text{ min}$
				PW : $f = 7 \text{ kHz}, d.c = 11 \%,$ $t = 60 \text{ min}$
pp-AA $P = 10 \text{ W}, p = 0,01 \text{ mbar}$	$f = 5 \text{ kHz}, d.c = 8 \%,$ $t = 5 \text{ min}$	$t = 2 \text{ min}$	$t = 4 \text{ min}$	CW : $t = 2 \text{ min}$
				PW : $f = 5 \text{ kHz}, d.c = 8 \%,$ $t = 5 \text{ min}$
pp-MA $P = 10 \text{ W}, p = 0,01 \text{ mbar}$	$f = 5 \text{ kHz}, d.c = 8 \%,$ $t = 20 \text{ min}$	$t = 14.5 \text{ min}$	$t = 29 \text{ min}$	CW : $t = 14.5 \text{ min}$
				PW : $f = 5 \text{ kHz}, d.c = 8 \%,$ $t = 20 \text{ min}$

The assembly was prepared with the elastomer (thickness = 3.5 ± 0.3 mm, diameter = 8.0 mm) inserted between two metallic disks (aluminum or stainless steel, diameter = 8 mm) cleaned with acetone in ultrasonic bath and layered with the plasma coating. Then, the vulcanization was taken place under shear (0.1 strain%) with a frequency of 10 rad/s, compression applied with 1.5 Kg (14.71 N) strength at 180° C and 160° C for respectively FKM and NBR during 15 min.

2.2 Characterization

FTIR spectroscopy

Chemical composition of the plasma polymers (pp-Ac, pp-AA and pp-MA) deposited on transparent KBr pellets was extracted from Bruker Vertex 70 v spectrometer with 2 cm^{-1} resolution in the range $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, 40 scans were recorded under vacuum. The FTIR spectra were done 10 min after the sample deposition. Spectral data were treated with Opus software for baseline correction and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ subtraction.

XPS spectroscopy

The plasma coating on Si/SiO₂ wafers were analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) instrument (Kratos Axis Nova, UK, Institut des Matériaux de Nantes, France) with the monochromatic Al K α beam at the electron emission angle of 90 ° relative to the sample surface. The pass energies for survey spectra were 80 eV (increment = 0.5 eV) and 20 eV (increment = 0.1 eV) for high resolution. The charging effect was corrected and the background subtraction was performed. The full width at half-maximum for the Gaussian peaks was maintained as a constant value for all components around 1.4 eV depending on the layer type. The resolution fitting accuracy was 5%.

Wettability and surface free energy

The wettability of the plasma layers on silica substrate was tested by means of a goniometer with 3 μ l high purity water drops (MilliQWater System, resistivity 18 M Ω .cm⁻¹) and diiodomethane drops (Sigma-Aldrich France, \geq 99 %). Measurements were run on both sides of the drop and were averaged of five experiments.

Layer thickness measurement

The thickness measure of the different layers deposited on Si/SiO₂ wafer was performed thanks to AFM machine (Bruker Innova). Before the deposition, the substrate is partially masked. After the plasma process, the mask was removed and the level difference corresponds to the thickness of the deposit. 50 \times 50 μ m² areas were scanned in tapping mode at ambient air. The film thicknesses were determined using Gwyddion software.

Assembly decohesion

The strength needed for assembly decohesion was measured with ZwickRoell Z0101 with 500 N of test load Fmax at constant rate (0.1 mm / min). The applied strength was measured versus the shift, and values of stress and deformation were then extracted. Here, only the yield stress, i.e. the maximum value of stress due to the beginning of the assembly rupture is discussed.

3. Results and discussion

3.1 Comparative study of plasma polymerization kinetics of the three precursors under continuous or pulsed wave

Before preparing and characterizing the different layers PW, CW, CW x 2 and PW + CW with equivalent thickness, kinetics study of each type of precursor and discharge was run regardless of the chosen reaction pattern. In order to limit the number of experiments, only the overall duration is studied while the other plasma parameters (power, flow rate and pressure) are constant.

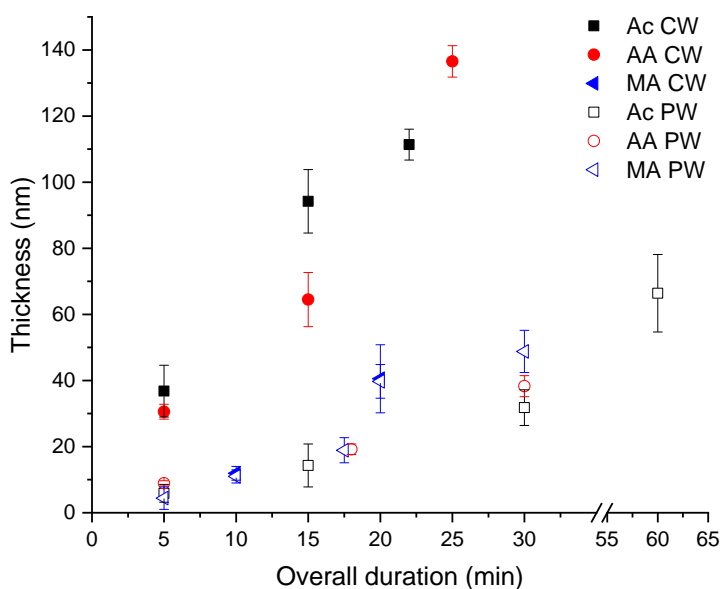


Fig. 1: Kinetics study of the plasma polymers under pulsed or continuous wave (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm, pp-AA and pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

Table 2: Dependence of the different kinetics rates ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$) on discharge wave and precursor

	PW	CW
pp-Ac	1.08 ± 0.03	5.2 ± 0.4
pp-AA	1.25 ± 0.17	5.2 ± 0.3
pp-MA	1.38 ± 0.18	2.4 ± 0.1

The Fig. 1 shows a linear dependence in the thickness whatever the precursor chemical nature and the discharge; the corresponding plasma polymerization kinetics are close to the first order of reaction meaning that the density of reactive plasma species does not vary with time.^[7]

Moreover, only pp-Ac and pp-AA growths with continuous plasma phase are fast. Indeed, as noticed in Table 2 in CW discharge, acrylic acid therefore polymerizes little faster than acetylene but for both faster than maleic anhydride. The deposition conditions differ between pp-Ac and two other polymers. But, despite a discharge power 5 times higher inducing a more intense electron bombardment, Ac kinetics is little weaker, probably due to higher triple bond scission and ionization energies, respectively 11.40 eV and 10 eV, compared to AA ones (ionization energy = 10.6 eV and double bond scission energy = 6.35 eV).^[8]

The growth of the pp-MA is almost twice lower whatever the discharge frequency and should be interpreted as evidence of degradation during deposition. This difference between the pulsed and continuous discharges can be explained by more or less intense bombardments of electrons, ions and photons in both gas and solid phase but also by an indirect heating of the substrate generated by these bombardments.^[9,10] The appearance of a greater number of radicals in the films deposited in continuous wave could also affect the growth. These phenomena occurring at the surface, probably more marked with MA induce instability of the growing deposit, or even its degradation as observed by Manakhov *et al.*,^[11] showing that for the same discharge power and the same injection rate, the deposition rate is lower in CW discharge.

From this short kinetics study, plasma parameters were defined for the PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers as described in Table 1. Such plasma parameters lead to coatings whose thicknesses of pp-Ac vary from 59.3 ± 3.1 to 107 ± 12.3 nm (Fig. 2). The thickness of the pp-AA deposits doubles for the CW x 2 and CW + PW strategies ranging from 7.4 ± 1.2 to 17.6 ± 2 nm. Finally, the thickness of the pp-MA deposits vary from 30.2 ± 4.6 to $67.0 \text{ nm} \pm 7.7$ nm.

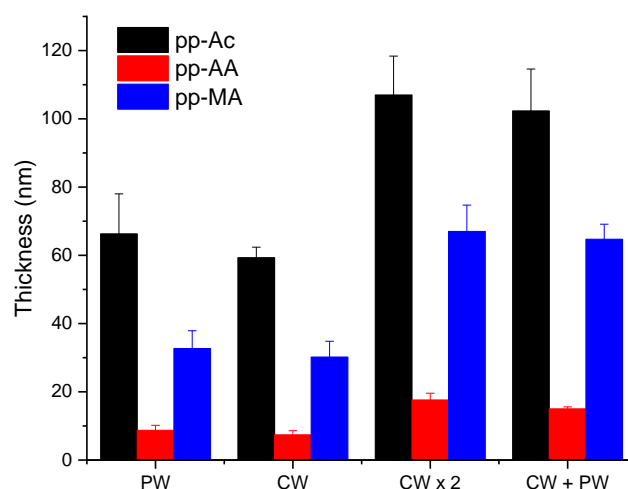


Fig. 2: Thickness of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm, pp-AA and pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

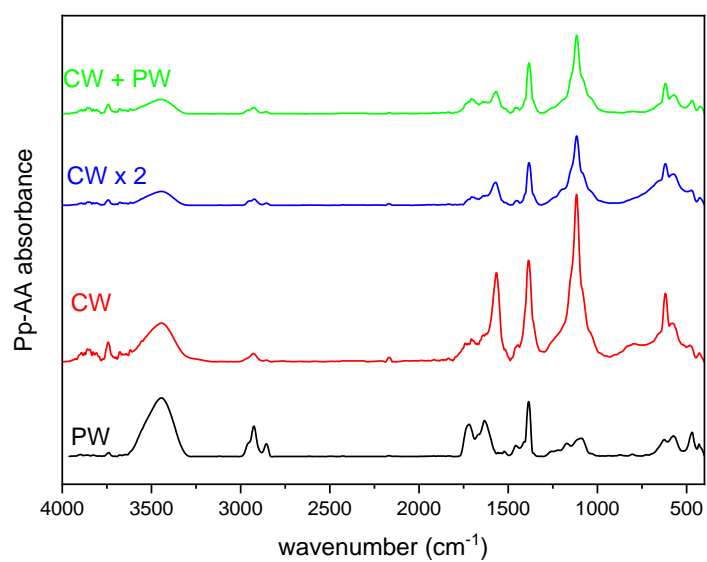
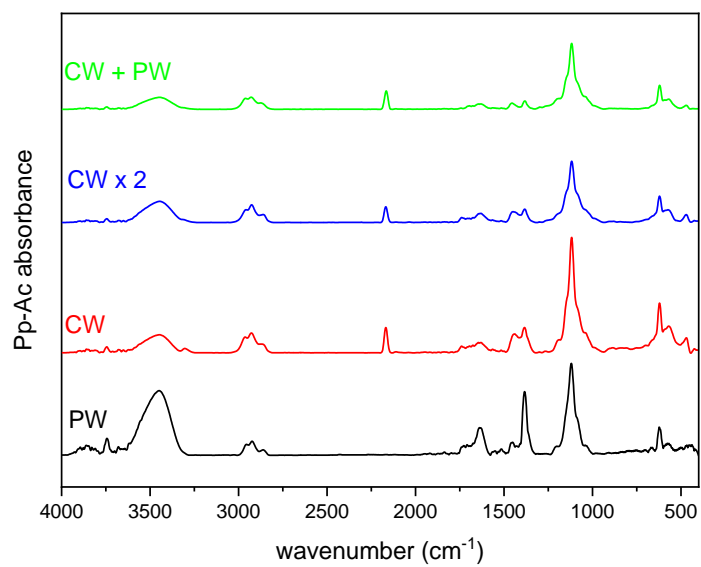
For each precursor, two sets of layers were obtained. The first one (PW, CW) of low thickness (pp-AC: ≈ 63 nm, pp-AA: ≈ 8 nm, pp-MA ≈ 31 nm) and a second series (CW x 2, CW + PW) of almost double thickness (pp-AC: ≈ 105 nm, pp-AA: ≈ 16 nm, pp-MA ≈ 65 nm). In each set, one layer (PW and CW + PW) should have its chemical surface functionality preserved.

3.2 Comparative characterization of physicochemical properties of the different model layers

Various characterizations with different analyze depths were applied in order to determine if the PW, CW + PW bear chemical groups of each precursor compared to the thicker layers CW and CW x 2.

Bulk chemical characterization issued from FTIR spectroscopy

The analysis of the FTIR spectra of the different model deposits were carried out (Fig. 3). followed by the interpretation of the ratio of relative band intensity given in Table 3. Details on each vibration band assignment were fully described in Table S1 (supporting information file).



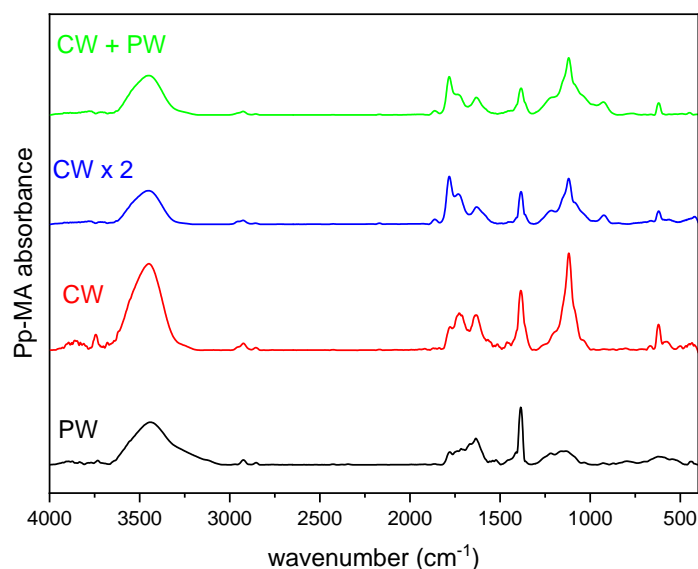


Fig. 3: FTIR spectra of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm, pp-AA and pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

Compared to PW pp-Ac spectrum (Fig. 3), the three other spectra of pp-Ac prepared in a continuous wave including the CW + PW show the decrease of O-H band at 3450 cm^{-1} , C=C bond elongation band at 1645 cm^{-1} , CH₂ and CH₃ stretch band between 1320 and 1484 cm^{-1} and the appearance of a new band at 2170 cm^{-1} assigned to the disubstituted C-C alkyne.^[12,13] This is significant of a high fragmentation of plasma species produced in continuous wave leading to a more crosslinked and less oxidized coating. The appearance of the disubstituted C-C alkyne band indicates that the acetylene fragments are quite complex and their recombination does not specifically lead to a saturated network. The observed similarity of CW + PW and CW spectrum is explained by a lack of FTIR sensitivity toward the upper thin layer as the analysis is recorded using the transmission mode. The three spectra of pp-AA prepared in one or two steps, compared to that one of PW show a decrease of OH vibration band at 3446 cm^{-1} , of CH₂ and CH₃ stretch band around $2960 - 2860\text{ cm}^{-1}$. However, the most remarkable feature of these spectra is the increase of C-C stretch band at 1100 cm^{-1} and the appearance of a new band at 1560 cm^{-1} that could be assigned to carboxylate function as observed in case of chelation with metallic atom.^[14] Another possible assignment related to chain degradation^[15] corresponds to the appearance of C=C bond conjugated to another C=C or C=O.^[16] The pp-MA spectra of CW, CW x 2 and CW + PW layers seem to be more crosslinked and oxidized, since CH₃ band at 1380 cm^{-1} decreases while the C-C and C=O

bands at respectively 1100 cm^{-1} and 1780 cm^{-1} increase. This phenomenon is emphasized with long duration and thick films (CW x 2 and CW + PW) as observed with the diminution of C=C band 1630 cm^{-1} . But the oxidation seems to reach a lower degree as OH band increases in case of CW.

After the comparative assignment of each vibration band, the intensity ratio between unsaturated C = C band and CH aliphatic band (CC / CH), between the carbonyl band and CH aliphatic band (CO / CH) was determined (Table 3). For all the spectra, band decomposition between 1855 cm^{-1} and 1619 cm^{-1} was applied.

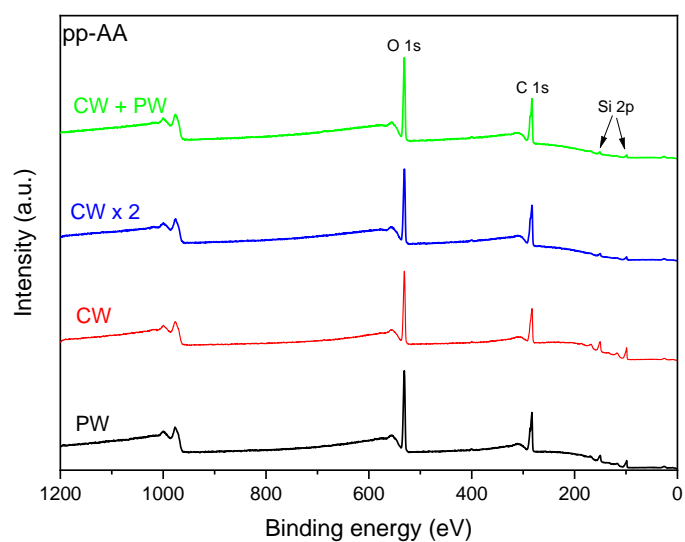
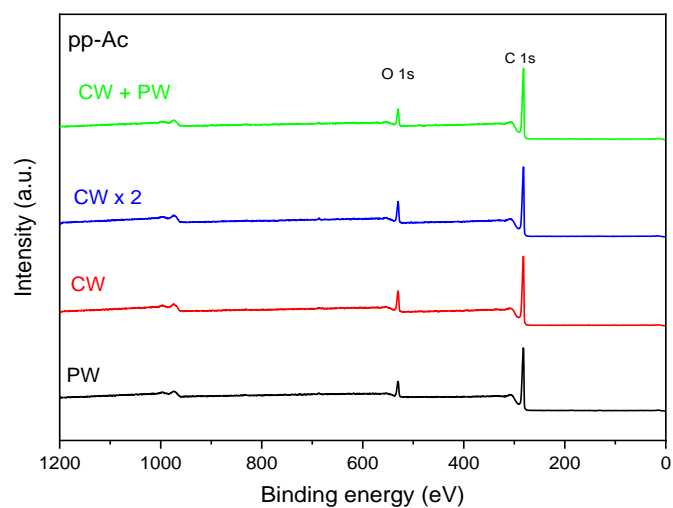
Table 3: FTIR ratio (CC / CH and CO / CH) for the different model layers

	pp-Ac		pp-AA		pp-MA	
	CC/CH	CO/CH	CC/CH	CO/CH	CC/CH	CO/CH
PW	0.54	0.30	1.20	0.80	0.57	0.99
CW	0.42	0.18	0.22	0.43	0.91	0.92
CW x 2	0.58	0.20	0.28	0.28	1.07	1.9
CW + PW	0.63	0.32	0.18	0.54	0.64	1.3

In case of Ac plasma polymerization, the PW and CW + PW layers present the strongest CO / CH ratio, their chemical structures are therefore more oxidized than the CW and CW x 2. This should be due to a post-oxidation of attached radicals during the plasma deposition. The CC / CH ratios vary from 0.42 up to 0.63. The maximum values come from thicker films deposited for longer duration. However, these fluctuations are limited when taking into account the repeatability of the measurements. With pp-AA and pp-MA, these variations are more important. Indeed, in case of pp-AA, the CC / CH ratios are comprised between 0.22 and 1.20. It decreased for thick films, i.e. long plasma duration, and it is more pronounced when the deposition takes place under continuous wave (CW x 2). Its CO / CH ratio, comprised between 0.27 and 0.8 is higher in case of PW and CW + PW, leading to a possible carbonyl retention due to the off time plasma. With pp-MA, the variation of CC / CH and CO / CH ratios respectively from 0.57 to 1.07 and from 0.92 to 2.6 seem to be almost independent on the deposition type. Overall, the FTIR analysis clearly shows the presence of the vibration modes of the characteristic bonds of each precursor and the appearance of new bands in view of PW deposit. The semi-quantitative analysis of the ratios does not clearly demonstrate the preservation of the functionalization of the CW + PW layer when compared to PW and even to the other two layers. XPS analysis should make it possible to differentiate the chemistry of the different layers.

Surface chemical composition issued from XPS spectroscopy

The broad spectra of pp-Ac, pp-AA and pp-MA (Fig. 4) under the various conditions are presented below and their elementary composition given in the respective table (Table 4).



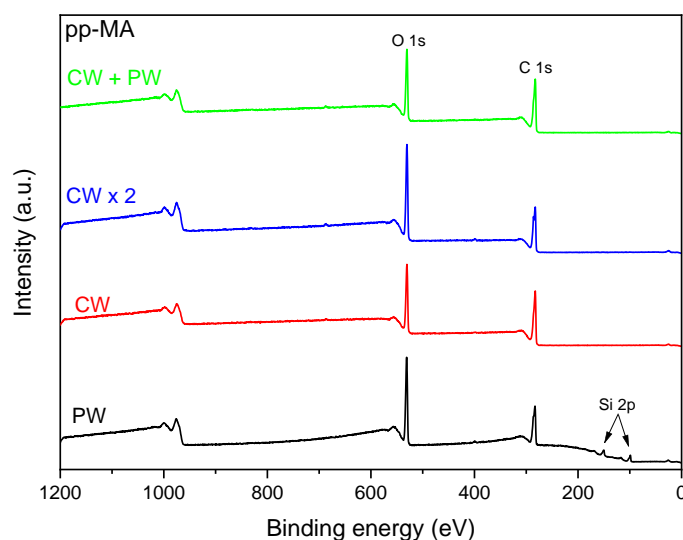


Fig. 4: XPS spectra of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm, pp-AA and pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

Table 4: Elemental composition (XPS, %) of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm, pp-AA and pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

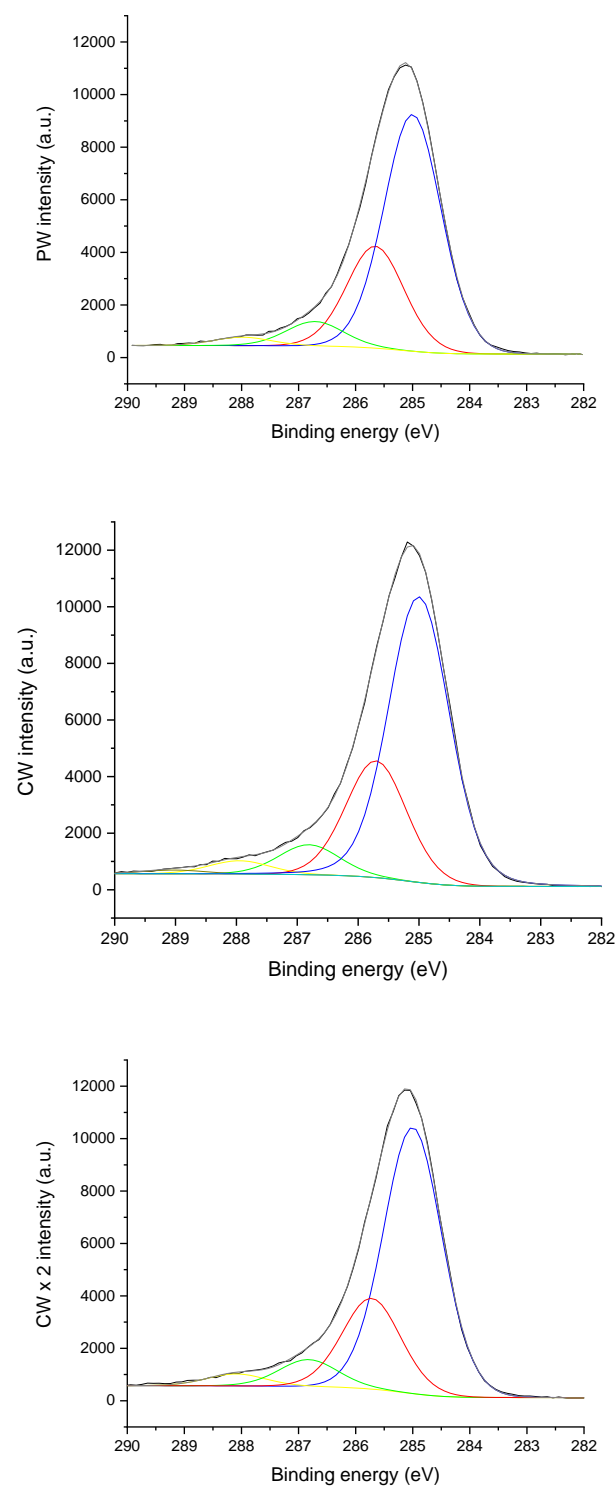
		C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p	O / C
pp-Ac	PW	91.9 ± 4.6	8.1 ± 0.4			0.09
	CW	90.7 ± 4.5	9.3 ± 0.5			0.10
	CW x 2	90.9 ± 4.5	9.1 ± 0.5			0.10
	CW + PW	92.2 ± 4.6	7.8 ± 0.4			0.08
pp-AA	PW	59.2 ± 3.0	27.5 ± 1.4	0.6 ± 0.03	12.7 ± 0.6	0.46
	CW	53.7 ± 2.7	30.3 ± 1.5	0.3 ± 0.02	15.7 ± 0.8	0.56
	CW x 2	64.5 ± 3.2	31.2 ± 1.6	0.7 ± 0.04	3.6 ± 0.2	0.48
	CW + PW	63.0 ± 3.2	33.5 ± 1.7	0.4 ± 0.02	3.1 ± 0.2	0.53
pp-MA	PW	58.1 ± 2.9	33.1 ± 1.7	0.8 ± 0.04	8.0 ± 0.4	0.57
	CW	74.1 ± 3.7	25.7 ± 1.3	0.2 ± 0.01	-	0.35
	CW x 2	64.6 ± 3.2	34.4 ± 1.7	1.0 ± 0.05	-	0.53
	CW + PW	73.5 ± 3.7	26.5 ± 1.3	-	-	0.36

The broad spectra do not show a great difference in elemental composition according to the mode of synthesis since the XPS spectra of the 4 pp-Ac deposits (Fig. 4, Table 4) are similar with peaks assigned to carbon atoms, oxygen atoms in small quantities ^[17] and nitrogen atoms in negligible traces ($< 0.2\%$). The absence of Si 2p and Si 2s peaks shows that the deposited layers are thicker than the analyzed depth. Their carbon proportion is greater than 90%.^[18,19] These high carbon levels indicate that the films are composed mainly of sp^2 and sp^3 carbon bonds. The oxygen proportion (8 - 9%) and the O / C ratio of less than 0.1 are low; so the layers are unlikely oxidized due to a low concentration of free radicals trapped in the polymer layers.

The broad XPS spectra of the 4 pp-AA deposits (Fig. 4, Table 4) show the presence of carbon, oxygen atoms, traces of nitrogen and silicon. The appearance of the Si 2p and Si 2s peaks means that the layer thicknesses are less than that the analyzed one, with marked effect for PW and CW (13 - 15 Si %). Their respective thickness is ≈ 9 nm and ≈ 8 nm (cf Fig. 2). The two other model layer (CW x 2 and CW + PW) spectra show any lower intensity Si peaks explained by thicker films respectively ≈ 18 and 15 nm. For all prepared coatings, the carbon content is between 53 and 63% while the oxygen level is important at around 30%. The O / C ratio appears constant, approximately 0.5 for the 4 deposits, far from the theoretical value equal to 0.75. This deviation is dependent on plasma energy illustrated by the Yasuda ratio (W / FM)^[7] and shown in^[20]. If at first glance, the O / C ratio of the four layers little changes, it must be noticed that this ratio for PW and CW is probably overestimated by the presence of Si-O bonds because of a too low thickness. Only the analysis of high resolution spectra of the carbon peak will allow this ambiguity to be resolved. On the other hand, if we compare only the thickest deposits (CW x 2 and CW + PW), oxidation and therefore stronger functionalization is observed for CW + PW.

The broad XPS spectra of pp-MA deposits (Fig. 4, Table 4) also show carbon, oxygen atoms, traces of nitrogen. The presence of peaks of Si 2p, Si 2s at an 8% level is only observed for the deposition in pulsed wave corresponding to a small thickness around 33 nm. The absence of Si peak for the CW layer having an equivalent thickness (30 nm) illustrates the inhomogeneity of film thickness rather the detection limit of the spectrometer and the resolution limit of the thickness measurement. For the different layers, the carbon content is between 58.1% and 74.1%; the percentage of oxygen varies more significantly compared to other polymers from 25.7 to 34.4%. The O / C ratio varying from 0.35 to 0.57 is higher than those described in the literature but the plasma conditions are different.^[21] The value of the O / C ratio of PW as for the pp-AA layers is overestimated due to the possible thickness heterogeneity and the detection of the Si / SiO₂ wafer. Moreover, the chemical structure of pp-MA is dependent on the deposition time, more than on the plasma process. Namely, a long time for the same type of procedure as CW x 2 probably generates thermal heating of the substrate, degradation or / and reorganization of the layer resulting in a stronger oxidation and high O / C ratio. Whereas for CW + PW, more than half of the deposition time (20 min) is devoted to a pulsed deposition for which the electron and ion bombardments are discontinuous.

In order to more accurately determine the chemical structure of each model layer, the decomposition of the C1s high resolution XPS spectra was performed (Fig. 5-7, Table 5-7).



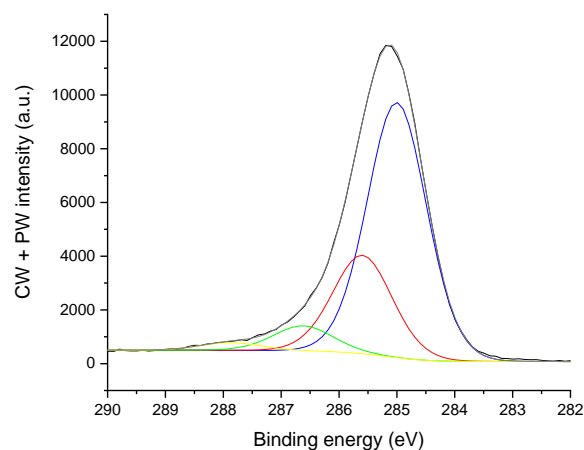
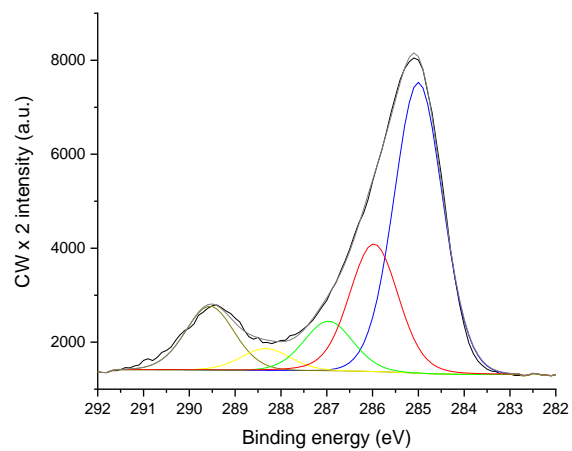
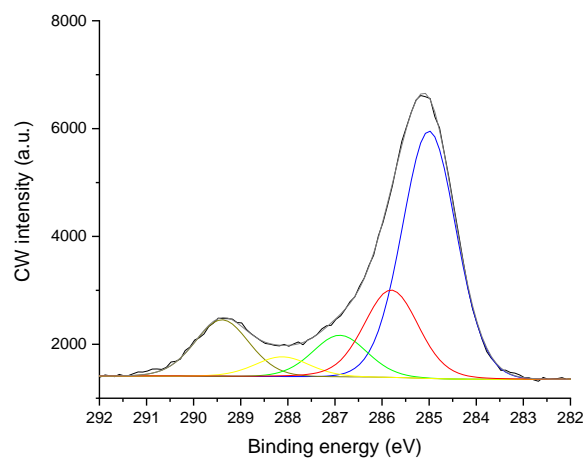
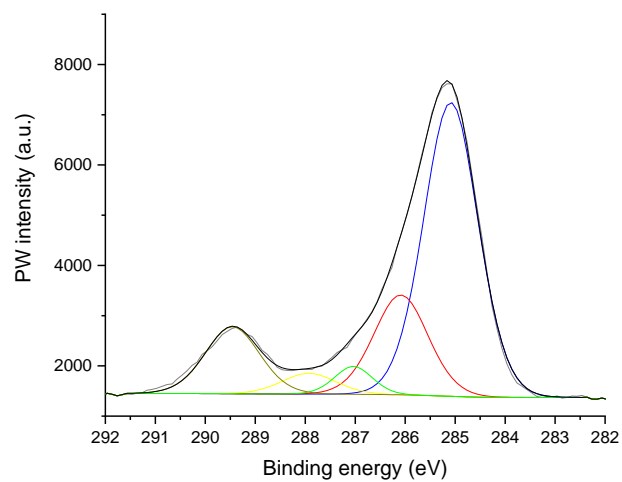


Fig. 5: C 1s high resolution spectra of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm)

Table 5: Assignment and proportion (%) of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm).

	<u>C=C, C-C / C-H</u>	<u>C-OH</u>	<u>C-O-C</u>	<u>C=O</u>	<u>COOH / COOR</u>
Binding energy (eV)	285.0	285.8	286.8	287.9	289.0
PW	63.7	27.4	6.6	2.3	-
CW	64.1	25.6	6.6	2.9	0.8
CW x 2	67.2	22.9	6.9	3.0	-
CW + PWS	66.0	25.5	6.5	2.0	-

The decomposed C 1s spectra with their attribution of each component for the pp-Ac layers are shown in Fig. 5 and Table 5. The peak shapes of the four layers are similar with the most intense component at 285.0 eV assigned to C-C / C-H and C = C. Indeed, these two substructures are superimposed. Alcohol groups (C-OH), ether (C-O-C), ketone (C=O) are also identified respectively at 285.8 eV, 286.8 eV, 287.9 eV. Acid or ester groups at 289.0 eV in very low proportion are only detected for CW. The comparison of CW, CW x 2, CW + PW spectra with that one issued from PW layer shows a higher proportion of sp^2 and sp^3 carbon (C -C / CH and C = C) than of oxides (C-OH, C-OC, C = O), specifically for CW x 2. Unfortunately, it is not possible to conclude more deeply about the dependence of the proportion of sp^2 carbon depending on the operating process.



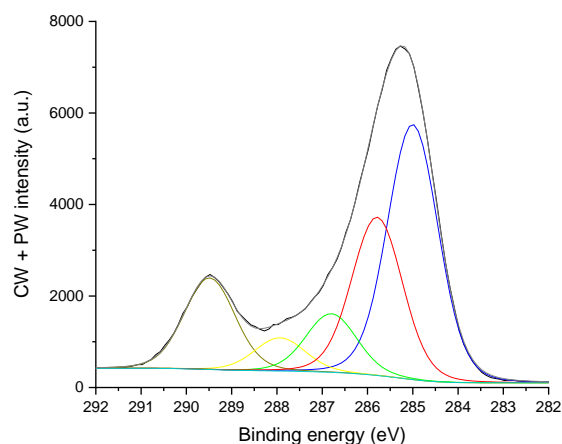
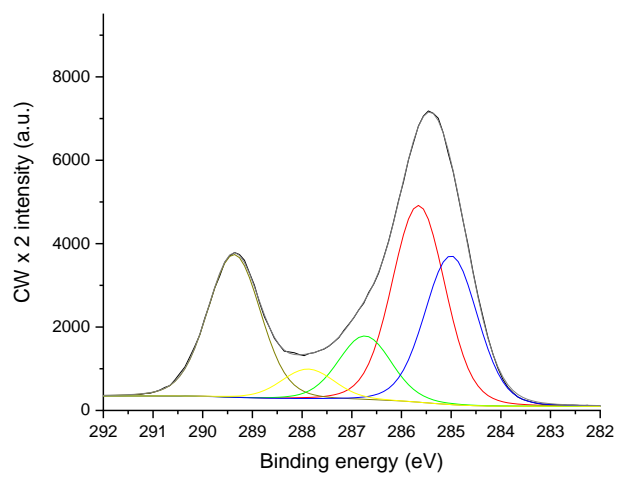
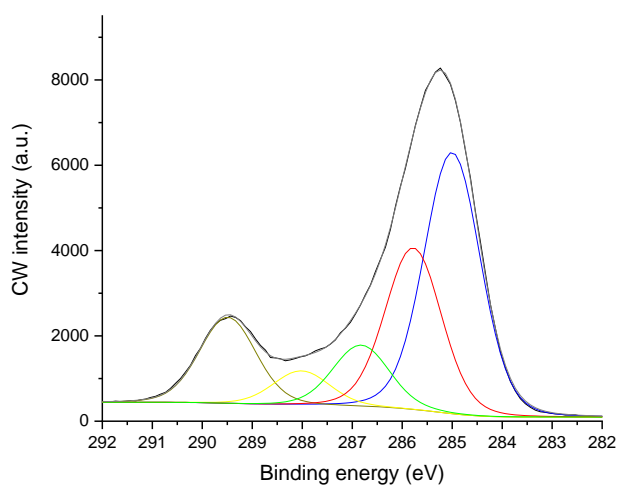
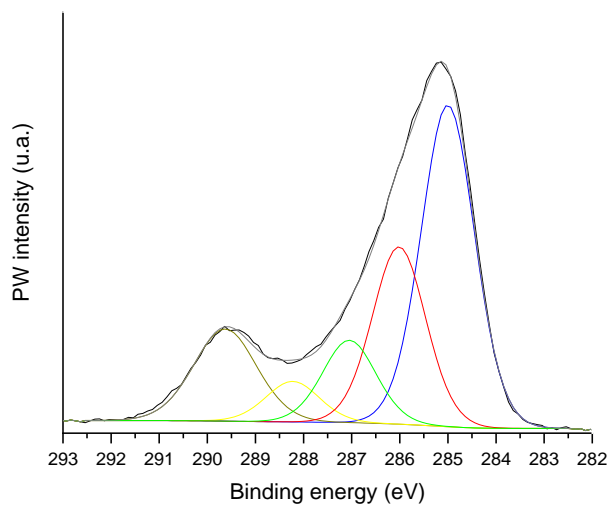


Fig. 6: C 1s high resolution spectra of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-AA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

Table 6: Assignment and proportion (%) of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-AA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

	$\underline{\text{C}}=\text{C}, \underline{\text{C}}-\text{C}/ \underline{\text{C}}-\text{H}$	$\underline{\text{C}}-\text{COOR}, \underline{\text{C}}-\text{OH}$	$\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\underline{\text{C}}\text{OOR}$
Binding energy (eV)	285.0	285.8 - 286.1	286.9 - 287.2	287.9 - 288.3	289.4 - 289.7
PW	58.6	20.0	3.9	4.1	13.4
CW	54.4	19.7	9.1	4.3	12.5
CW x 2	52.2	23.5	8.9	3.9	11.5
CW + PW	48.6	25.2	9.1	3.9	13.2

The shape of the high resolution spectra for all four layers is similar (Fig. 6, Table 6) with consistent contributions to polyacrylic acid structure. The shift of the maximum peaks ± 0.5 eV is related to the degree of crosslinking of the polymer. The proportion of C-C/ C-H and C = C bonds decreases from 58.7 % to 48.6 % probably due to the stronger precursor fragmentation in a continuous wave. As regards the variation on the oxygenated groups, only the proportions of C-O-C and COOR change according to the discharge wave. Indeed, the PW layer has the lowest proportion of C-O-C (3.9%); the PW and CW + PW layers have the highest acid concentration (respectively 13.4 and 13.2%) showing thereby little fragmentation of the precursor. These variations confirm those of Pleskunov *et al.* [27] the percentage of the acid and ester groups increases when the duty cycle decreases, that is to say for a higher t_{off} or a short t_{off} . As the duty cycle is 100 % for deposits in continuous wave, the percentage of acid / ester is lower compared to deposits in pulsed wave as confirmed by FTIR analysis.



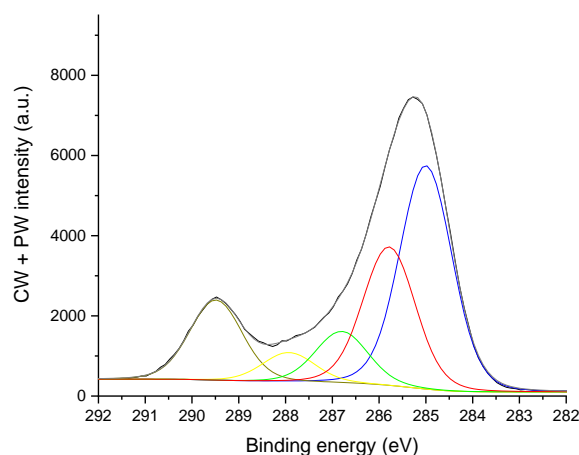


Fig. 7: C 1s high resolution spectra of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

	$\underline{\text{C}}=\text{C}$, $\underline{\text{C}}-\text{C}/\underline{\text{C}}-\text{H}$	$\underline{\text{C}}-\text{COOR}$, $\underline{\text{C}}-\text{OH}$	$\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}$	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\underline{\text{C}}\text{OOR}$
Binding energy (eV)	285.0	285.7 - 286.1	286.8 - 287.3	287.9 - 288.0	289.1 - 289.4
PW	44.0	24.3	11.3	5.6	14.9
CW	43.2	26.7	10.1	5.7	14.3
CW x 2	25.5	33.8	11.0	5.1	24.6
CW + PW	42.73	26.5	9.8	5.6	15.4

Table 7: Assignment and proportion (%) of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

Similarly, to pp-AA deposits, the decomposition of the high resolution C 1s spectra of the four pp-MA is divided into 5 components (Fig. 7 and Table 7). With the exception of the CW x 2 layer, the proportions of the different substructures are all of the same order of magnitude. In the case of this layer, the percentage of carboxylic acid and ester is higher (24.4% vs. 14-15%). This should be interpreted as a cleavage of the C = C bonds or of the anhydride rather than anhydride retention as described in the literature for pulsed wave deposits.^[23]

In summary, the CW, CW x 2 and CW + PW layers from acetylene show a higher proportion of sp^2 and sp^3 carbon (C = C and C - C / CH) than the PW layer. Unfortunately, it is not possible to conclude as to the proportion of sp^2 carbon depending on the process. For acrylic acid, if we compare only the thickest deposits (CW x 2 and CW + PW), oxidation and therefore stronger functionalization is observed for CW + PW. Finally, the chemical structure of pp-MA is dependent on the overall deposition time, more than on the wave.

Surface free energy calculated from wetting measurements

The wetting measurements have the advantage of being more sensitive to extreme surface functionalization compared to XPS spectroscopy. Therefore, the contact angles with water or diiodomethane (WCA or DCA) were determined, followed by the calculation of free surface energies (SFE) and its dispersive and polar components.

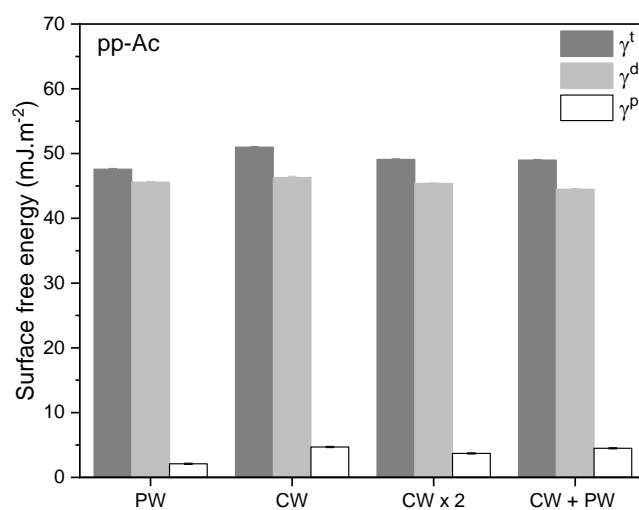
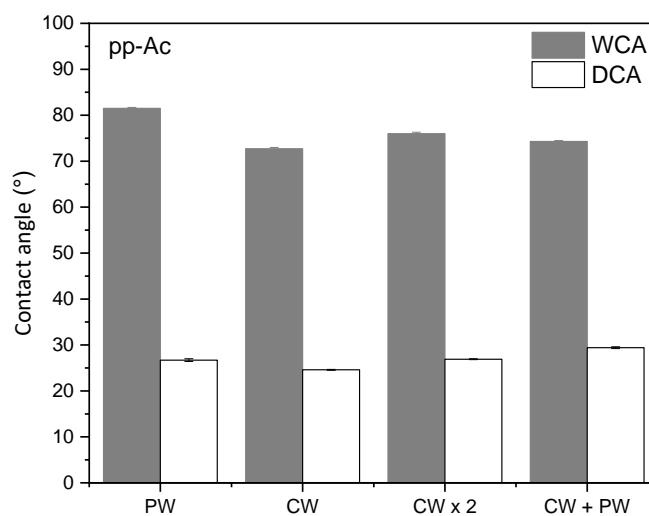


Fig. 8: Contact angles and surface free energies of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-Ac: $P = 50$ W, $Q = 40$ sccm)

This graph (Fig. 8) shows the contact angles with water and diiodomethane of the four pp-Ac layers and the calculated SFE. The contact angles with water are equal to $81.5 \pm 0.2^\circ$ on PW as also observed in ^[24], 72.7 ± 0.3 and $76.0 \pm 0.3^\circ$ respectively on CW and CW x 2, and $74.3 \pm 0.2^\circ$ for CW + PW. The CW + PW layer is closer to the layers obtained in continuous wave. The PW layer is the most hydrophobic showing the preservation of the hydrocarbon character. DCA variations, even if they are more restricted with the following values 26.7 ± 0.3 for PW, 24.6 ± 0.1 for CW, 26.9 ± 0.1 for CW x 2 and 29.4 ± 0.2 for CW + PW clearly indicate this hydrocarbon character of the PW and CW + PW layers. The associated SFEs and the dispersive component little vary with a difference of 2.4 mJ.m^{-2} for the SFE and 1.8 mJ.m^{-2} for the dispersive term, with nevertheless the lowest value of SFE for the PW layer, a confirmed result with the polar term of 2.1 mJ.m^{-2} , two less important than for the other layers. PW is therefore the most hydrocarbon layer followed by CW x 2, CW + PW and CW.

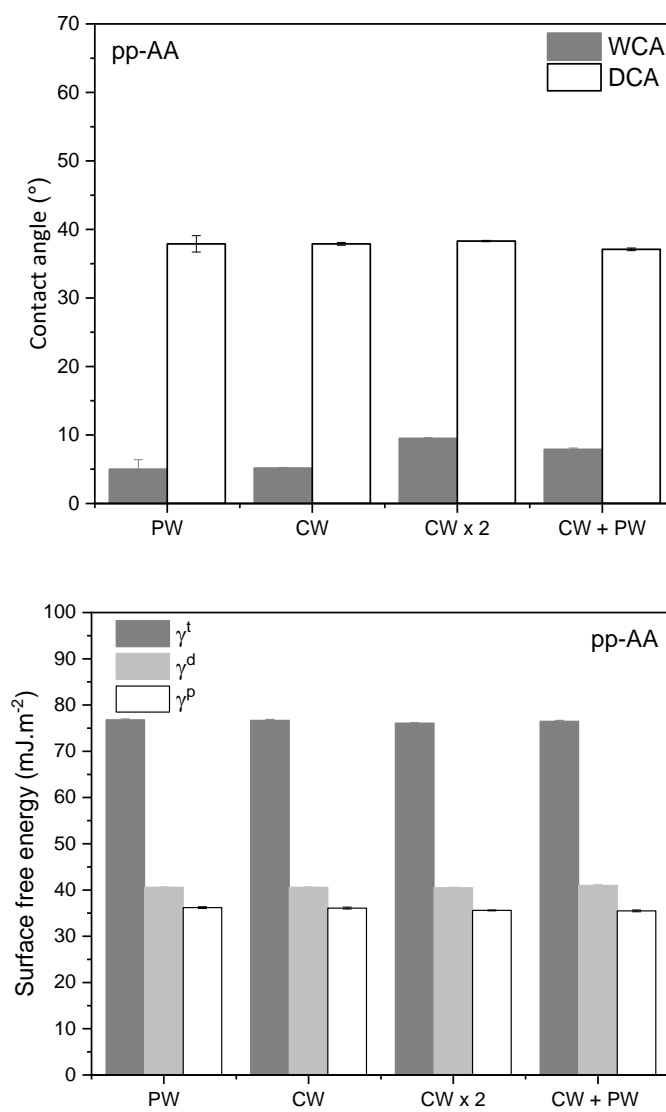


Fig. 9: Contact angles and surface free energies of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-AA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

Similarly, WCA and DCA are measured and SFEs calculated for pp-AA (Fig. 9). The contact angles with water for the 4 deposits are $5.0 \pm 1.4^\circ$ for PW, $5.2 \pm 0.1^\circ$ for CW, $9.5 \pm 0.1^\circ$ for CW x 2 and $7.9 \pm 0.2^\circ$ for CW + PW. Unlike pp-Ac, the presence of hydrophilic groups such as the acid group allows for a very hydrophilic surface. The lowest value of WCA is obtained for PW whereas the highest value of WCA corresponds to CW x 2. The 2 other layers have intermediate values. These results are in agreement with the results of XPS C 1s high resolution linking well acid concentration and wettability. ^[25] Conversely, while the deposition is carried out

in a continuous wave (CW or CW x 2), the surface becomes more hydrophobic because probably more crosslinked, the plasma phase exhibiting greater densities of precursor fragments. The DCA contact angles are respectively $37.9 \pm 1.2^\circ$ for PW and CW $38.3 \pm 0.1^\circ$ for CWx2 and $37, 1 \pm 0.2^\circ$ for CW + PW. These DCA results show a surface whose moderately oleophilic character is little dependent on the deposition procedure. The SFEs are all very high, between 76.1 mJ.m^{-2} to 76.8 mJ.m^{-2} and therefore very close to the surface tension of water. The dispersive components vary from 40.5 mJ.m^{-2} to 41 mJ.m^{-2} and the polar term is between 35.5 mJ.m^{-2} and 36.2 mJ.m^{-2} . These layers therefore have a wetting behavior close to superhydrophilic surfaces, consequently the theories allowing the calculation of the SFE are limited. For this precursor, the measurement of WCA and DCA is more reliable than the determination of SFE.

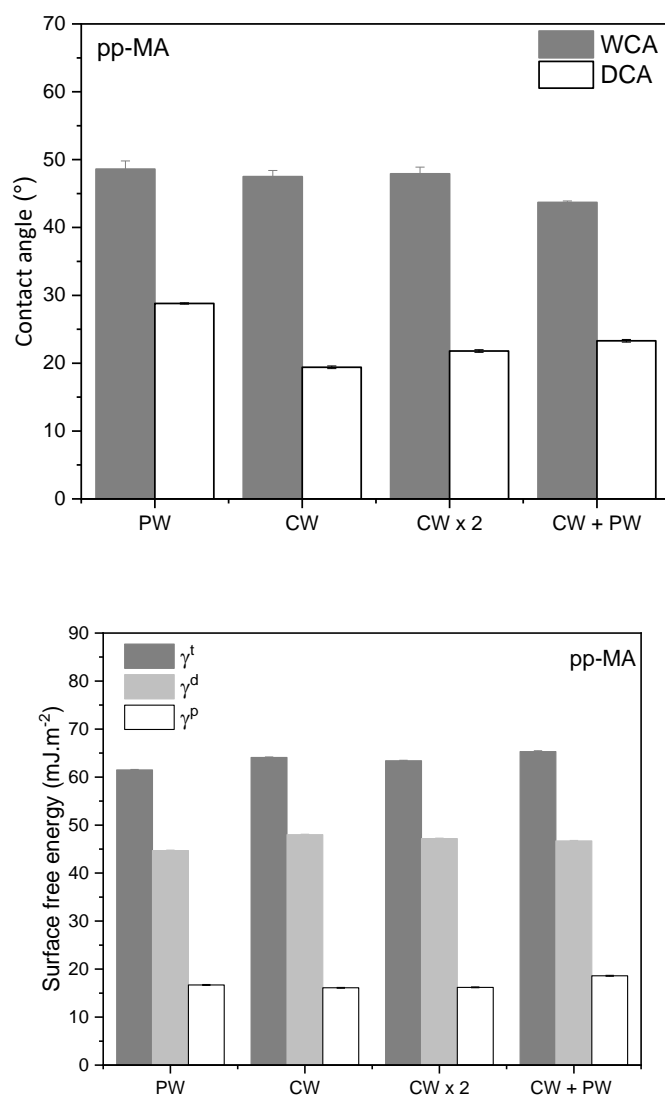


Fig. 10: Contact angles and surface free energies of PW, CW, CW x 2 and CW + PW layers (pp-MA: $P = 10$ W, $p = 0.01$ mbar)

The four pp-MA layers are less hydrophobic than the pp-Ac and less hydrophilic than the pp-AA (Fig. 10). Indeed, the WCA value of PW is $48.6 \pm 1.2^\circ$, that of CW $47.5 \pm 0.9^\circ$, that of CW x 2 $47.9 \pm 1.0^\circ$ and that of CW + PW $43.7 \pm 0.2^\circ$. Alone, the CW + PW layer has a slightly more marked hydrophilic character. Unlike WCAs, DCA values seem to vary a bit more depending on the deposit method. The highest value is for deposition in pulsed wave at $28.8 \pm 0.1^\circ$. A decrease of 10° was observed for the CW deposition with $19.4 \pm 0.2^\circ$. A smaller decrease ($21.8 \pm 0.2^\circ$) is also noted for the CW x 2 deposition. The CW + PW bilayer has an intermediate value at the DCA

of PW and CW, namely, and $23.3 \pm 0, 2^\circ$. This variation of the oleophilic character is to be linked to the deposition procedure with a loss of the chemical functions of the precursor and a more accentuated crosslinking of the layer with the deposits of CW and CW x 2. The strongest is noted for the CW + PW layer with 65.3 mJ.m^{-2} , the weakest with CW x 2 ($63.4 \pm 0.2 \text{ mJ.m}^{-2}$). The SFE of PW is intermediate although its polar component is higher (16.7 mJ.m^{-2}) than those of CW and CW x 2 (respectively 16.1 mJ.m^{-2} and 16.7 mJ.m^{-2}) but less strong than CW + PW (18.6 mJ.m^{-2}). The layers synthesized with all or part of a pulsed wave are more hydrophilic and therefore a greater retention of the anhydride function.

In summary, for acetylene, the PW layer is the most hydrophobic showing the preservation of the hydrocarbon character. The CW + PW layer is for its part closer to the layers obtained in continuous wave. With acrylic acid, unlike pp-Ac, the presence of hydrophilic groups such as the acid group makes it possible to have a very hydrophilic or even superhydrophilic surface and therefore only the contact angles need to be taken into consideration. The lowest value of WCA is obtained for PW whereas the highest value of WCA corresponds to CW x 2. The 2 other layers have intermediate values. Finally, the four pp-MA layers are less hydrophobic than those pp-Ac and less hydrophilic than those pp-AA. Alone, the CW + PW layer has a slightly more marked hydrophilic character. The oleophilic character of each of the deposits is to be linked to the type of frequency chosen (continuous or pulsed) with a loss of the chemical functions of the precursor and a more accentuated crosslinking of the layer with the deposits of CW and CW x 2. The layers synthesized with all or part of a pulsed wave are more hydrophilic and therefore a greater retention of the anhydride function.

In comparison with the elastomeric models, adhesion will always be favored for pp-Ac and the least for pp-AA knowing that the NBR and FKM elastomers have $90.9 \pm 1.2^\circ$ and $131.2 \pm 3.3^\circ$ with water then $41.3 \pm 1.5^\circ$ and $83.9 \pm 7.3^\circ$ with diiodomethane. As observed with WCA values, the polar surface energy increases with the same order: pp-Ac < pp-MA < pp-AA globally from 3 to 36 mJ.m^{-2} taking into account the 4 different deposits. In addition, the surface energies of the two NBR and FKM elastomers have a surface energy of $39.8 \pm 0.2 \text{ mJ.m}^{-2}$ and $16.3 \pm 0.6 \text{ mJ.m}^{-2}$. As there is little difference in surface energy between the 4 deposits of each polymer, we therefore expect to have a close bond strength between them for the same given plasma polymer if we consider that the wetting is the most important phenomenon. It has already been discussed that in order to have a strong metal-elastomer assembly at least one surface energy of the elastomer is

required which must be close to the surface energy of the adhesive joint. This explanation leads to a better assembly between pp-Ac and the NBR.

3.3 Relevance of the synthesis strategy on the cohesion of a metal / elastomer assembly

In order to prove the efficiency of the adhesive properties with the four model plasma-layers; different assemblies composed of elastomer (FKM or NBR) and metal (stainless steel or aluminum) substrates separated by the plasma coating were prepared as described in the experimental part. After the vulcanization, the assemblies were pulled out using a tack measure. ^[26]

Table 8: Yield stress of the different assemblies (10^5 Pa) versus the type of plasma adhesive

Assembly		PW	CW	CW x 2	CW + PW
Stainless steel - FKM	Without pp	1.9 ± 1.3			
	pp-Ac	4.9 ± 0.4	5.8 ± 1.4	1.8 ± 0.8	3.4 ± 1.5
	pp-AA	10.4 ± 1.7	10.3 ± 1.2	7.8 ± 1.0	9.9 ± 1.0
	pp-MA	14.2 ± 0.5	23.4 ± 0.9	19.3 ± 2.8	11.0 ± 1.2
Aluminum - NBR	Without pp	≈ 0			
	pp-Ac	24.0 ± 0.9	18.3 ± 2.9	23.3 ± 1.6	15.5 ± 2.5
	pp-AA	1.3 ± 0.7	0.9 ± 0.4	4.5 ± 1.7	1.2 ± 0.4
	pp-MA	17.4 ± 2.9	6.4 ± 3.8	4.0 ± 0.9	8.0 ± 2.1

Without any plasma layer, the stainless steel - FKM assembly has poor mechanical behavior since its rupture is heterogeneous appearing at low yield stress around $1.9 \pm 1.4 \cdot 10^5$ Pa. The plasma deposition induces, whatever the type of model plasma adhesive, improves the assembly cohesion up to 12 times more compared to the blank assembly. The robustness order of the prepared plasma bond is as follows: pp-MA > pp-AA > pp-Ac. Focusing on the pp-Ac, the yield stress of the 4 layers is comprised between $1.8 \pm 0.8 \cdot 10^5$ Pa to $5.8 \pm 1.4 \cdot 10^5$ Pa and lower the thickness is (PW and CW), higher the yield stress is, especially with CW. Thin crosslinked and hydrophobic pp-Ac, as observed for wettability measurements, enhances the fluorinated assembly cohesion. With pp-AA adhesive joint, the thickness and diffusion process do not have great influence while the functionalized and hydrophilic layers (PW and CW + PW, cf XPS analysis) lead to a maximum yield stress even for a hydrophobic and chemically inert material as FKM. However, the yield stress variation, comprised between $7.8 \cdot 10^5$ Pa and $10.4 \cdot 10^5$ Pa for all cases, is weak; therefore, one cannot conclude on a possible chemical anchoring. Pp-MA coating induces an enhancement of

yield stress when prepared under continuous wave (CW and CW x 2), this points out the influence of the hydrophobic character as noticed with FTIR spectroscopy (identification of high alkene concentration).

The aluminum – NBR assembly without any plasma joint is completely dissociated after the vulcanization step. Plasma polymers improve the assembly cohesion with the following order: pp-Ac > pp-MA > pp-AA. This result validates the hypothesis on the SFE criterion (cf wettability measure). NBR and pp-Ac are respectively around 40 mJ.m^{-2} and 49 mJ.m^{-2} . So, closed the plasma polymer SFE is, higher the yield stress is. Beside this thermodynamic adhesion behavior, thickness (diffusion) and functionalization (chemical anchoring) as developed with the four model coatings do not influence the high value of yield stress of this assembly. Pp-AA having the highest value of SFE (around 76 mJ.m^{-2}) do not induce an important increase of the assembly cohesion, except to a lesser extent with CW x 2 layer. With pp-MA, the chemical anchoring due maleic group retention has an effect since the corresponding PW and CW + PW yield stress values are increasing respectively $17.4 \pm 2.9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ and $8.0 \pm 2.1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

4. Conclusion

A new experimental strategy preparing several types of coatings was developed using different plasma routes. This strategy emphasizes either the preservation (or little degradation) of the chemical functions of the precursor, or obtaining a thick, highly crosslinked deposit. This approach also allows a combination of the two effects. The synthesis of these four model layers should make it possible to assess the adhesion mechanisms during the adhesive vulcanization of two different elastomers. For such a goal, plasma polymerization was carried under pulsed or continuous wave. Kinetic study allows to adjust the total deposition time and the film thickness, the second can vary in the ratio of one to two. The FTIR analysis confirms the chemical function of the PW layers while the XPS interpretation is more dependent on the chemical nature and deposition rate of the precursor. From the SFE determination, it appears that PW pp-Ac is the most hydrophobic while the other layers issued of AA and MA are hydrophilic, even superhydrophilic specially for PW and CW + PW pp-AA. These plasma polymers were applied as adhesive joint for metal – elastomer assemblies and the assembly cohesion was discussed in function of the different adhesion

mechanisms. It appears that the thermodynamic criteria, the hydrophobicity or the thickness depending of the plasma polymer and elastomer properties enhance the yield stress.

Acknowledgments

This study is part of the Plasma-Bond project supported by the French agency ANR. The authors wish to acknowledge and to associate the industrial and academic partners of this project; respectively EFJM, Safran.

4. References

- [1] Y. Zhou, B. Rossi, Q. Zhou, L. Hihara, A. Dhinojwala, M. D. Foster, *Langmuir* **2020**, *36*, 837.
- [2] S.A. Visser, C.E. Hewitt, J. Fornalik, G. Braunstein, C. Srividya, S. V. Babu, *Surface and Coatings Technology* **1997**, *96*, 210.
- [3] W. Shen, B. Jiang, S.M. Gasworth, H. Mukamal, *Tribology International* **2001**, *34*, 135-142.
- [4] K. He, Y. Liua, J. Gong, P. Zeng, X. Kong, X.L. Yang, C. Yang, Y. Yu, R. Liang, Q. Ou, *Applied Surface Science* **2016**, *382*, 288.
- [5] L. Korner, A. Sonnenfeld, P.R. von Rohr, *Plasma Process. Polym.* **2009**, *6*, S660.
- [6] M. Ji, L. Benyahia, F. Poncin-Epaillard, *Proceed. Plathinium* **2019**, 33.
- [7] H. K. Yasuda *Plasma Polymerization*; Academic Press: New York, 1985.
- [8] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, 2004
- [9] A.E. Lefohn, N.M. Mackie, E.R. Fisher, *Plasmas and Polymers* **1998**, *3* (4), 197.
- [10] B. Thierry, M. Jasieniak, LCP. de Smet, K. Vasilev, HJ. Griesser, *Langmuir* **2008**, *24* (18), 10187.
- [11] A. Manakhov, L. Zajíčková, M. Eliáš, J. Čechal, J. Polčák, J. Hnilica, S. Bittnerová, D. Nečas, *D. Plasma Processes and Polymers* **2014**, *11* (6), 532.
- [12] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 2nd ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **2008**; b-003-108602.
- [13] K. Ichihara, T. Kawai, M. Kaji, M.A. Noda, *Agr. Bio. Chem.* **1976**, *40*(2), 353.
- [14] MR. Alexander, S. Payan, TM. Duc, *Surface and Interface Analysis* **1998**, *26* (13), 961–973.
- [15] A. Larrañaga, S. Petisco, R. Villanueva, JJ. Iturri, S. Moya, E. Meaurio, JR. Sarasua, *European Technical Conference-Society of Plastic Engineers*; 2011.
- [16] G. Socrates. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (5), 1671.
- [17] I. Retzko, JF. Friedrich, A. Lippitz, WES. Unger, W. E. S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, *121* (1), 111.
- [18] G. Le Dû, N. Celini, F. Bergaya, F. Poncin-Epaillard, *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201* (12), 5815.
- [19] J. Friedrich, R. Mix, G. Kühn, I. Retzko, A. Schönhals, W. Unger, *Composite Interfaces* **2003**, *10* (2–3), 173.
- [20] A. Fahmy, TA. Mohamed, A. Schönhals, *Plasma Chem Plasma Process* **2015**, *35* (2), 303.

- [21] F. Siffer, A. Ponche, P. Fioux, J. Schultz, V. Roucoules, *Analytica Chimica Acta* **2005**, 539 (1), 289.
- [22] P. Pleskunov, D. Nikitin, R. Tafiichuk, A. Shelemin, J. Hanuš, I. Khalakhan, A. Choukourov, *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, 10.1021.
- [23] S. Schiller, J. Hu, ATA. Jenkins, RB. Timmons, FS. Sanchez-Estrada, W. Knoll, R. Förch, *Chemistry of Materials* **2002**, 14 (1), 235.
- [24] M. Samadi, A. Eshaghi, SR. Bakhshi, AA. Aghaei, *Opt Quant Electron* **2018**, 50 (4), 193.
- [25] M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, JP. Borra, *Plasma Processes and Polymers* **2007**, 4 (4), 360.
- [26] GR. Hamed, *Rubber Chemistry and Technology* **1981**, 54 (3), 576.

Chapitre V

Etude de la vulcanisation et l'adhésion
d'assemblages modèles laboratoire

Chapitre V : Etude de la vulcanisation et l'adhésion d'assemblages modèles laboratoire

1	Introduction.....	152
2	Choix des substrats et élastomères.....	153
3	Elaboration et caractérisation des assemblages plasma-bond	156
3.1	Suivi rhéologique de la vulcanisation adhésive.....	156
3.2	Influence de la nature du joint adhésif plasma-bond sur la tenue des assemblages	164
3.2.1	Description du test de tack et application aux assemblages étudiés.....	164
3.2.2	Corrélation entre la rhéologie et le test de tack des assemblages Al – polymère plasma – NBR	168
3.2.3	Corrélation entre la rhéologie et le test de tack des assemblages inox – polymère plasma – FKM.....	170
4	Etude des mécanismes d'adhésion par corrélation entre les contraintes d'arrachage et les différents paramètres étudiés.....	172
4.1	Etude de l'effet des propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques pour détermination de mécanisme d'adhésion des assemblages Al – polymère plasma – NBR.....	173
4.1.1	Etude de l'effet physique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR.....	173
4.1.2	Etude de l'effet thermodynamique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR	174
4.1.3	Etude de l'effet chimique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR.....	177
4.1.4	Etude de l'effet multiparamétrique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR	178
4.1.5	Type de rupture	182
4.2	Etude de l'effet des propriétés chimiques, physico-chimique et thermodynamique pour détermination de mécanisme d'adhésion des assemblages inox – polymère plasma – FKM.....	183
4.2.1	Etude de l'effet physique sur la force d'arrachage	183
4.2.2	Etude de l'effet thermodynamique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage inox – FKM	184
4.2.3	Etude de l'effet chimique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage inox – FKM... ..	186
4.2.4	Etude de l'effet multiparamétrique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage inox – FKM	189
4.2.5	Type de rupture	192
5	Conclusion	193
6	Références.....	196

Chapitre V : Etude de la vulcanisation et l'adhésion d'assemblages modèles laboratoire

1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à la polymérisation plasma de différents précurseurs (acétylène Ac, acide acrylique AA et anhydride maléique AM) pour préparer des joints adhésifs originaux. Quatre dépôts modèles ont été préparés représentant soit l'ancrage chimique (PW et CW + PW) en plus de l'interdiffusion quand la couche est suffisamment épaisse (CW et CW x 2). Ces couches ont été caractérisées par différentes analyses physicochimiques permettant de mettre en évidence la fonctionnalité de surface ou dans l'épaisseur et, par conséquent, la rétention ou non de la structure chimique du précurseur. Les mécanismes d'adhésion qui peuvent avoir lieu sont présentés sur le **Schéma 1**.

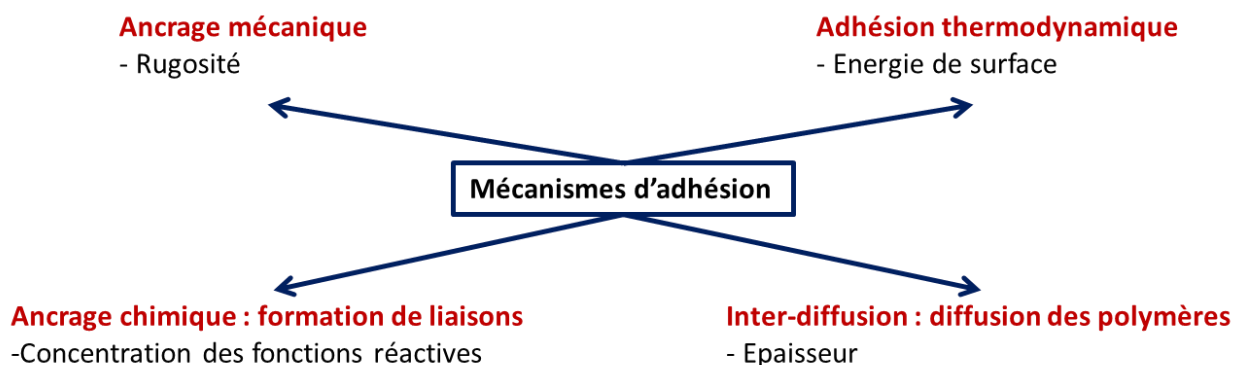


Schéma 1 Hypothèse de mécanismes d'adhésion possibles au niveau du joint plasma

L'objectif de ce chapitre est de réaliser les assemblages « métal – joint plasma – élastomère ». Cette étude permettra de valider la performance des joints pp-Ac, pp-AA et pp-AM déposés par voie plasma après la vulcanisation de l'élastomère, de conforter ou non les hypothèses sur les mécanismes d'adhésion tels que l'adhésion chimique par la formation des liaisons covalentes à l'interface polymère plasma / élastomère, l'adhésion thermodynamique ou encore l'interdiffusion à l'interphase entre le substrat et l'élastomère. Par conséquent, il est indispensable de définir les relations entre la structure chimique, la physico-chimie du joint et la tenue mécanique de l'assemblage.

Pour ce faire, nous allons dans un premier temps étudier la cinétique de vulcanisation de l'élastomère par rhéométrie en fonction de la température afin de suivre la vulcanisation de l'élastomère. Deux élastomères, le butadiène-acrylonitrile (NBR) et le fluoroélastomère (FKM), et deux substrats métalliques, l'acier inoxydable (inox) et l'aluminium (Al) ont été choisis en fonction de l'application industrielle.

Après la vulcanisation, la tenue de l'assemblage et donc la performance du joint plasma est appréciée par un test de tack (*cf. chapitre I*). Pour élucider les mécanismes responsables de l'adhésion du joint et sa performance, nous avons procédé à différentes analyses mettant en jeu plusieurs échelles. A l'échelle moléculaire, nous avons corrélé les forces d'arrachage obtenues par le test de tack aux fonctions réactives étudiées par FTIR (C=C et C-O) et XPS (C=C, C-C / C-H et C=O). A une échelle plus globale, nous proposons de comparer au travail d'adhésion et l'énergie libre interfaciale entre le substrat traité par plasma et l'élastomère (*définition cf. chapitre I*). D'un point de vue de la diffusion, l'épaisseur du joint adhésif plasma sera prise en compte.

2 Choix des substrats et élastomères

Les substrats et élastomères étudiés pour ces travaux de thèse ont été choisis en fonction des besoins des partenaires du projet (sociétés Safran et EFJM).

➤ Substrats utilisés :

Pour réaliser les assemblages «métal – joint plasma – élastomère », deux types de substrats sont sélectionnés, l'acier inoxydable (316L) et l'aluminium (7050), largement utilisés dans les supports de moteurs ¹. Ces deux substrats sont des alliages à base de fer et d'aluminium respectivement. Leurs compositions chimiques détaillées sont décrites dans le chapitre II. Ces deux alliages sont largement utilisés en raison de leur résistance à la corrosion et à la fracture ². L'ancrage mécanique venant de la rugosité des substrats ne sera pas abordé dans ce chapitre étant donné que l'étude porte toujours sur les mêmes substrats mais le sera dans le chapitre VI.

Les surfaces métalliques nettoyées préalablement à l'acétone et à l'éthanol sont prétraitées au plasma d'argon afin d'éliminer les couches d'oxydes labiles et d'améliorer l'adhésion du polymère plasma sur les substrats ^{3,4}. Les conditions du prétraitement plasma argon sont les suivantes : $P = 200 \text{ W}$, $Q = 20 \text{ sccm}$ et $t = 20 \text{ min}$. Le dépôt est réalisé directement après le prétraitement sans rupture du vide. Une fois le dépôt réalisé, les échantillons sont stockés dans le dessiccateur sous vide ne dépassant pas 24 h pour minimiser tout contact avec l'humidité et l'air pouvant conduire au vieillissement du joint plasma. Cette méthodologie est appliquée pour tous les assemblages réalisés dans ces travaux de thèse.

➤ **Elastomères utilisés :**

Deux élastomères, également largement employés par les industriels partenaires sont sélectionnés.

Le premier élastomère étudié est le FKM. La composition la plus connue pour le FKM est le copolymère à base de fluorure de vinylidène et hexafluoropropylène. Le FKM est synthétisé par une polymérisation en émulsion des deux monomères ⁵. Le copolymère obtenu est statistique. L'ajout de HFP permet d'avoir un matériau plus souple que le poly(VDF) seul. La réticulation du fluoroélastomère peut se faire par plusieurs réticulants tels que les composés aminés, les peroxydes ou encore les bisphénols. L'utilisation des bisphénols consiste à générer une insaturation (double liaison) sur la chaîne macromoléculaire par l'élimination d'acide fluorhydrique (HF).

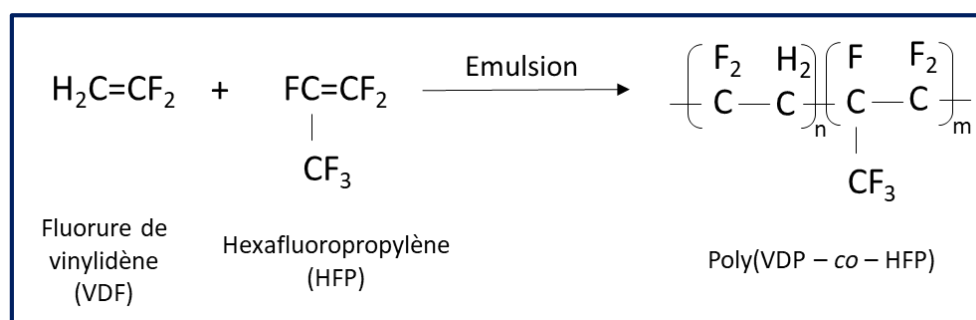


Figure 1 Copolymérisation du fluorure de vinylidène (VDF) et de l'hexafluoropropylène (HFP) donnant lieu au FKM ⁵

Cet élastomère a une excellente résistance aux produits chimiques tels que les acides/bases, les huiles, les hydrocarbures, les solvants non polaires et au dioxygène. Il

possède aussi une bonne résistance photonique et thermomécanique jusqu'à 250 °C ⁶. C'est principalement pour ces différentes raisons qu'il est couramment employé dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et du spatial ^{7,8}.

Le deuxième élastomère étudié est un mélange NBR (poly(butadiène – co – acrylonitrile)) / PVC (poly(chlorure de vinyle)) d'usage spécial ⁹ souvent employé ou dans la tuyauterie comme joint au niveau du moteur. La proportion de PVC dépend des propriétés visées dans les applications finales. Sa formule chimique est présentée en dessous (**Figure 2**). Au sein de ce mélange, il y a d'autres adjuvants y compris les précurseurs de vulcanisation à pourcentage non communiqué. Nous allons essentiellement discuter l'élastomère lui-même sans tenir compte de toute la formulation de l'élastomère. La teneur en acrylonitrile dans le NBR est de 28 %. La proportion de PVC ajoutée lors du malaxage est de l'ordre de 30 % ¹⁰. Cet élastomère est synthétisé par copolymérisation radicalaire en émulsion du butadiène et de l'acrylonitrile.

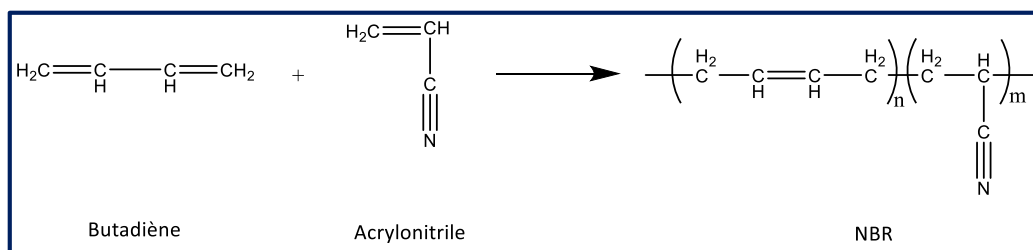


Figure 2 Copolymérisation du butadiène et de l'acrylonitrile donnant lieu au NBR

La présence de doubles liaisons carbone – carbone dans ces deux élastomères permet la réaction de réticulation ou de vulcanisation en présence du soufre (*cf. Chapitre I*). Toutefois ces doubles liaisons rendent le NBR sensible à l'oxydation à l'air ou en présence d'ozone produit lors du fonctionnement des moteurs diesel ou essence et autres équipements électriques ¹¹. L'ajout du PVC diminue la réaction interfaciale ¹², la décomposition thermique du NBR ¹³. Le PVC améliore la résistance au carburant, d'une façon plus générale aux huiles ¹⁴ et apporte une meilleure tenue mécanique ¹⁵ notamment en traction et au pelage en rigidifiant le mélange. Ce vulcanisat est bien adapté pour l'industrie aéronautique car il possède une bonne résistivité électrique ¹¹ et une bonne résistance aux intempéries, à l'abrasion, aux flammes¹⁶⁻¹⁸. À noter que tout le long de ce chapitre le NBR/PVC sera dénommé par NBR afin d'alléger le texte.

➤ **Assemblages étudiés :**

Les couples métal/élastomère étudiés dans ce chapitre sont l'acier inoxydable et le FKM appelé « inox – FKM », l'aluminium et le NBR dénommé « Al – NBR ». Ces couples sont sélectionnés car ils constituent les références cibles de Safran et EFJM.

3 Elaboration et caractérisation des assemblages plasma-bond

Dans cette partie, nous allons élaborer les différents assemblages en présence des polymères plasma déposés selon la stratégie expérimentale étudiée dans le chapitre précédent. Pour ce faire, la vulcanisation adhésive a été étudiée par le suivi rhéologique puis la tenue mécanique des assemblages est caractérisée par le tack afin de mesurer les forces d'arrachage nécessaires jusqu'à une rupture complète des assemblages.

3.1 Suivi rhéologique de la vulcanisation adhésive

La caractérisation des assemblages plasma-bond implique un suivi de la cinétique de vulcanisation des différents systèmes en fonction du temps et de la température. Ce suivi est réalisé par la mesure en fonction du temps et de la température des grandeurs viscoélastiques des élastomères en contact avec les joints plasma déposés sur les substrats métalliques. La forme de l'assemblage est donnée dans la **Figure 3** ci-dessous :

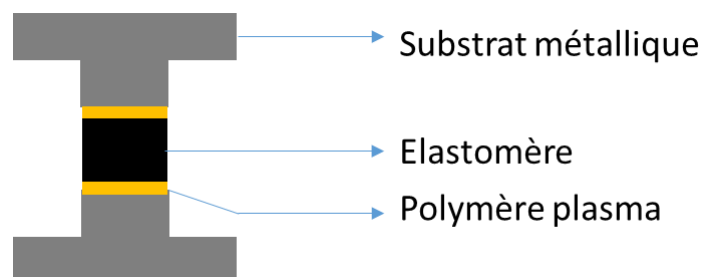


Figure 3 Représentation schématique d'un assemblage métal-élastomère avec joint adhésif élaboré par voie plasma pour le suivi de vulcanisation par rhéologie

Le rhéomètre utilisé dans ces expériences est un rhéomètre à déformation imposée (ARESG2, TA Instruments, France). Il est équipé d'un four thermostaté à chauffage convectif à

air pulsé. La géométrie sélectionnée est un plan/plan de 8 mm de diamètre. Ceci impose donc de déposer le polymère plasma sur deux substrats qui constituent la géométrie. L'élastomère est placé entre les deux substrats à l'interface des deux dépôts plasma. L'ensemble du montage est placé dans le four. Les substrats sont amenés juste au contact de l'élastomère sans appliquer de force de compression. La vulcanisation démarre avec un chauffage rapide de l'ambiante à la température de vulcanisation qui est de 180 °C dans le cas du FKM et 160 °C pour le NBR. La température de vulcanisation a été choisie selon les normes imposées de nos partenaires industriels. De plus, le NBR ne peut être chauffé à plus haute température car au-delà de cette température, l'élastomère commence à se dégrader. Lorsque la température du four atteint un point de consigne égale à la température de vulcanisation -10 °C, une force de compression de 14,71 N soit 1500 g est appliquée afin de forcer le contact entre la couche polymère plasma et l'élastomère. Ceci correspond à une contrainte compression de $2,9 \cdot 10^5$ Pa. Cette compression facilite l'adhésion de l'élastomère à la surface du substrat et évite, ou a minima, diminue le foisonnement de l'élastomère. En effet, lorsqu'un assemblage est vulcanisé sans maintenir une pression hydrostatique suffisante, le foisonnement de l'élastomère peut engendrer une fragilité de l'assemblage¹⁹. Une illustration est donnée dans la **Figure 4** lors de la vulcanisation du FKM et du NBR sans compression. Cette figure permet de faire une différence au cœur de l'élastomère avant et après vulcanisation par la coupe transversale de l'élastomère. Après vulcanisation, les images sont inclinées quelques degrés. Les clichés MEB montrent clairement l'apparition de protubérances issues de la formation de bulles pour le FKM, phénomène qui n'est pas observé pour le NBR probablement dû aux différentes propriétés physico-chimiques sachant que le NBR est plus mou que le FKM à l'état cru. Les bulles observées dans le FKM sont probablement issues du malaxage (ou calandrage) de l'élastomère effectué avec deux cylindres en rotation inverse. Par ailleurs, cette procédure a pour avantage de se rapprocher de celles déployées sur les deux sites industriels qui se font généralement sous pression entre 100 et 50 bars dans un autoclave ou dans un moule à chaud sous vide.

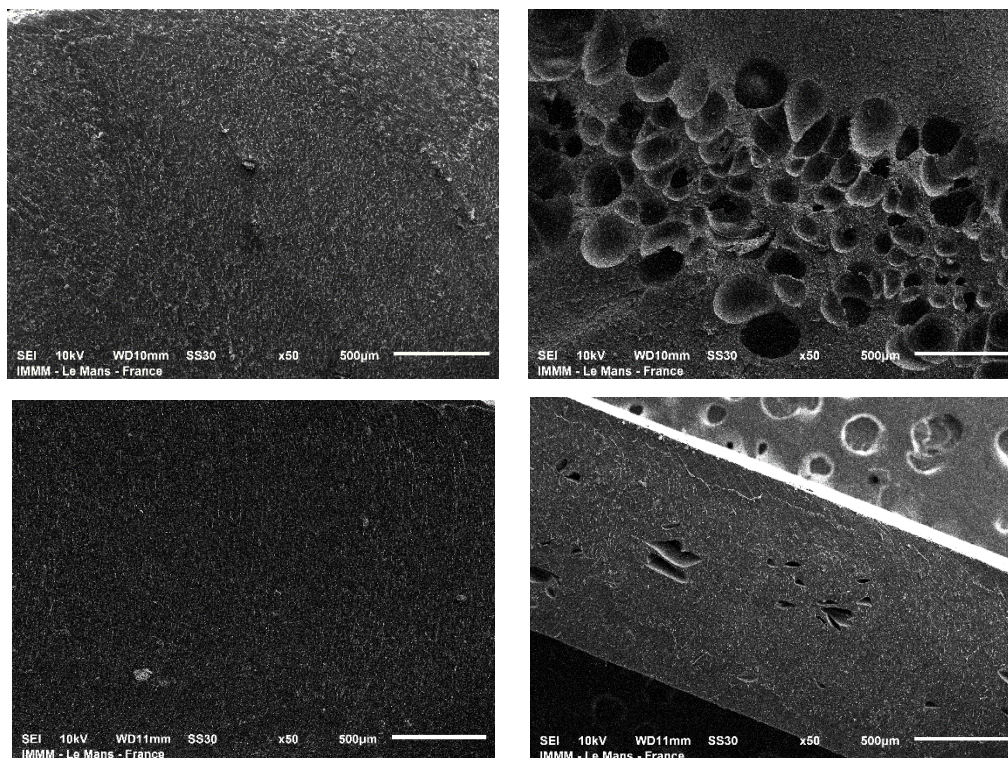


Figure 4 Clichés MEB en coupe transversale du FKM non vulcanisé (en haut à gauche), vulcanisé (en haut à droite), du NBR non vulcanisé (en bas à gauche) et vulcanisé (en bas à droite) sans compression

Le suivi rhéologique pendant la vulcanisation permet de déterminer les modules viscoélastiques en cisaillement, G' et G'' , qui sont respectivement les modules élastique ou de gain, et visqueux ou de perte en suivant les conditions de vulcanisation citées plus haut. Enfin le système est refroidi jusqu'à 30 °C tout en suivant les modules G' et G'' sans application de force axiale.

Un exemple de l'évolution des modules viscoélastiques pendant la vulcanisation est montré dans la **Figure 5**.

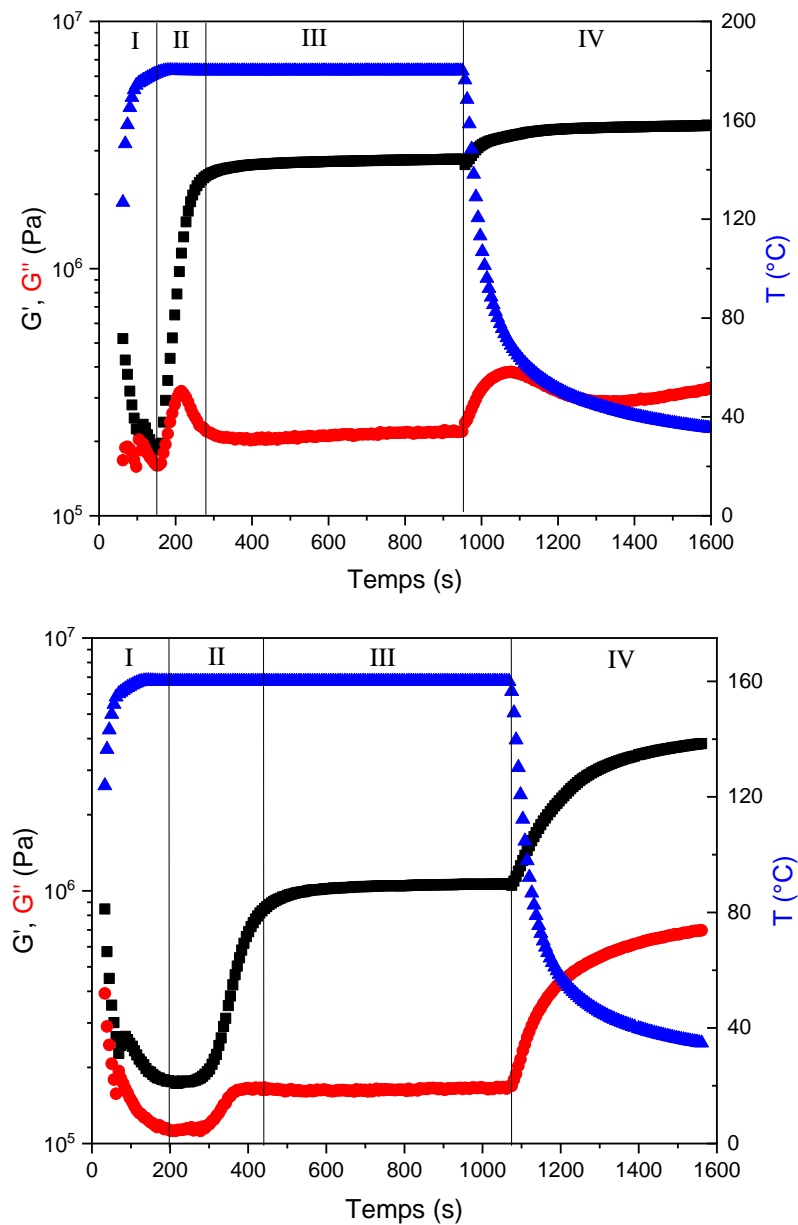


Figure 5 Dépendance des modules viscoélastiques de conservation G' (■), de perte G'' (●) et de la température (▲) en fonction du temps de vulcanisation pour un assemblage inox-FKM (haut) et Al-NBR (bas) sans dépôt plasma

Nous pouvons distinguer 4 principaux domaines pour la vulcanisation du FKM et du NBR :

- **Zone I.** Dans cette zone, une diminution de G' et G'' est observée, celle-ci correspond au ramollissement de l'élastomère induit par l'augmentation de la température. Ce ramollissement est caractérisé par la diminution des modules G' et G'' .

- **Zone II.** Dans cette zone, sous l'effet thermique (à température constante égale au point de consigne), la réticulation s'amorce et la densité des nœuds de réticulation augmente. Ceci génère une élévation des modules viscoélastiques. Plus particulièrement, G' augmente très rapidement pour atteindre des valeurs de l'ordre de 1 à 3 MPa selon l'élastomère. G'' passe par un maximum de $3,3 \cdot 10^5$ Pa avant de diminuer dans le cas de FKM alors qu'il atteint un plateau de $1,7 \cdot 10^5$ Pa pour le NBR. Quelle que soit la nature de l'élastomère, le module G' est un ordre de grandeur plus élevé que G'' confirmant le caractère élastique prononcé de l'élastomère en cours de vulcanisation et attestant de la création d'un réseau tridimensionnel.
- **Zone III.** Cette zone toujours à température constante égale au point de consigne se caractérise par l'apparition d'un plateau pour les deux modules G' et G'' , représentatif de la fin de vulcanisation. Il est ainsi possible de définir un temps de vulcanisation dépendant du polymère et de la température de vulcanisation ²⁰. Ce dernier est fixé à 850 s soit environ 15 min pour les deux élastomères.
- **Zone IV.** Dans la dernière zone associée au refroidissement du système jusqu'à température ambiante (≈ 25 °C), une augmentation de G' est observée pour les deux élastomères, mais moins marquée pour le FKM. Enfin, G'' du FKM passe par un maximum avant de diminuer contrairement à celui du NBR qui ne fait qu'augmenter. L'interprétation de l'évolution des modules G' et G'' est délicate car ces résultats sont donnés pour une seule fréquence (1Hz). Pour une meilleure compréhension, il serait nécessaire de réaliser un balayage en fréquence pendant toute la phase de refroidissement. De plus, la présence de charges dans l'élastomère peut contrecarrer le comportement attendu pour un élastomère (phénomène d'élasticité caoutchoutique) lors du refroidissement que l'on peut relier à l'effet Payne ^{21,22} où les propriétés dynamiques du caoutchouc sont modifiées.

La suite de notre étude sur la tenue des assemblages sera focalisée sur l'influence des joints plasma sur la valeur de ce module G' lorsque la température du four rejoint l'ambiante (25 °C). La **Figure 6** présente l'évolution du module viscoélastique de conservation G' en fonction du temps de vulcanisation des assemblages inox – FKM en présence des trois polymères plasma déposés avec les conditions optimisées en mode pulsé (PW).

Indépendamment de la nature du polymère plasma, l'allure des courbes $G' = f(\text{temps})$ est invariante avec les quatre zones telles que définies dans la **Figure 5**. De plus, les valeurs plateau sont proches les unes des autres. Ce suivi rhéologique ne porte donc qu'uniquement sur la réticulation de l'élastomère, le dépôt plasma n'influençant pas la cinétique de vulcanisation ni le module de l'élastomère après vulcanisation.

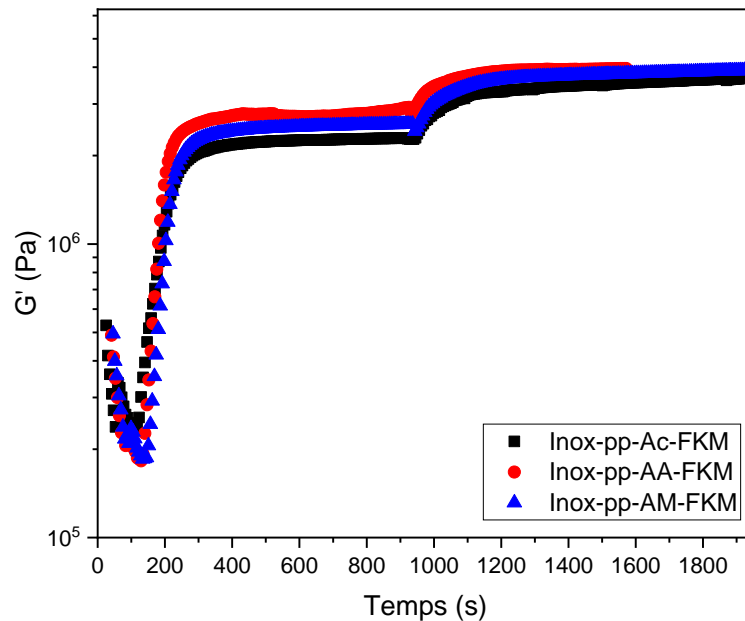


Figure 6 Dépendance du module viscoélastique de conservation G' des différents assemblages en fonction de la durée de vulcanisation acier inoxydable-FKM en contact avec pp- Ac (■), pp-AA (●), pp-AM (▲)

Dans le **Tableau 1** est reporté la valeur plateau de G' avec une déviation standard déterminée sur au moins 3 expériences pour chaque type d'assemblage.

Tableau 1 Valeur plateau du module G' des assemblages inox-FKM en présence des joints plasma PW

	pp-Ac	pp-AA	pp-AM
Module G' (MPa)	$3,61 \pm 0,05$	$3,92 \pm 0,05$	$3,92 \pm 0,09$

La valeur plateau du module G' des différents assemblages inox-FKM (**Tableau 1**) varie de 3,61 MPa à 3,92 MPa. Entre les trois différents polymères, le module G' ne varie que de 9 % ce qui est dans la fourchette de l'erreur standard pour un assemblage donné. Ces résultats confirment le peu de variation du module G' quel que soit le polymère plasma déposé, pour l'assemblage inox-FKM. Cette mesure de la cinétique de réticulation est donc peu sensible aux interfaces polymère plasma et élastomère (ou substrat). La contribution du volume de l'élastomère est plus importante que celle de la couche de polymère d'épaisseur négligeable devant celle de l'élastomère. Si ce suivi rhéologique ne montre pas d'influence du joint plasma lors de la vulcanisation, cette expérience permet d'évaluer la reproductibilité de la vulcanisation de l'élastomère. L'erreur est inférieure à 10 % validant, par la même occasion, que l'élastomère testé n'a pas vieilli lors de son stockage avant sa vulcanisation, à savoir qu'il ne s'est pas produit de réticulation non contrôlée due aux UV. Par ailleurs, le module G' du FKM quel que soit le dépôt est de l'ordre de 3,6 - 3,9 MPa, valeurs très proches à celles données dans la littérature comme étudié par Lee *et al.*²³ ou encore par Fradet *et al.*²⁴ entre environ de 4 à 7 MPa lorsque le module de conservation (G') est calculé à partir du module d'élasticité (E). Cette petite variation s'explique par la formulation de l'élastomère car FKM est un nom générique. Ainsi, les proportions d'amorceur, d'agent vulcanisant, de catalyseur dans la formulation sont sans doute différentes de l'un à l'autre mais restant relativement proches.

Dans une approche similaire à celle qui vient d'être décrite, nous avons étudié le suivi rhéologique pour l'assemblage Al-NBR en présence des trois polymères plasma déposés en mode pulsé (PW) (**Figure 7**). Les mêmes conclusions sont tirées, à savoir la présence des quatre zones telles que décrites dans la **Figure 5**, une indépendance de la cinétique de vulcanisation en fonction de la nature des dépôts plasma.

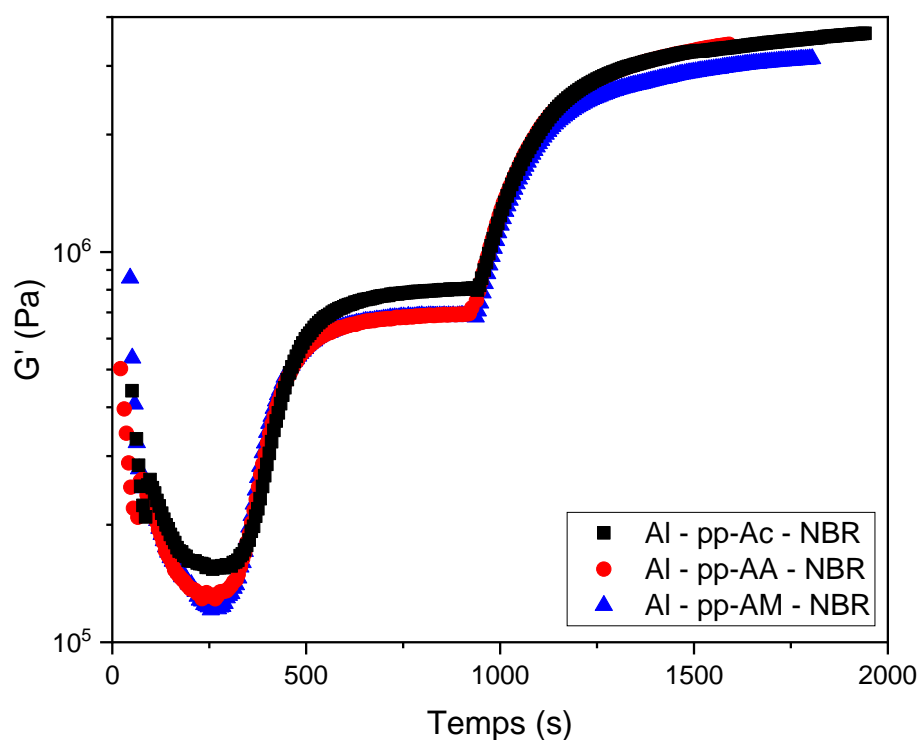


Figure 7 Dépendance du module viscoélastique de conservation G' des différents assemblages en fonction de la durée de vulcanisation d'aluminium-NBR en contact avec pp- Ac (■), pp-AA (●), pp-AM (▲)

Tableau 2 Valeur plateau du module G' assemblages Al-NBR en présence des joints plasma PW

	pp-Ac	pp-AA	pp-AM
Module G' (MPa)	$3,69 \pm 0,11$	$3,43 \pm 0,07$	$3,89 \pm 0,13$

En effet, on peut noter que le module G' du NBR est comparable à celui du FKM à température ambiante. En revanche, il présente des valeurs plus faibles de l'ordre de 0,7 MPa soit environ 4 fois plus faibles que pour le FKM à la température de vulcanisation.

En résumé, cette étude rhéologique nous permet d'effectuer un suivi de la cinétique de réticulation mais n'est pas sensible à la nature du polymère déposé par plasma. Elle permet de vérifier la bonne reproductibilité de la vulcanisation avec une variation de 13 % au maximum.

3.2 Influence de la nature du joint adhésif plasma-bond sur la tenue des assemblages

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la nature du joint adhésif élaboré par plasma sur la tenue mécanique des assemblages inox – FKM et Al – NBR. Nous allons tout d'abord décrire la méthode

3.2.1 Description du test de tack et application aux assemblages étudiés

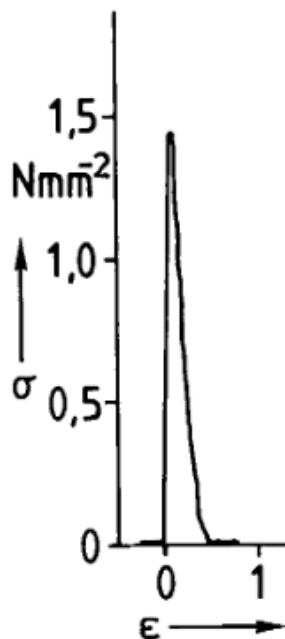
La tenue mécanique des assemblages étudiée est appréciée grâce au test de tack. Lors de l'analyse, les informations obtenues, à partir des assemblages tels que décrits plus haut, sont la force d'arrachage F (N) en fonction du déplacement vertical d (mm). Cette force contient inévitablement une partie provenant de la déformation de l'élastomère. Pour s'affranchir de l'aire du substrat et de l'épaisseur de l'élastomère, les données $F = f(d)$ sont exprimées en contrainte en fonction de la déformation et notées respectivement : $\sigma = f(\epsilon)$ selon les équations 1 et 2. La contrainte est en Pascal (Pa) et la déformation est en pourcent (%).

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\epsilon = \ln\left(\frac{d+l}{l}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

La contrainte (Eq.1) est le ratio force d'adhérence sur surface d'analyse du substrat, ici de 8 mm de diamètre ($S = \pi r^2$ soit $5,03 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$). La déformation (Eq.2) est calculée à partir du déplacement vertical de l'élastomère (d) en fonction de l'épaisseur de l'élastomère vulcanisé (l) déterminée lors des mesures rhéométriques.

a)



b)

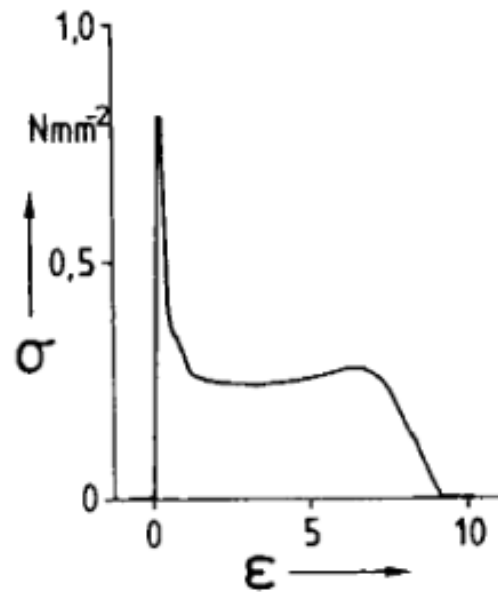


Figure 8 Courbe type représentant la contrainte en fonction de la déformation lors d'un test de tack pour une rupture fragile (a) et une rupture avec comportement fibrillaire (b) ²⁵

La **Figure 8** montre plusieurs allures de la courbe type lors du test de tack tel que montré dans les travaux de Zosel ²⁵. Le comportement de l'adhésif se traduit tout d'abord par une augmentation de la contrainte qui correspond à la contrainte axiale appliquée pour tirer sur l'adhésif jusqu'à une contrainte maximale. Au-delà de ce point, la contrainte diminue linéairement et peut aller jusqu'à la rupture comme dans la **Figure 8 a**. Mais il existe une autre situation lors de laquelle la surface de contact diminue avec apparition progressive de fibrillations de l'adhésif qui ralentissent cette décroissance comme montré dans la **Figure 8 b**.

De plus, l'aire de la courbe dans l'intervalle de déplacement depuis le début de la mesure jusqu'à la séparation complète est directement proportionnelle au travail d'adhésion (défini dans le chapitre I) correspondant à l'énergie nécessaire pour séparer les deux interfaces.

Cette mesure du tack a été appliquée pour les deux assemblages inox-FKM et Al-NBR-vulcanisés avec les différents joints adhésifs déposés dans les conditions PW, CW, CW x 2 et CW + PW. Toutes les données brutes et les courbes associées sont données en annexe (tableau

1 et 2) et nous ne présentons ici qu'un exemple type avec l'assemblage inox-FKM en présence du pp-AA PW (inox – pp-AA PW – FKM) (**Figure 9**).

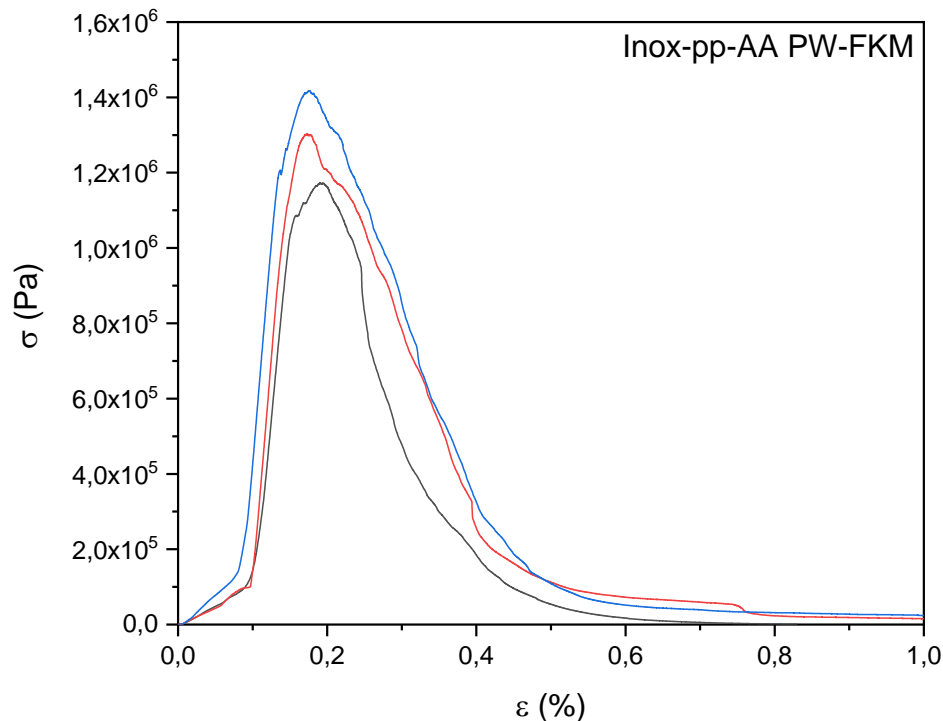


Figure 9 Dépendance de la contrainte d'adhérence en fonction de la déformation de l'assemblage inox-FKM en présence de pp-AA PW lors d'un test tack (données brutes, vitesse déplacement = 0,1 mm/min)

Cette **Figure 9** type montre trois courbes contrainte – déformation associées à trois expériences, et est par conséquent elle est représentative de la bonne reproductibilité du test. L'analyse de chacune des courbes montre que lors du démarrage du test, le déplacement des mors conduit à la mise en place et la stabilisation des substrats avant mise en traction réelle. Ceci se manifeste par une augmentation progressive et lente de la contrainte aux faibles déformations. Après cette phase, la contrainte augmente plus fortement, signe que les forces telles que décrites dans la **Figure 8** sont maintenant réellement transmises au joint adhésif et à l'élastomère.

En raison du réarrangement de la géométrie aux premiers instants du déplacement, toutes les courbes ont été par la suite décalées horizontalement pour que les parties croissantes de la contrainte se superposent. Les premiers points seront attribués alors aux premiers instants de la déformation et donc à l'élongation de l'élastomère (**Figure 10**). En

toute logique, la mesure de la pente à l'origine donne le module élastique (Young E) de l'élastomère. Il est important de noter que selon les assemblages étudiés, la superposition des courbes après le traitement des données est plus ou moins satisfaisante. Par exemple, dans le cas de l'assemblage inox – pp-Ac – FKM (voir figure 4 dans l'annexe), les résultats sont très bruités car l'adhésion de l'élastomère est difficile sur le substrat. En revanche, les mêmes assemblages avec pp-AA et pp-AM présentent les pentes superposées pour tous les modes de dépôts (voir figure 5 et 6 dans l'annexe).

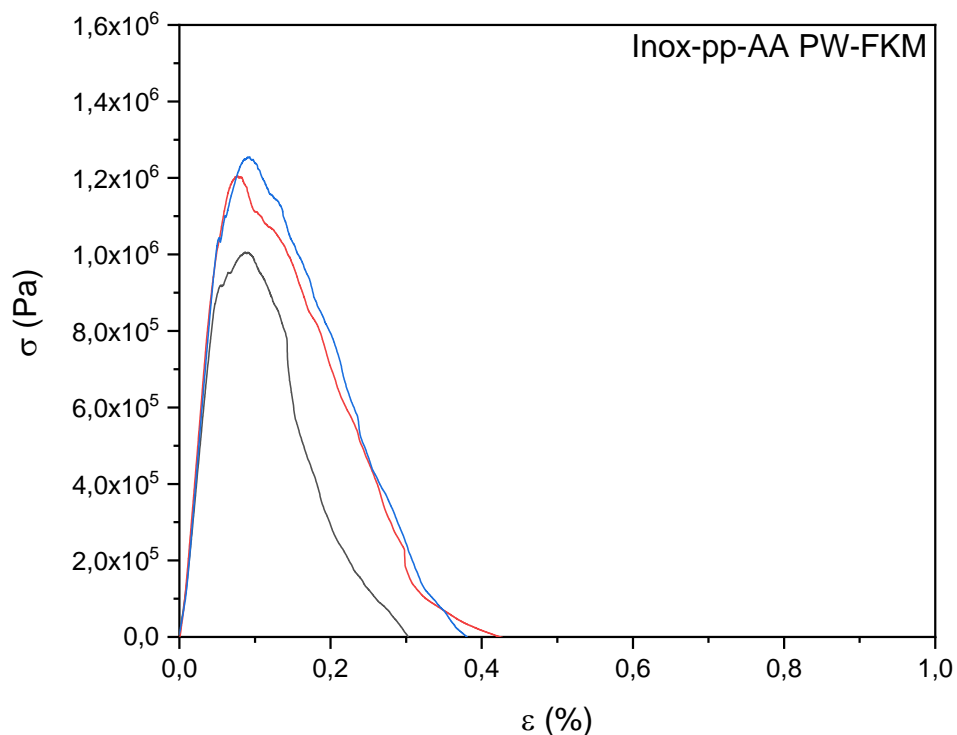


Figure 10 Courbe corrigée contrainte d'adhérence - déformation de l'assemblage inox-FKM en présence de pp-AA PW lors d'un test tack (vitesse déplacement = 0,1 mm/min)

Aussi, toutes les pentes ont été calculées pour une déformation très faible ne dépassant pas 0,02 %. Dans cet intervalle, l'étirement de l'élastomère correspond purement au module d'élasticité (E) sans influence de l'interface et de ses effets chimique et physique qui seront discutés plus loin. L'objectif est de comparer le module d'Young calculé par la pente à l'origine (E_{exp}) et le module de conservation mesuré par la rhéologie. Une valeur plus grande du module d'Young obtenue par le test de tack que celle obtenue à partir du module de conservation G' , à température ambiante indique la participation de l'élastomère et des joints

adhésifs dans l'énergie induite par l'étirement. Ainsi toute création de liaisons chimiques interfaciales ou toute diffusion de chaînes polymères à l'interface devrait induire un module d'Young plus élevé.

Après cette augmentation de contrainte, la courbe passe par un maximum représentant le seuil de rupture de l'assemblage. Ceci coïncide avec l'apparition de cavitation entraînant une décroissance de la courbe contrainte-déformation et la diminution progressive de surface de contact avec le déplacement axial. Enfin, cette décroissance ralentit en raison de l'agrandissement des cavitations qui conduit à une diminution de la surface de contact jusqu'à une valeur nulle correspondant à la rupture complète de l'assemblage ²⁶. La déformation à la rupture complète de l'assemblage varie d'un essai à l'autre s'expliquant par des résultats parfois très bruités.

3.2.2 Corrélation entre la rhéologie et le test de tack des assemblages AI – polymère plasma – NBR.

Dans cette partie, le module d'Young (E_{exp}) est déterminé pour les assemblages inox-FKM en présence de pp-Ac, pp-AA et pp-AM préparés selon les 4 modes de dépôt (PW, CW, CW x 2 et CW + PW), à partir des courbes contrainte d'adhérence - déformation données en annexe (figure 1, 2 et 3). Une valeur théorique du module d'Young (par convention noté $E_{rhéo}$) peut être aussi déterminée à partir du module de conservation G' selon l'équation 3 et comparée avec la valeur expérimentale issue du test de tack :

$$G' = \frac{E_{rhéo}}{2(1+\nu)} \text{ avec } \nu = 0,5 \quad \text{Eq.3}$$

$$E_{rhéo} = 3 \times G' \quad \text{Eq.4}$$

Avec ν , le coefficient de Poisson. Il est défini par le rapport du rétrécissement transversal relatif sur l'allongement relatif longitudinal. Il varie de -1 à 0,5 selon le type de matériau. Pour un élastomère, sa valeur est de 0,5 ^{27,28}. Pour un matériau incompressible, ν est pris égal à 0.5. Par conséquent, le module d'Young théorique est 3 fois le module de conservation (G'). Bien que conscients que l'échantillon présenterait éventuellement un foisonnement partiel, nous admettons cette valeur.

Le **Tableau 3** récapitule pour les assemblages Al – NBR, le module d'Young obtenu et calculé par la pente suite aux tests de tack. Ces valeurs E_{exp} sont comparées ensuite au module d'Young obtenu par la rhéologie $E_{rhéo}$ que nous allons admettre en tant que les valeurs théoriques.

Tableau 3 Module d'Young expérimental (E_{exp}) et rhéologique ($E_{rhéo}$) pour les assemblages Al – NBR en présence des différents joints adhésifs plasma

	E_{exp} (MPa)				$E_{rhéo}$ (MPa)
	PW	CW	CW x 2	CW + PW	
pp-Ac	17,3	14,4	21,9	16,2	10,6 ± 0,05
	12,3	20,7	11,5	17,7	
	13,7	10,8	15,0	17,3	
pp-AA	5,9	4,8	6,2	5,3	10,7 ± 0,05
	3,5	5,2	6,2	5,4	
	6,8	5,8	1,1	-	
pp-AM	11,6	17,5	11,1	16,8	9,90 ± 0,02
	10,4	8,4	16,9	16,3	
	12,6	21,9	14,2	21,8	
			14,0		

Pour les dépôts de pp-Ac, E_{exp} est compris entre 10,8 MPa et 21,9 MPa avec une répétabilité jusqu'à 2 fois plus mauvaise pour les dépôts CW et CW x 2 contrairement aux dépôts de PW et CW + PW. Toutefois, les différents pp-Ac conduisent à un module d'Young E_{exp} supérieur à la valeur théorique de $E_{rhéo}$.

Pour pp-AA, E_{exp} varie de 1,1 MPa à 6,8 MPa, valeurs très faibles indiquant une adhésion elle aussi très faible voire inexistante avec parfois une décohésion rapide après la vulcanisation comme observé pour CW + PW. Il n'est pas possible de noter l'influence du mode de dépôt. Dans tous les cas, le module E_{exp} reste très inférieur au module théorique $E_{rhéo}$. Les pp-AA conduisent, apparemment, à une mauvaise adhésion du NBR au substrat d'aluminium.

Les valeurs de E des assemblages avec pp-AM varient de 8,4 MaPa à 21,9 MPa avec des résultats moins dispersés pour le dépôt PW. Excepté un cas, où le module E_{exp} est trop bas, visiblement causé par un accident non maîtrisé, le module expérimental présente des valeurs systématiquement plus élevées que le module rhéologique ($E_{rhéo} = 11,1$ MPa).

En résumé, l'étude sur le module d'Young des assemblages Al – NBR permet de retenir les assemblages avec les joints pp-Ac et pp-AM pour la suite de la discussion pour la détermination des mécanismes d'adhésion par l'effet physique, thermodynamique et chimique. Toutefois, les résultats de pp-AA seront ainsi présentés pour suivre l'évolution en fonction du paramètre étudié.

3.2.3 Corrélation entre la rhéologie et le test de tack des assemblages inox – polymère plasma – FKM.

Les courbes montrant la contrainte en fonction de la déformation de l'assemblage inox – FKM pour chaque joint adhésif plasma figurent dans l'annexe (figure 4, 5 et 6). Le calcul des pentes à très faible déformation des courbes corrigées donne lieu au module d'Young E_{exp} pour pp-Ac, pp-AA et pp-AM préparés selon les 4 modes de dépôt (PW, CW, CW x 2 et CW + PW) pour 3 séries d'expériences et leurs valeurs sont comparées avec le module d'Young rhéologique ($E_{rhéo}$) à température ambiante (**Tableau 4**).

Tableau 4 Modules d'Young expérimental (E_{exp}) et rhéologique ($E_{rhéo}$) pour les assemblages inox – FKM en présence des différents joints adhésifs plasma

	E_{exp} (Mpa)				$E_{rhéo}$ (Mpa)
	PW	CW	CW x 2	CW + PW	
pp-Ac	8,8	9,3	9,2	9,6	11,5 ± 0,04
	8,5	9,2	18,7	3,1	
	9,4	6,1	18,5	3,4	
pp-AA	18,3	17,8	18,4	19,0	11,7 ± 0,01
	17,9	18,4	18,7	18,9	
	18,3	17,4	21,9	18,7	
pp-AM	21,4	19,5	17,7	21,8	11,8 ± 0,02
	19,1	24,2	18,9	18,0	
	21,2	18,5	17,2	23,2	

Dans le **Tableau 4**, sont données trois valeurs de E_{exp} issues des trois mesures de tack réalisées par assemblage.

Pour pp-AA, les différents E_{exp} sont plus cohérents entre eux variant de 17,4 MPa à 21,9 MPa pour les 4 modes de dépôts sans réelle distinction du mode de dépôt. Toutes ces valeurs sont au-dessus de $E_{rhéo}$. L'adhésion de l'élastomère semble être établie pour ces dépôts pp-AA.

Les valeurs de E_{exp} sont encore plus fortes pour pp-AM, comprises entre 18,5 MPa et 24,2 MPa. Les 4 modes de dépôt pour ce polymère plasma apportent une cohésion la plus importante parmi les trois polymères plasma étudiés. A ce stade, nous pouvons conclure que l'adhésion dépend de la nature du polymère par rapport aux deux autres.

Pour les dépôts de pp-Ac, les valeurs E_{exp} sont clairement en dessous de $E_{rhéo}$. Certains assemblages de pp-Ac CW x 2 donnent des valeurs au-dessus de la valeur $E_{rhéo}$ mais comme nous avons déjà mentionné, les résultats sont très bruités pour ces joints adhésifs plasma. Ce dernier peut être visible par la mauvaise reproductibilité en particulier pour les dépôts CW x 2 et CW + PW avec un domaine de variation compris entre 3,4 et 18,7 MPa. Par conséquent,

nous n'allons pas tenir compte de ces essais pour la suite de l'étude. Il serait nécessaire de reproduire l'expérience et la mesure du tack.

Par conséquent, pour cet assemblage inox – FKM, la suite de l'étude ne portera que pour les joints adhésifs pp-AA et pp-AM.

Pour la suite de l'étude, nous n'allons pas exclure les résultats avec pp-Ac afin de suivre les différents mécanismes possibles mais ne seront pas discutés.

4 Etude des mécanismes d'adhésion par corrélation entre les contraintes d'arrachage et les différents paramètres étudiés

La partie 4 de ce chapitre démontre que la préparation de joints adhésifs par dépôt plasma permet d'augmenter l'adhérence de l'élastomère sur une surface métallique. Cette partie a pour but de corréler la contrainte maximale et indirectement l'adhésion aux propriétés physicochimiques des dépôts plasma afin de mieux appréhender les mécanismes d'adhésion mis en jeu lors de la vulcanisation. Ces propriétés décrites dans les deux chapitres précédents sont l'épaisseur des dépôts, les concentrations des fonctions réactives caractérisées par FTIR et XPS qui nous permettent aussi d'étudier l'énergie d'adhésion (ω_a) entre le polymère plasma et l'élastomère ainsi que l'énergie libre interfaciale polymère plasma / élastomère (γ_{12}) au lieu des angles de contact et l'énergie de surface (cf chapitre I pour un rappel de leur définition). Pour une meilleure visibilité des résultats, nous avons rassemblé toutes les mesures de contraintes des assemblages quel que soit le joint adhésif plasma et son mode de dépôt. L'effet de la rugosité sur l'adhésion n'est pas pris en compte dans cette partie car l'étude porte toujours sur les deux mêmes substrats métalliques sans varier la rugosité de surface. Cependant, ce paramètre sera discuté dans le chapitre suivant. Cette étude est divisée en deux parties, en fonction du type d'assemblage Al-NBR ou inox-FKM. Pour faciliter la lecture des graphes, plusieurs symboles et couleurs sont utilisés (**Tableau 5**) La distinction des polymères se fait par les différents symboles et chaque mode de dépôt est caractérisé par une couleur.

Tableau 5 symboles et codes couleur pour chaque dépôt plasma

	PW	CW	CW x 2	CW + PW
pp-Ac	■	■	■	■
pp-AA	●	●	●	●
pp-AM	▲	▲	▲	▲

Les valeurs de contrainte et le travail d'adhésion obtenues après le test de tack de tous les assemblages sont présents dans l'annexe.

4.1 Etude de l'effet des propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques pour la détermination du mécanisme d'adhésion des assemblages Al – polymère plasma – NBR

Dans ce paragraphe, les effets physique, thermodynamique et chimique de l'adhésion sur la contrainte maximale sont discutés séparément puis nous étudierons leur combinaison.

Dans cette partie, nous avons essayé d'identifier le mécanisme d'adhésion pour l'assemblage Al – NBR. Les valeurs des contraintes maximales de chaque assemblage sont présentées dans l'annexe (tableau 1) et nous avons retenu les assemblages donnant les modules d'Young plus élevés que ceux obtenus par la rhéologie, à savoir pour les joints pp-Ac (■) et pp-AM (▲). Les joints pp-AA (●) sont aussi présentés malgré les faibles contraintes mais la discussion ne portera que sur les joints avec les résultats significatifs.

4.1.1 Etude de l'effet physique sur le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR

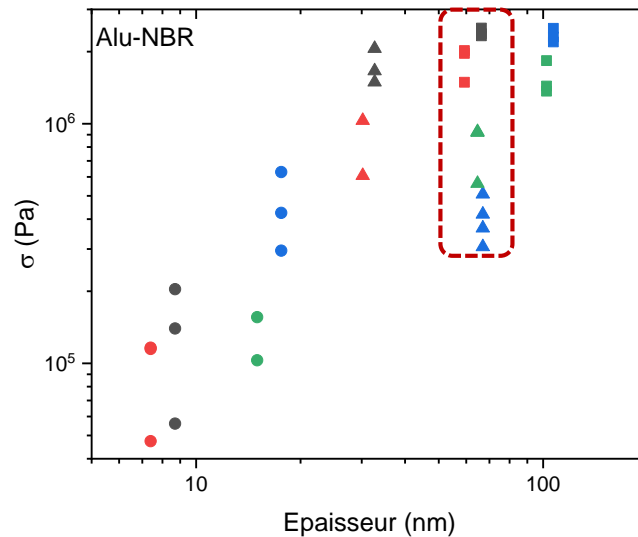


Figure 11 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par interdiffusion avec l'épaisseur des joints plasma pour l'assemblage Al - NBR

La **Figure 11** montre l'évolution des contraintes d'arrachage en fonction des épaisseurs des joints pp-Ac et pp-AM. La valeur de contrainte pour l'ensemble des assemblages Al – NBR varie de 0,05 MPa jusqu'à 2,5 MPa. Elle augmente très rapidement pour les faibles épaisseurs puis apparaît un plateau vers 2,0 MPa pour des films plus épais que 60 nm. La contrainte pour les assemblages avec pp-Ac est sur le plateau, évoluant que très peu en fonction de l'épaisseur avec une bonne reproductibilité pour les 4 dépôts. Pour pp-AM, si l'on tient compte de tous les points, la contrainte diminue de 2,1 à 0,3 MPa lorsque l'épaisseur du film augmente. Les deux dépôts ayant une couche déposée en mode pulsé (PW et CW + PW) présentent les niveaux les plus élevés. Les 2 niveaux différents à 60 nm encadrés en rouge mettent en évidence des effets supplémentaires à celui de la diffusion.

4.1.2 Etude de l'effet thermodynamique sur le mécanisme d'adhésion

Le deuxième effet étudié est l'effet thermodynamique sur la force d'arrachage. En effet, il est important de rappeler que le premier critère de l'adhésion est un bon mouillage entre le polymère plasma déposé sur la surface métallique et l'élastomère pour avoir un assemblage métal-élastomère cohésif. Au lieu de comparer les énergies de surface entre le polymère et l'élastomère séparément, les énergies d'adhésion entre les polymères plasma et le NBR ont été calculées grâce aux énergies de surface incluant les composantes polaires et dispersives des deux matériaux discutées dans le chapitre précédent.

Nous rappelons que l'énergie d'adhésion (en mJ/m^2) correspond à l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en contact de manière réversible, ici le polymère plasma noté 1 dans les équations suivantes et l'élastomère noté 2. Les équations 5 et 6 décrivent l'énergie de surface (SFE) de chacun des matériaux et les composantes polaires et dispersives. L'énergie libre interfaciale entre le polymère plasma 1 et l'élastomère 2 et est donnée par l'équation 7²⁹. Enfin l'énergie d'adhésion de l'élastomère sur le pp correspondant à l'équation 8 est définie par la somme des deux SFE excluant l'énergie d'interaction des deux matériaux³⁰.

$$\gamma_1 = \gamma_1^p + \gamma_1^d \quad \text{Eq.5}$$

$$\gamma_2 = \gamma_2^p + \gamma_2^d \quad \text{Eq.6}$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} + \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}) \quad \text{Eq.7}$$

$$\omega_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Eq.8}$$

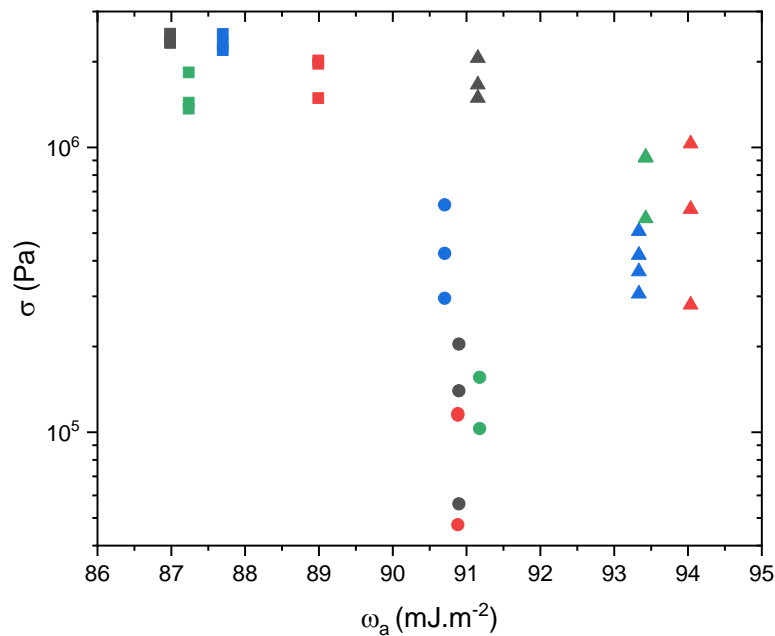


Figure 12 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par thermodynamique avec l'énergie d'adhésion des joints plasma pour l'assemblage Al – NBR

Dans la **Figure 12**, la courbe tendance passe par un plateau entre 87 mJ/m² et 91 mJ/m² puis une rapide diminution a été observée. Cependant, les énergies varient très peu. Par contre, l'étude en fonction de l'énergie interfaciale donne lieu à un intervalle de variation plus grande.

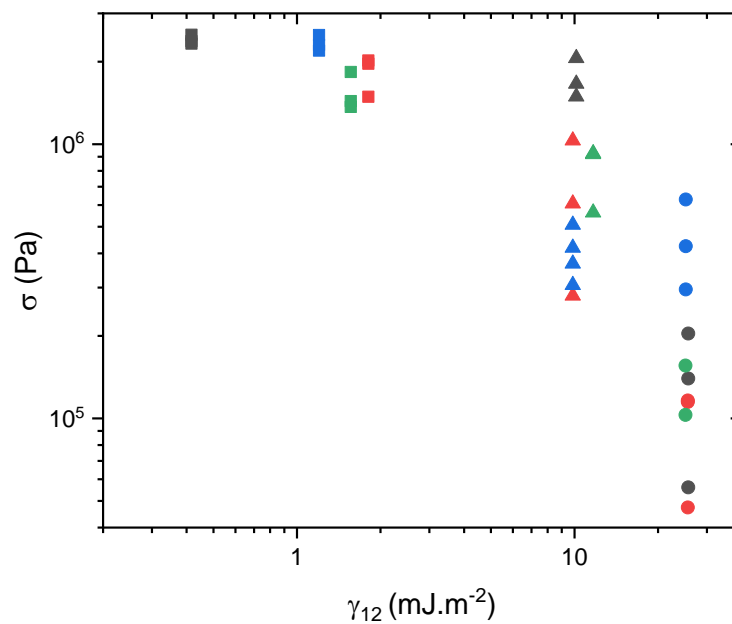


Figure 13 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par thermodynamique avec l'énergie interfaciale polymère plasma/élastomère des joints plasma pour l'assemblage Al – NBR

La **Figure 13** présente la variation de contrainte en fonction de l'énergie interfaciale polymère plasma/élastomère. Nous rappelons que plus la valeur de γ_{12} augmente, l'adhésion est défavorable. Cette figure montre une cohérence y compris les valeurs de pp-AA par rapport à la théorie. La contrainte diminue progressivement avec l'augmentation de γ_{12} . La variation se fait essentiellement par bloc de polymère plasma donc dépend de la nature du monomère. Le critère thermodynamique permet d'appréhender la cohésion de l'assemblage plus forte.

4.1.3 Etude de l'effet chimique sur le mécanisme d'adhésion

L'effet chimique repose sur la notion d'ancrage chimique et la création de liaisons covalentes entre le polymère plasma et l'élastomère. Dans les chapitres III et IV, la structure chimique des différents polymères plasma a été caractérisée par FTIR pour déterminer les ratios CC/CH et CO/CH dans toute l'épaisseur des films et pour quantifier des différentes liaisons présentes par XPS à l'extrême surface des films.

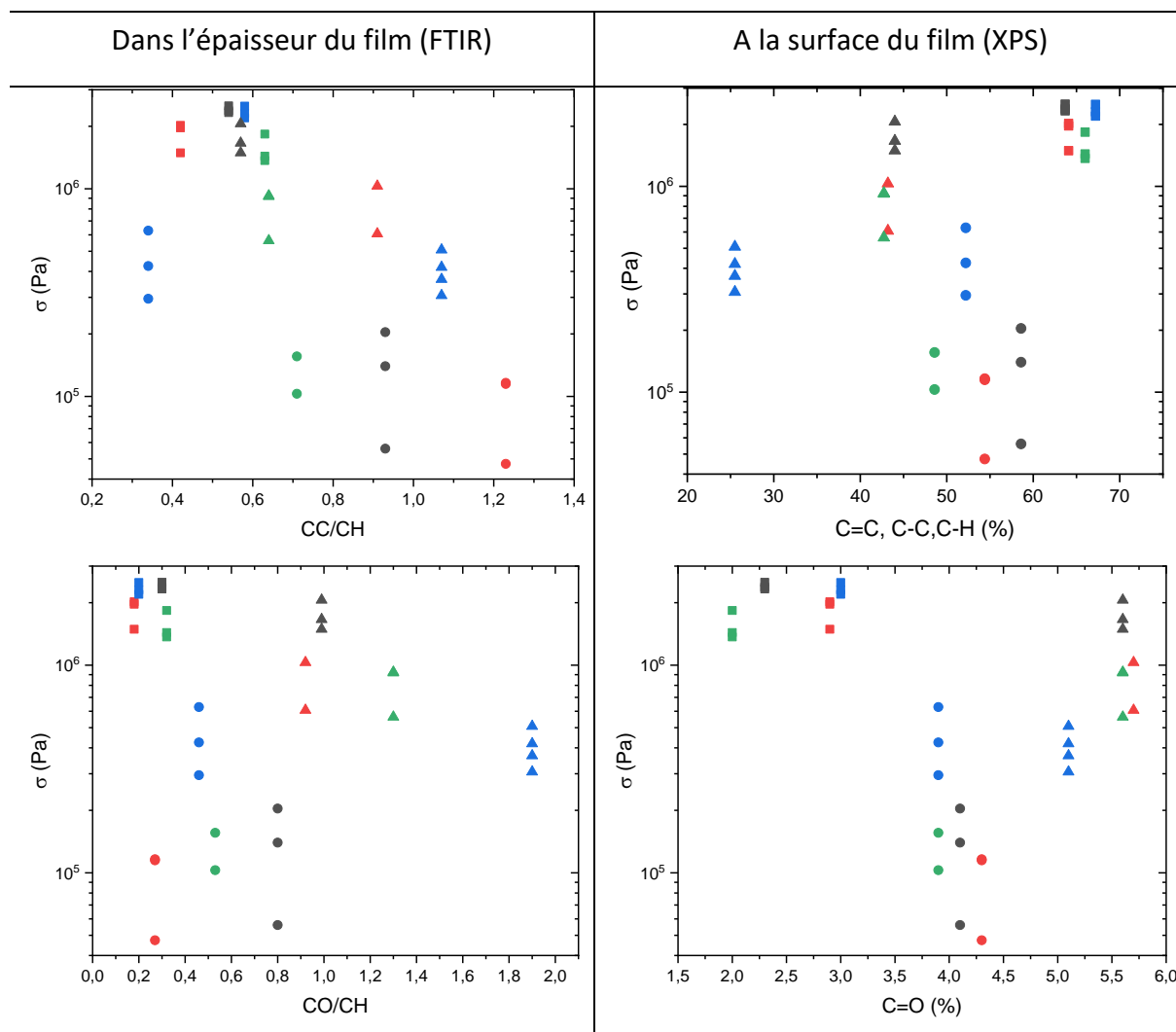


Figure 14 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par ancrage chimique avec les ratios CC/CH en volume (IR), le pourcentage des liaisons carbone sp^2 , sp^3 à la surface (XPS), les ratios CO/CH en volume (IR), le pourcentage des liaisons carbonyle à la surface (XPS) des joints plasma pour l'assemblage Al – NBR

D'après la **Figure 14**, nous pouvons remarquer qu'il n'y a pas d'évolution particulière en contrainte en fonction des fonctions alcènes et de carbone sp^3 . Les points sont globalement très dispersés. Néanmoins, il est possible d'observer un regroupement par la nature du polymère plasma. Dans l'épaisseur du film (en haut à gauche), les contraintes mesurées pour pp-Ac restent proches les unes des autres contrairement aux joints pp-AM où ils présentent une diminution plus dispersée lorsque la concentration des fonctions réactives augmente. En surface, la contrainte augmente avec l'augmentation de la proportion des liaisons hydrocarbonées sp^2 et sp^3 (figure à droite haut) en excluant les joints pp-AA qui n'ont pas adhéré. Ceci peut apparaître comme une contradiction par rapport à l'analyse FTIR. Cependant, il ne faut pas oublier qu'à la surface nous tenons compte aussi le pourcentage des liaisons carbone sp^3 .

De même, les points sont très dispersés d'après l'étude selon les groupements carbonyles en volume et à la surface des joints adhésifs plasma utilisés. Les résultats sont regroupés selon leur nature. Dans le cas des joints pp-Ac, le taux en carbonyle est très faible qui est essentiellement issu d'une post-oxydation. Pour les joints pp-AM, le niveau de contrainte diffère selon la zone d'observation. La contrainte diminue lorsque la concentration en carbonyle augmente en volume. En revanche, il n'y a pas d'effet à la surface. Nous pouvons conclure que l'apport des fonctions chimiques ne permet pas d'avoir une bonne tenue mécanique de l'assemblage.

4.1.4 Etude de l'effet multiparamétrique sur le mécanisme d'adhésion

L'étude des trois effets physique, thermodynamique et chimique ont permis de hiérarchiser les mécanismes pour l'assemblage Al – pp – NBR. L'ordre d'importance du mécanisme est donc le mécanisme d'adhésion par interdiffusion \approx thermodynamique > l'ancrage chimique.

Néanmoins, il est important de rappeler que l'adhésion fait intervenir plusieurs paramètres donc la détermination des mécanismes d'adhésion reste très complexe. Afin de mieux appréhender les différents mécanismes mis en jeu, l'étude de l'effet multiparamétrique a été réalisée.

Le premier effet multiparamétrique est l'épaisseur et l'énergie interfaciale γ_{12} .

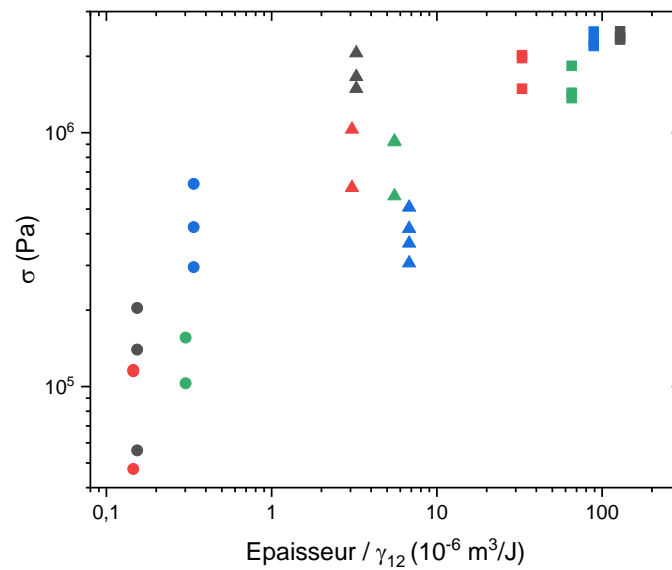


Figure 15 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par interdiffusion et thermodynamique avec le ratio épaisseur/ γ_{12} des joints plasma pour l'assemblage Al – NBR

La **Figure 15** montre l'évolution de la contrainte en fonction des ratios épaisseur/ γ_{12} . La variation en ratio se fait sur un intervalle de 0,1 à 110 ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{J}$). L'allure de la courbe rejoint rigoureusement à celle montrée pour l'effet de l'épaisseur dans la **Figure 11**. De plus, le fait d'intervenir l'énergie interfaciale entre le polymère plasma et l'élastomère harmonise mieux les résultats. En effet, les points sont classés par la nature du polymère plasma. À partir de cette figure, on peut donc en déduire que l'adhésion de l'élastomère dépend bien de deux paramètres

De façon identique, l'effet combiné des fonctions chimiques et l'épaisseur est étudié dans la **Figure 16**.

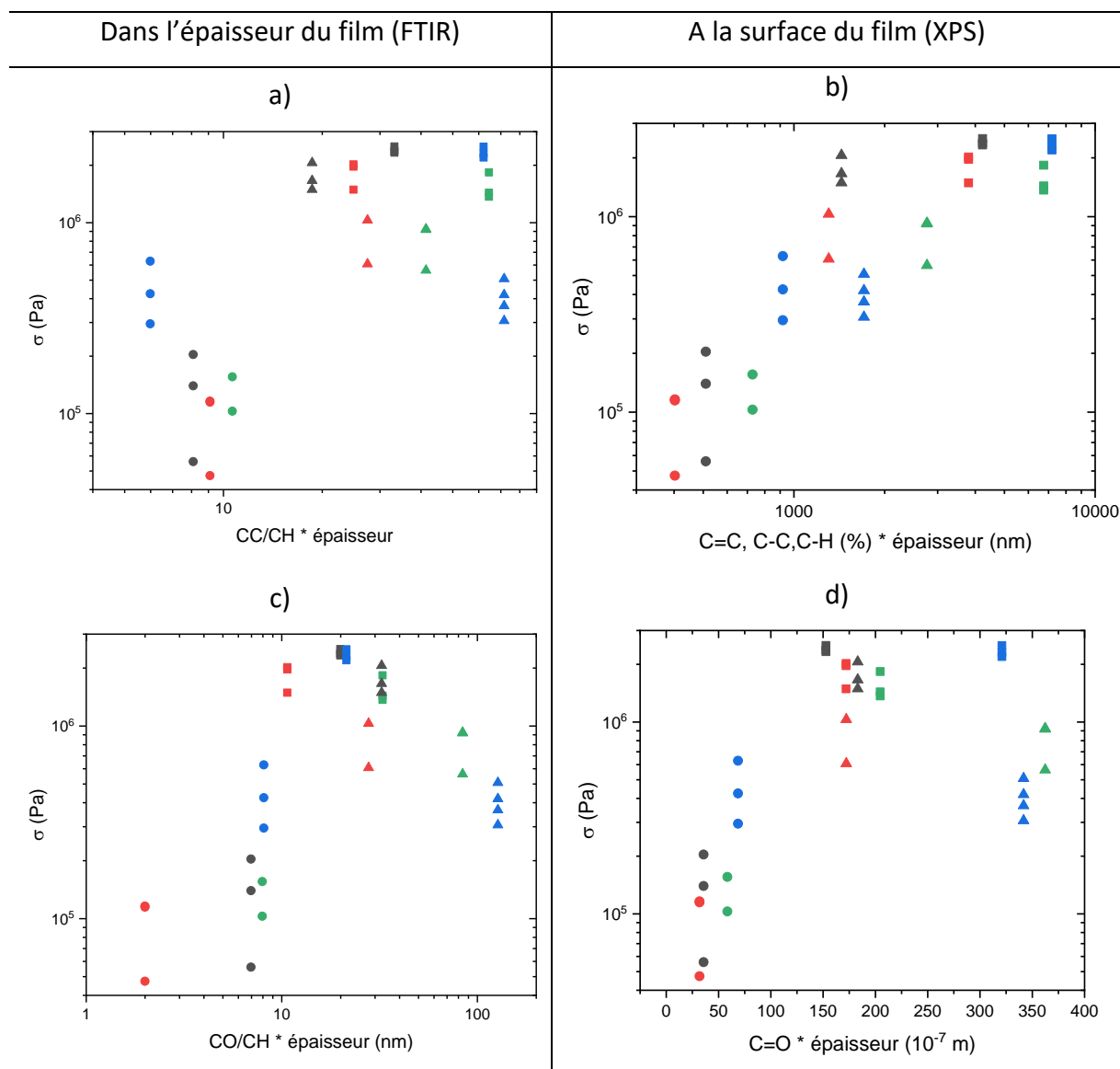


Figure 16 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par ancrage chimique et interdiffusion avec a) les ratios CC/CH x épaisseur, b) le pourcentage des liaisons carbone sp^2 , sp^3 à la surface x épaisseur, c) les ratios CO/CH x épaisseur (IR) et d) le pourcentage des liaisons carbonyle à la surface (XPS) x épaisseur des joints plasma pour l'assemblage Al - NBR

Dans le cas du produit CC/CH x épaisseur ou celui des liaisons hydrocarbonés x épaisseur (**Figure 16 a**), les valeurs des contraintes sont relativement dispersées avec une décroissance pour pp-AM et une croissance proportionnelle en surface (**Figure 16 b**). Pour les

dépôts pp-Ac, la contrainte semble indépendante avec une valeur plateau entre 1 à 2 MPa quel que soit le type d'analyse chimique. Pour pp-AM, les valeurs de contrainte des joints pp-AM diminuent avec $CC / CH \times \text{épaisseur}$ et sont bien espacées pour les 3 dépôts de pp-AM (PW, CW et CW x 2). Par conséquent, l'adhésion de NBR ne dépend pas de la concentration des fonctions réactives et l'épaisseur du pp-Ac. En revanche, plus la concentration des fonctions réactives et l'épaisseur du pp-AM augmentent, moins le NBR va adhérer.

L'effet combiné avec les résultats de XPS a plutôt été étudié pour visualiser le changement de tendance mais l'interprétation reste approximative car il s'agit d'une analyse de surface. Il s'agit donc d'une supposition que la structure est identique en volume qu'à la surface qui n'est pas toujours vraie.

Pour les valeurs en $CO/CH \times \text{épaisseur}$, il n'y a pas de tendance particulière dans la globalité mais les courbes ressemblent à celles observées pour les fonctions alcènes lorsqu'on visualise polymère par polymère (**Figure 16 c**). C'est-à-dire, le plateau au niveau de pp-Ac, la décroissance de contrainte pour pp-AM lorsque le produit des deux paramètres augmente. Pour la partie fonctionnalisation carbonyle, la même conclusion peut être tirée pour la dépendance de la contrainte. La concentration en fonctions réactives va moins influencer l'adhésion de NBR que l'épaisseur.

En résumé, l'étude de la contrainte d'arrachage en fonction de différents paramètres a permis de visualiser l'importance des effets physique et thermodynamique par conséquent de l'épaisseur et l'énergie interfaciale γ_{12} sur l'adhérence de l'élastomère. D'après cette étude multiparamétrique, nous pouvons conclure que le mécanisme d'adhésion diffusionnelle est responsable de la cohésion des assemblages Al – pp – NBR. L'apport des fonctions réactives ne permet pas systématiquement d'améliorer l'adhérence plus particulièrement pour les fonctions oxygénées. L'ancrage chimique reste un effet mineur devant la diffusion. L'importance de la diffusion sur la cohésion de l'assemblage Al - NBR s'explique par la viscosité du NBR. Celle-ci est $\approx 0,7$ MPa à température de vulcanisation contre 2,5 MPa pour le FKM comme montré par son module G' en rhéologie. Lorsque la force axiale a été appliquée pendant la vulcanisation, nous avons d'une certaine façon aidé/ forcé l'élastomère à diffuser dans le polymère, opération d'autant plus facilitée

avec un élastomère mou. Une augmentation de l'épaisseur du polymère plasma est un paramètre de la diffusion.

4.1.5 Type de rupture pour l'assemblage Al-pp-NBR

La dernière caractérisation de l'assemblage consiste en l'observation de la nature de rupture de l'assemblage Al – NBR en fonction du joint adhésif plasma utilisé. D'après le **Tableau 6**, pour tous les assemblages avec pp-Ac présentent une rupture mixte et les deux autres joints plasma donnent une rupture adhésive. En effet, la rupture mixte a été donnée plus au niveau du joint plasma que de l'élastomère. Les résidus de l'élastomère sont observés en très petites quantités sur la surface arrachée. Lorsque la rupture est adhésive, aucune trace d'élastomère n'a été observée après arrachage.

Ces résultats montrent une cohérence par rapport à l'étude de mécanismes d'adhésion par différents paramètres. Nous avons conclu que le mécanisme d'adhésion de NBR pour cet assemblage dépendait essentiellement de l'épaisseur du joint adhésif. Sachant que l'épaisseur du joint adhésif plasma varie : pp-Ac > pp-AM > pp-AA. Pour l'épaisseur la plus élevée, l'adhérence de l'élastomère augmente plus donc il est plus difficile de séparer.

Tableau 6 Type de rupture de l'assemblage Al – NBR en fonction du joint plasma utilisé

	pp-Ac	pp-AA	pp-AM
PW	Mixte	Adhésive	Adhésive
CW	Mixte	Adhésive	Adhésive
CW x 2	Mixte	Adhésive	Adhésive
CW + PW	Mixte	Adhésive	Adhésive

4.2 Etude de l'effet des propriétés chimique, physico-chimique et thermodynamique pour la détermination du mécanisme d'adhésion des assemblages inox – polymère plasma – FKM

Comme pour les assemblages Al – NBR, les valeurs des contraintes maximales de chaque assemblage sont récapitulées et présentées dans l'annexe. Comme mentionné dans la partie précédente, nous allons discuter sur les assemblages qui ont donné une bonne adhérence donc des joints pp-AA (●) et pp-AM (▲). Les résultats des joints pp-Ac (■) sont présentés mais ne sont pas discutés. En effet, les joints pp-Ac présentent un module d'Young et une contrainte les plus faibles. Nous pensons que ce dernier traitement n'a pas conduit à une adhésion satisfaisante entre l'élastomère et le substrat et par conséquent, se décolle même avant que l'élastomère n'arrive à être effectivement allongé.

4.2.1 Etude de l'effet physique sur le mécanisme d'adhésion

Le premier mécanisme étudié est celui de l'interdiffusion favorisant la création d'interphase. Pour ce faire, nous étudions l'influence de l'épaisseur des films de polymères plasma sur l'adhésion exprimée par la contrainte maximale (**Figure 17**).

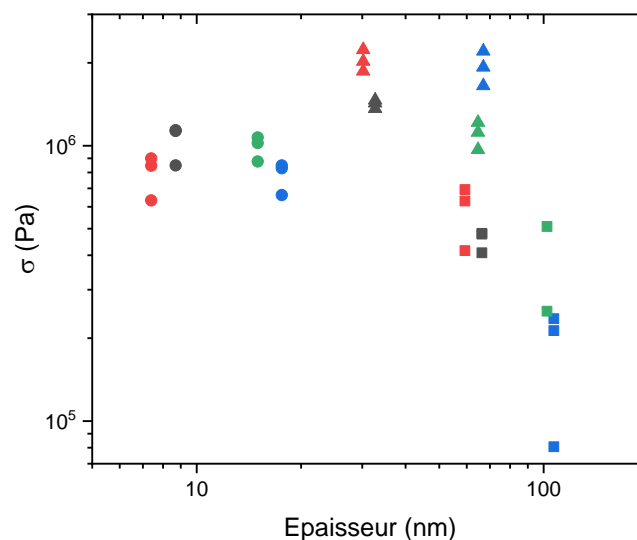


Figure 17 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par interdiffusion avec l'épaisseur des joints plasma pour l'assemblage inox – FKM

La contrainte augmente de 0,6 MPa jusqu'à 2,2 MPa avec l'augmentation de l'épaisseur du joint adhésif sans tenir compte des résultats obtenus par pp-Ac. Au regard des résultats expérimentaux, deux comportements associés à la nature chimique du joint apparaissent : à savoir les dépôts de pp-AA d'une part et ceux de pp-AM d'autre part. De plus, pour une même épaisseur, deux niveaux de contrainte sont observés. Pour pp-AA, les contraintes maximales les plus élevées de l'ordre de 1,1 MPa sont observées pour les dépôts PW et CW + PW et les plus basses 0,6 MPa pour CW et CW x 2. Malgré les différentes épaisseurs, la force pour séparer l'assemblage reste identique pour pp-AA. Ce phénomène a aussi été observé pour les dépôts de pp-AM avec une variation de contrainte variant de 0,9 à 2,2 MPa. En revanche, les contraintes les plus élevées sont pour les dépôts de CW et CW x 2 et les moins élevées pour PW et CW + PW. Malgré le bruit sur les mesures, il apparaît la contrainte limite d'adhésion augmente avec l'épaisseur de façon uniforme, où à ce stade, peut être qualifiée de non cohérente. Toutefois, il est difficile d'interpréter la dépendance de la contrainte en fonction du mode de dépôt.

4.2.2 Etude de l'effet thermodynamique sur le mécanisme d'adhésion

Le deuxième effet étudié est l'effet thermodynamique sur la contrainte d'arrachage comme étudié précédemment pour l'assemblage Al – NBR. Nous avons défini dans les chapitres précédents que les deux précurseurs discutés dans ce paragraphe (AA et AM) donnent lieu à des dépôts ayant des énergies de surface relativement proches, 76,8 mJ/m² pour pp-AA et 61,4 mJ/m² pour pp-AM indépendamment du mode de dépôt mais assez éloignées de celle du FKM qui est de 16, mJ/m². Nous avons calculé l'énergie d'adhésion (ω_a) entre l'élastomère et les polymères plasma à partir des angles de contact et les SFE étudiés dans les deux chapitres précédents.

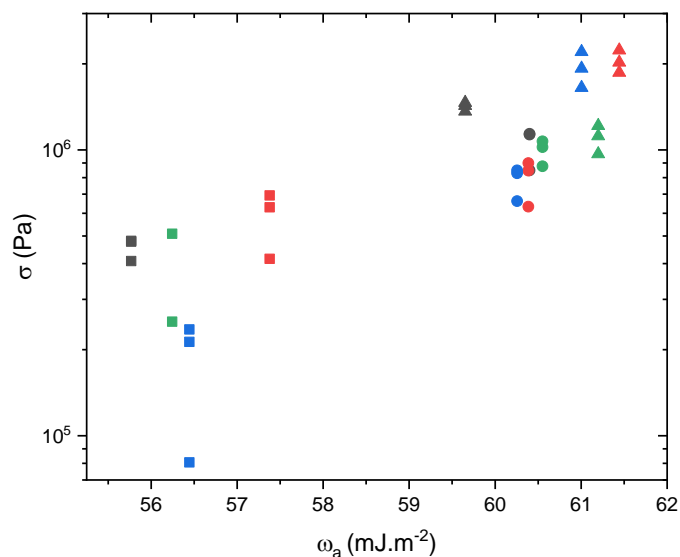


Figure 18 Dépendance de la contrainte en fonction de l'énergie d'adhésion de l'élastomère FKM et des joints plasma pp-AA et pp-AM.

La **Figure 18** montre l'évolution de l'énergie d'adhésion des différents modes de dépôts pour les différents joints plasma. Globalement, nous pouvons observer une tendance croissante en contrainte avec l'augmentation de l'énergie d'adhésion. Comme discuté précédemment, l'énergie d'adhésion varie sur un petit intervalle d'autant plus si on exclut les résultats de pp-Ac. Nous allons donc tout de suite observer les valeurs des énergies interfaciales.

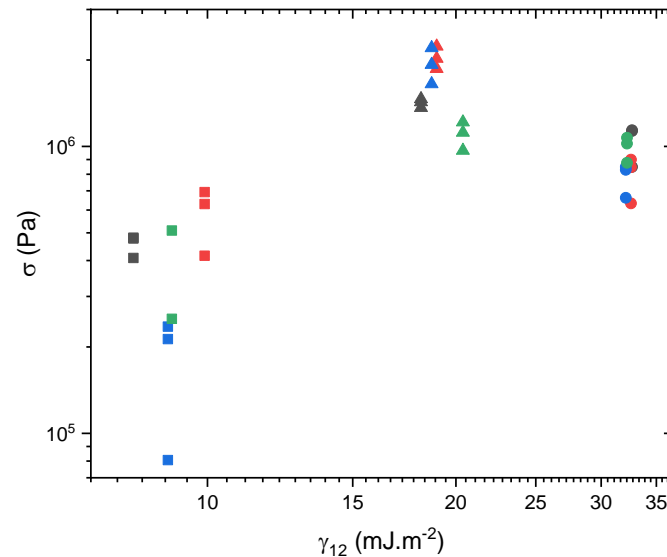


Figure 19 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par thermodynamique avec l'énergie interfaciale polymère plasma/élastomère des joints plasma pour l'assemblage inox –FKM

La **Figure 19** montre la variation de contrainte en fonction de l'énergie interfaciale polymère plasma/élastomère. Contrairement à l'énergie d'adhésion, le domaine de variation est plus grand. Toujours en se basant sur la théorie, l'adhésion est défavorable lorsque la valeur de γ_{12} augmente. Pour les joints plasma conduisant à l'adhésion, cette théorie reste cohérente. La contrainte diminue lorsqu'on passe de ≈ 20 mJ/m² à ≈ 33 mJ/m² donc de pp-AM à pp-AA. Le critère thermodynamique semble aussi jouer dans la cohésion de l'assemblage à condition qu'on interprète sans les résultats de pp-Ac.

4.2.3 Etude de l'effet chimique sur le mécanisme d'adhésion

Le dernier critère est le mécanisme par ancrage chimique. Pour ce faire, nous allons comparer avec les résultats FTIR (ratios CC/CH et CO/CH) et la quantification des différentes liaisons analysées par XPS. L'interprétation se fera par la nature chimique.

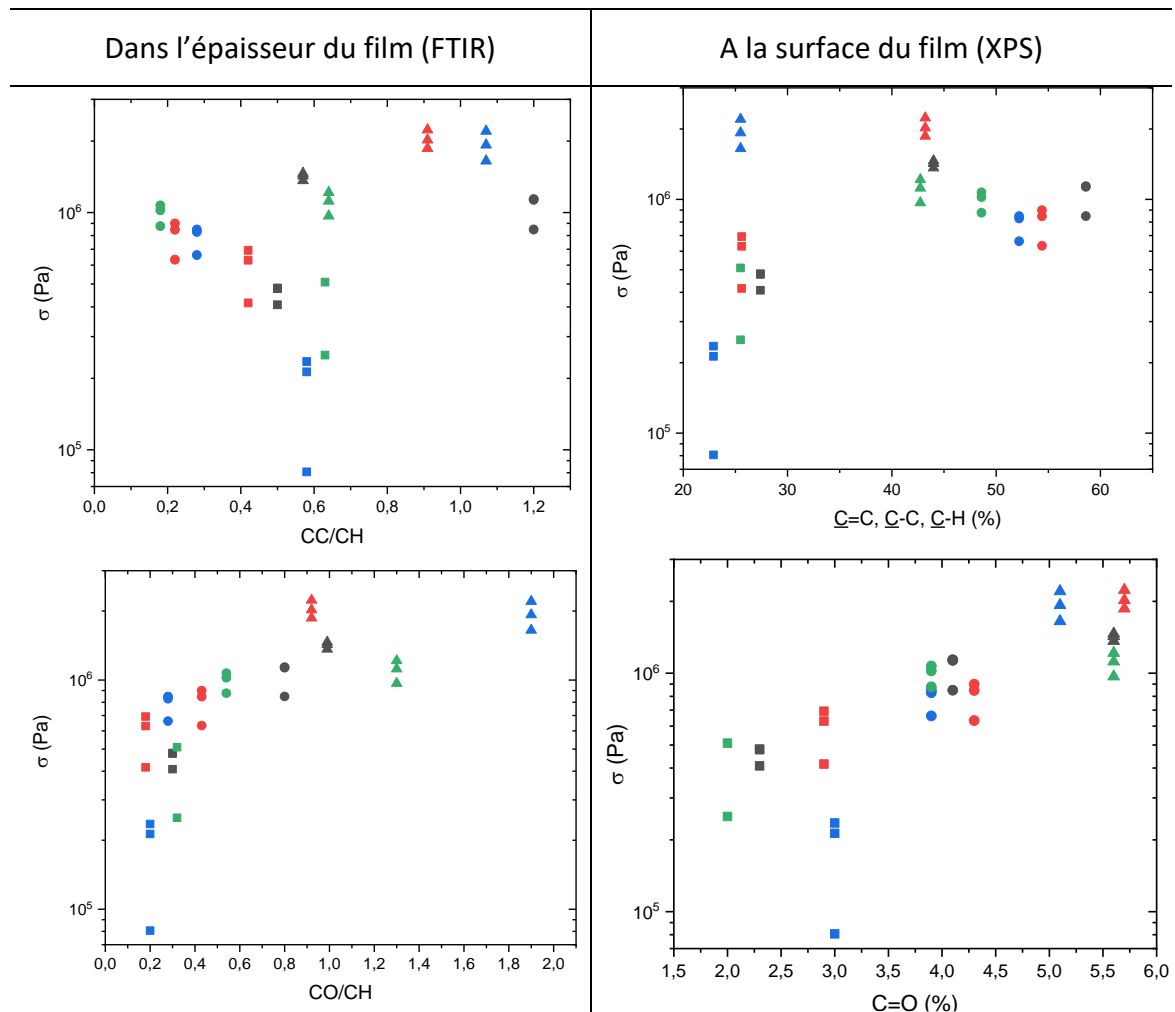


Figure 20 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par ancrage chimique avec les ratios CC/CH en volume (FTIR), le pourcentage des liaisons carbone sp^2 , sp^3 à la surface (XPS), les ratios CO/CH en volume (FTIR), le pourcentage des liaisons carbonyle à la surface (XPS) des joints plasma pour l'assemblage Al – NBR

La contrainte d'arrachage ne montre pas une tendance significative avec le ratio CC/CH en volume du polymère plasma. Lorsqu'on étudie polymère par polymère en excluant le pp-Ac, la contrainte semble augmenter très légèrement avec un plateau à l'exception d'un point correspondant au pp-AA PW. Cependant, cette contrainte varie peu pour les dépôts pp-AA tout en notant que les pp-AA ont peu de doubles liaisons résiduelles, probablement uniquement en bout de chaîne, contrairement au pp-AM. La croissance de ce dernier implique à la fois les doubles liaisons et les autres fonctions d'AM comme le carbonyle, le groupement anhydride cyclique non conjugué ou encore des groupements éther^{31,32} que nous allons détailler dans le paragraphe suivant. En surface, la contrainte décroît avec la concentration

des liaisons hydrocarbonées sp^2 et sp^3 détectées par XPS. De prime abord, cela peut apparaître comme une contradiction par rapport à l'analyse FTIR. Néanmoins, il ne faut pas oublier que cette analyse inclut une forte proportion des liaisons carbone sp^3 , plus conséquente que celle en sp^2 . Autrement dit, la contrainte diminue à forte concentration de liaisons C-C à la surface, en raison d'un nombre plus de liaisons entre l'élastomère et l'adhésif.

Dans l'épaisseur du film, la contrainte augmente avec le ratio CO/CH y compris les pp-Ac. La tendance croissante est très marquée entre la contrainte et le ratio CO/CH pour tous les joints plasma cette fois-ci favorisant la fonctionnalisation chimique (PW et CW + PW). Les propriétés visant la meilleure rétention des fonctions réactives des dépôts en mode pulsé augmentent la contrainte pour pp-AA PW. Pour les dépôts pp-AM, il est plus difficile d'identifier une relation entre le mode de dépôt et la cohésion de l'assemblage. La contrainte augmente aussi en fonction de la concentration en carbonyle. Comme nous avons vu dans le chapitre IV, les pourcentages des différentes liaisons sont tellement proches qu'il est difficile d'interpréter en fonction de la nature de chaque dépôt. Par contre, la fonctionnalité des pp-AM plus forte engendre une contrainte plus grande que pour les dépôts de pp-AA.

Les réactions qui peuvent y avoir sont essentiellement entre les doubles liaisons du FKM et les doubles liaisons d'alcènes pour former un cycle à 4 carbones mais restant instables. Les réactions peuvent aussi se faire par les sites électrophiles de l'acide en alpha du carbone de l'acide carboxylique ou de l'anhydride par ouverture de cycle de l'anhydride maléique.

En résumé, un dépôt porteur de groupements fonctionnels (alcène ou carbonyle) en volume ou en surface est susceptible d'établir un grand nombre de liaisons interfaciales avec l'élastomère et d'améliorer la cohésion d'un assemblage métal - élastomère. Ces fonctions réactives jouent un rôle très important dans l'adhésion ; le mécanisme d'adhésion par ancrage chimique est donc très important. Il sera intéressant d'étudier par NEXAFS en C K-edge afin de visualiser l'intensité de carbone sp^2 car l'analyse n'est pas quantitative puis comparer aux valeurs de contraintes car la distinction des liaisons carbone sp^2 et sp^3 est limitée par l'analyse XPS.

4.2.4 Etude de l'effet multiparamétrique sur le mécanisme d'adhésion

Nous avons étudié la contrainte en fonction des différents effets physique, thermodynamique et chimique séparément. Comme étudié plus haut dans la partie 4.1.4, nous allons nous intéresser à l'étude de l'évolution des contraintes en fonction des multi paramètres.

Le premier effet multiparamétrique est l'épaisseur et l'énergie interfaciale γ_{12} comme présenté dans la **Figure 21**.

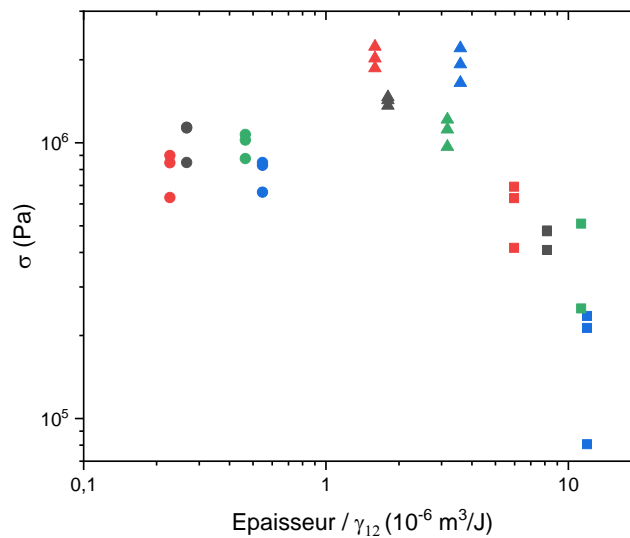


Figure 21 Dépendance de la contrainte en fonction mécanisme d'adhésion par interdiffusion et thermodynamique avec le ratio épaisseur/ γ_{12} des joints plasma pour l'assemblage inox – FKM

Ce graphe (**Figure 21**) montre une augmentation des valeurs de contrainte pour pp-AA et pp-AM. Elle présente exactement la même allure de courbe que celle de contrainte en fonction de l'épaisseur présentée dans la **Figure 17**. Nous remarquons que l'effet thermodynamique est moins visible cette fois ci, puisque la variation de l'épaisseur l'emporte lorsque les deux paramètres sont combinés. Nous pouvons donc valider que le mécanisme par interdiffusion semble être plus important que l'adhésion thermodynamique quel que soit le mode de dépôt ou la nature du précurseur en tenant compte des joints plasma qui ont donné une adhérence.

De la même manière, les fonctions chimiques avec l'épaisseur ont été étudiées afin de voir la dépendance entre les deux paramètres étudiés.

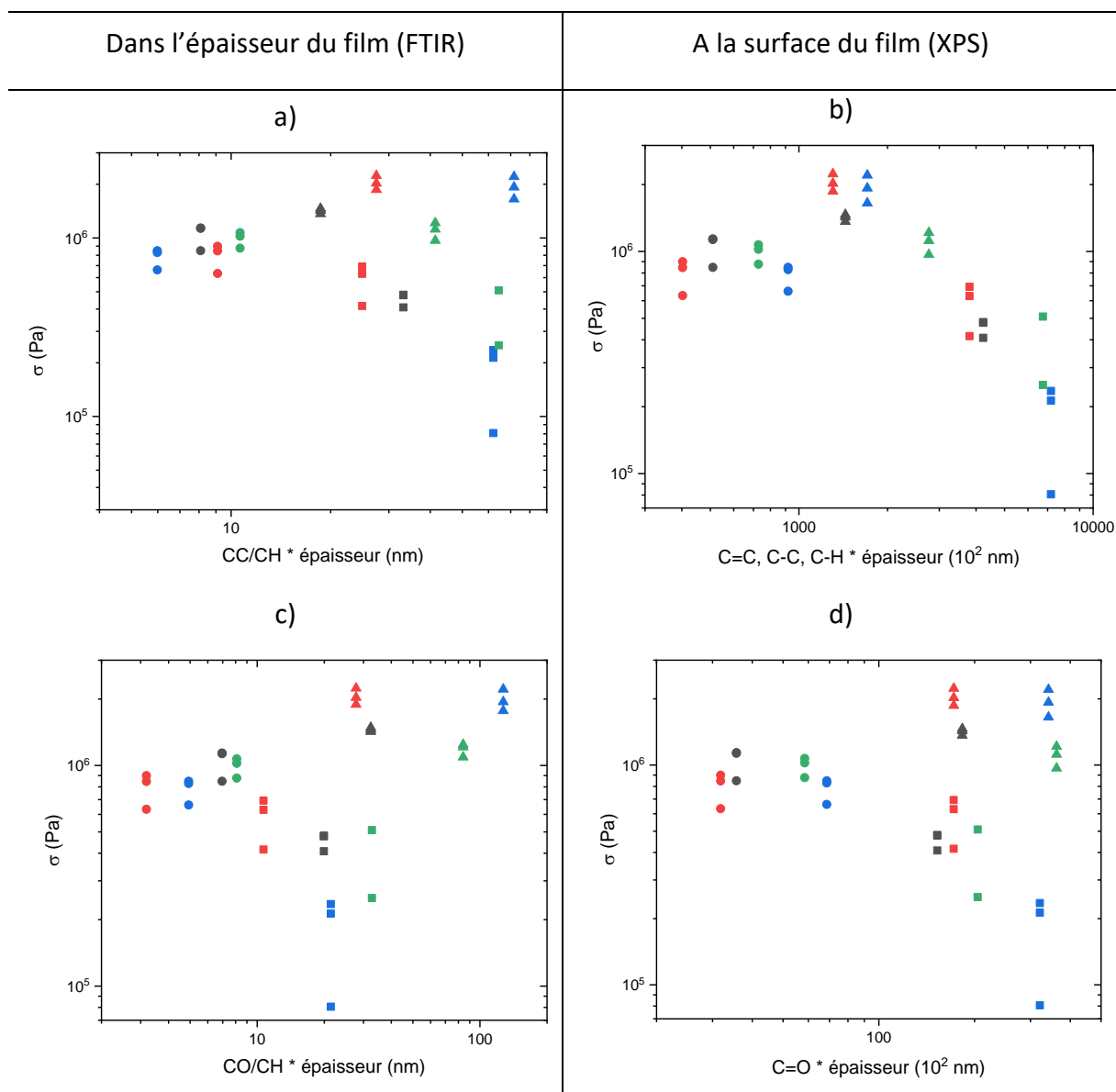


Figure 22 Dépendance de la contrainte en fonction du mécanisme d'adhésion par ancrage chimique et interdiffusion avec a) les ratios CC/CH x épaisseur, b) le pourcentage des liaisons carbone sp^2 , sp^3 à la surface x épaisseur, c) les ratios CO/CH x épaisseur (FTIR) et d) le pourcentage des liaisons carbonyle à la surface (XPS) x épaisseur des joints plasma pour l'assemblage inox – FKM

En vue globale de tous les graphes présentés ci-dessus, la description des résultats est plus compliquée lorsque l'effet chimique est combiné avec l'effet physique. Les points sont plus désordonnés qu'avec l'effet seul. Maintenant, lorsqu'on regarde polymère par polymère,

la combinaison des deux paramètres épaisseur et CC/CH en volume (**Figure 22 a**) montre une augmentation de la contrainte avec ces effets combinés pour tout type de dépôt. Le fait d'avoir inclus les épaisseurs des différentes couches, les résultats d'un même polymère sont regroupés. Comme mentionné pour l'effet chimique sur les ratios CC/CH, ils présentent un plateau particulièrement pour pp-AM. Au-delà d'un certain niveau, la contrainte ne semble plus augmenter. Pour la fonctionnalité en surface, la courbe versus effets combinés s'apparente à une courbe en cloche avec augmentation puis diminution et s'oppose à celle obtenue avec un seul paramètre, les concentrations. Il est normal d'avoir un inversement de tendance car les dépôts pp-AA ont des épaisseurs plus petites que pp-AM. Au sein d'un même polymère l'évolution est complètement différente. Pour pp-AA, la contrainte passe par un maximum puis diminue. Pour pp-AM, la contrainte semble être constante sauf pour CW + PW.

Dans le cas des ratios CO/CH x épaisseur, nous observons que les courbes donnent la même allure que les ratios CC/CH x épaisseur. Une tendance légèrement croissante est aussi observée pour les deux polymères. Pour les dépôts de pp-AA, malgré la faible dispersion des points (en raison de la faible épaisseur des films), on peut dire que la contrainte augmente. Pour les dépôts pp-AM, un plateau est ainsi observé. Cependant, l'interprétation devient plus délicate. Les groupements carbonyles étudiés par XPS combiné avec l'épaisseur donnent une allure de courbe identique aussi à la contrainte en fonction de l'épaisseur seule. Comme mentionné plus haut pour les pourcentages, la variation étant petite pour cette fonction quelle que soit la nature du polymère plasma d'où l'épaisseur qui domine par rapport aux carbonyles sur le graphe.

En résumé, la contrainte d'arrachage en fonction de la combinaison de plusieurs paramètres ne permet pas de donner une tendance plus nette. Surtout pour les fonctions chimiques, les graphes deviennent plus difficiles à comparer car les résultats sont plus dispersés. Toutefois, l'analyse paramètre par paramètre indique que l'ancrage chimique pour les assemblages inox – pp – FKM joue un rôle prépondérant. L'épaisseur a un effet moindre sur la contrainte. En effet, du fait de la haute viscosité de FKM par rapport au NBR, la diffusion de l'élastomère dans les polymères plasma lors de l'application d'une force axiale semble être difficile.

4.2.5 Type de rupture de l'assemblage inox-pp-FKM

La dernière caractérisation de l'assemblage consiste en l'observation de la nature de rupture de l'assemblage inox – FKM en fonction du joint adhésif plasma utilisé.

Tableau 7 Type de rupture de l'assemblage inox – FKM en fonction du joint plasma utilisé

	pp-Ac	pp-AA	pp-AM
PW	Adhésive	Adhésive	Mixte (Fibrillaire)
CW	Adhésive	Adhésive	Mixte (Fibrillaire)
CW x 2	Adhésive	Adhésive	Mixte (Fibrillaire)
CW + PW	Adhésive	Adhésive	Adhésive

Le **Tableau 7** présente les différents faciès de rupture observés pour les différents joints plasma. Les joints pp-Ac et pp-AA ont donné une rupture adhésive. En revanche, contrairement au NBR, cet élastomère a toujours donné une face avec les résidus de l'élastomère à l'extrémité de la surface arrachée. Les joints pp-AM ont donné une rupture mixte avec plus d'élastomère restant à la fin du test.

Une particularité a été observée est une formation de fibrilles lors de l'essai. Ce phénomène n'a pas été remarqué pour pp-Ac et pp-AA parce que la rupture a été plus rapide que pour pp-AM. Il n'a été observé seulement pour les trois types d'assemblages de pp-AM (PW, CW, CW x 2), c'est-à-dire au-dessus de 1,3 MPa au niveau de la contrainte maximale. Ces derniers assemblages ont pu développer des fibrilles grâce à une adhérence plus élevée. Ce phénomène est souvent noté lors d'un test de tack pour un matériau souple comme du caoutchouc ³³.

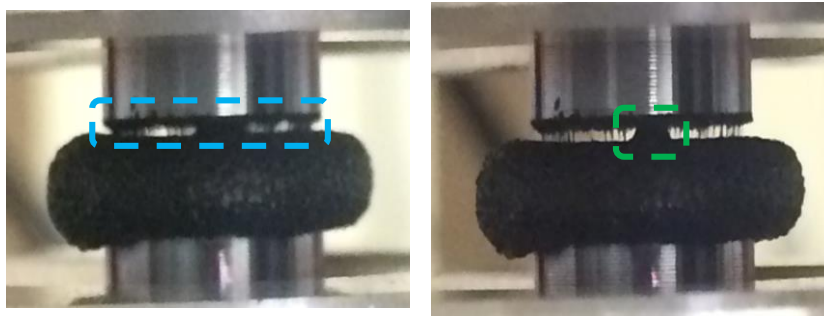


Figure 23 Images montrant l'apparition des fibrilles lors de la traction appliquée à un assemblage inox-pp-AM CWx2-FKM.

5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer la performance des polymères plasma en tant que joints adhésifs pour des assemblages type inox-FKM et Al-NBR et d'étudier les mécanismes d'adhésion mis en jeu lors de la vulcanisation des élastomères.










Dans un premier temps, la cinétique de vulcanisation des FKM et NBR a été étudiée par rhéologie et leur comportement viscoélastique a été caractérisé. Grâce à ce suivi, nous avons démontré que le polymère plasma quelle que soit sa nature n'influencait pas les propriétés rhéologiques de l'élastomère, en particulier son module viscoélastique. A température de vulcanisation respectivement 2,5 et 0,7 MPa, le FKM est plus rigide que le NBR avec une différence d'une décade de Pa pour le module G' . Mais après refroidissement, le module viscoélastique de conservation G' des deux élastomères sont très proches et égaux à 3 MPa.

La cohésion des différents élastomères après vulcanisation a été mesurée grâce au test de tack. La dépendance de la contrainte en fonction de la déformation de l'élastomère nous a permis de calculer le module d'Young des différents assemblages métal-pp-élastomère après correction des ajustements mécaniques du système de mesure lors de la mise en traction. Un assemblage a été considéré comme cohésif lorsque son module d'Young est supérieur ou égal à trois le module viscoélastique de conservation G' . Parmi les différents joints adhésifs étudiés,

les joints pp-AA, pp-AM pour l'assemblage inox-FKM et pp-Ac, pp-AM pour l'assemblage Al-NBR ont été retenus quel soit le mode de dépôt (PW, CW, CW x2 et CW + PW).










Pour cette sélection d'assemblages cohésifs, nous avons étudié la dépendance des contraintes maximales en fonction des différentes propriétés des dépôts plasma afin d'appréhender le mécanisme d'adhésion, à savoir une interdiffusion des chaînes élastomères pour l'établissement d'une interphase, une adhésion thermodynamique par son énergie interfaciale entre le polymère plasma et l'élastomère ou bien encore une adhésion chimique par la variation de concentration en fonction réactive. Le premier mécanisme est caractérisé par l'épaisseur des joints, le second par l'énergie interfaciale sur une échelle macroscopique, et le troisième par la présence de groupements chimiques réactionnels (doubles liaisons et groupes carbonyle en volume et en surface) à une échelle plus locale que précédemment dépendant de la nature du précurseur plasma et du mode de dépôt. L'importance relative de chacun de ces mécanismes élémentaires a aussi été étudiée dans une approche combinatoire.

De cette approche multi paramétrique, plusieurs conclusions ont été tirées en fonction du type d'assemblage et du joint adhésif plasma résumées dans les tableaux ci-dessous.

Al-NBR	Interdiffusion	Ancrage thermodynamique	Ancrage chimique
pp-Ac			 Uniquement C=C
pp-AA			
pp-AM			

Pour l'assemblage Al-NBR, le mécanisme d'adhésion le plus favorable est l'interdiffusion et s'explique par le comportement viscoélastique du NBR comparé à celui du FKM à température ambiante. Sa viscosité plus faible donne lieu à une certaine mobilité des chaînes pour l'établissement d'une interphase entre le polymère plasma et l'élastomère. Lorsque

l'effet physique est combiné avec l'effet thermodynamique, les résultats sont mieux harmonisés en montrant un effet synergique. Enfin, l'effet chimique intervient aussi mais reste mineur par rapport aux deux autres paramètres. (avec les seules liaisons C=C, C-C et C-H pour pp-Ac et très moyennement pour pp-AM)

Inox-FKM	Interdiffusion	Ancrage thermodynamique	Ancrage chimique
pp-Ac			
pp-AA			 C=C et C=O
pp-AM			 C=C et C=O

Pour l'assemblage inox-FKM, l'ancrage chimique prévaut et les pp-AA et pp-AM sont les meilleurs joints adhésifs quel que soit le groupement chimique mais l'effet est plus visible pour le groupement carbonyle et le mode de dépôt. La viscosité élevée du FKM à température de vulcanisation défavorable à toute diffusion des chaînes, a plutôt orienté l'adhésion vers une réactivité chimique interfaciale. Par ailleurs, l'adhésion dépend peu des critères thermodynamiques comme l'énergie d'adhésion puisque l'élastomère n'adhère pas aux joints pp-Ac, films ayant pourtant une énergie de surface la plus proche du FKM.

Ce modèle de laboratoire a permis d'évaluer la performance des joints plasma et comprendre les mécanismes mis en jeu à l'interface. Reste maintenant à prendre en considération les propriétés de surface des substrats métalliques. Jusqu'à présent, nous n'avons pas encore discuté l'état physique des surfaces métalliques. Il sera donc intéressant de transférer ce modèle laboratoire en plus grande échelle qui sera l'objectif du chapitre suivant en tenant compte des différents mécanismes d'adhésion observé dans ce chapitre.

6 Références

- (1) Ansarifar, M. A.; Zhang, J.; Baker, J.; Bell, A.; Ellis, R. J. Bonding Properties of Rubber to Steel, Aluminium and Nylon 6,6. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2001**, *21* (5), 369–380. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(01\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(01)00014-8).
- (2) PILLLOT, S. Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/fusion-laser-selective-de-lit-de-poudres-metalliques-bm7900/> (accessed Feb 8, 2021).
- (3) Martínez, C.; Kyrsta, S.; Cremer, R.; Neuschütz, D. Application of Argon r.f. Plasma Etching for the Removal of Oxidic Scales on ULC Steels. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34* (1), 396–399. <https://doi.org/10.1002/sia.1325>.
- (4) Day, M. E.; Delfino, M.; Salimian, S. Low Energy Ion Etching of Aluminum Oxide Films and Native Aluminum Oxide. *J. Appl. Phys.* **1998**, *72* (11), 5467. <https://doi.org/10.1063/1.351990>.
- (5) Dixon, S.; Rexford, D. R.; Rugg, J. S. Vinylidene Fluoride – Hexafluoropropylene Copolymer. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49* (10), 1687–1690. <https://doi.org/10.1021/ie50574a025>.
- (6) Moni, G.; Mayeen, A.; Abraham, J.; Jose, T.; M g, M.; Bhowmik, R.; George, S. C. Flexible FKM/MRGO Nanocomposites with Excellent Thermal, Mechanical and Electrical Properties. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13* (1), 2142–2152. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.03.015>.
- (7) Stevens, R. D.; Thomas, E. W. Fluoroelastomer Developments for Automotive Fuel Systems; 1988; p 880022. <https://doi.org/10.4271/880022>.
- (8) Nakai, T.; Ogishi, H. Verification of Influences of Biodiesel Fuel on Automotive Fuel-Line Rubber and Plastic Materials; 2010; pp 2010-01–0915. <https://doi.org/10.4271/2010-01-0915>.
- (9) Martinon, P. *Caractéristiques des élastomères*; Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
- (10) Hervio, V.; Bresson, B.; Brûlet, A.; Paredes, I. J.; Sahu, A.; Briand, V.; Creton, C.; Sanoja, G. E. Evolution of the Nanostructure and Viscoelastic Properties of Nitrile Rubber upon Mechanical Rejuvenation and Physical Aging. *Macromolecules* **2021**, *54* (6), 2828–2834. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00054>.
- (11) Gheno, S. M.; Passador, F. R.; Pessan, L. A. Investigation of the Phase Morphology of Dynamically Vulcanized PVC/NBR Blends Using Atomic Force Microscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117* (6), 3211–3219. <https://doi.org/10.1002/app.32195>.
- (12) Zhu, S.-H.; Cheung, M. K.; Chan, C.-M. Interfacial Characterization of Compatibilized PVC/SBR Blends by Solid-State NMR and TEM. *Polymer* **1998**, *39* (24), 6099–6108. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00039-1).
- (13) Perera, M. C. S.; Ishiaku, U. S.; Ishak, Z. A. M. Thermal Degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/ENR50/NBR Ternary Blends Studied by DMA and Solid State NMR. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68* (3), 393–402. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00024-0).
- (14) Mousa, A.; Halim, N. A.; Al-Robaidi, A. Rheological and Mechanical Properties of Clay-Thermoplastic Elastomers Derived from PVC and NBR. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2006**, *45* (4), 513–518. <https://doi.org/10.1080/03602550600553747>.
- (15) George, K. E.; Joseph, R.; Francis, D. J. Studies on NBR/PVC Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32* (1), 2867–2873. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320102>.

- (16) Liu, Z.; Zhu, X.; Wu, L.; Li, Y.; Qi, Z.; Choy, C.; Wang, F. Effects of Interfacial Adhesion on the Rubber Toughening of Poly(Vinyl Chloride) Part 1. Impact Tests. *Polymer* **2001**, *42* (2), 737–746. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00375-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00375-X).
- (17) Liu, Z. H.; Wu, L. X.; Kwok, K. W.; Zhu, X. G.; Qi, Z. N.; Choy, C. L.; Wang, F. S. Effects of Interfacial Adhesion on the Rubber Toughening of Poly(Vinyl Chloride) Part 2. Low-Speed Tensile Tests. *Polymer* **2001**, *42* (4), 1719–1724. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00542-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00542-5).
- (18) Akiba, M.; Hashim, A. S. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22* (3), 475–521. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(96\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(96)00015-9).
- (19) Lake, G. J.; Thomas, A. G.; Lawrence, C. C. Effects of Hydrostatic Pressure on Crack Growth in Elastomers. *Polymer* **1992**, *33* (19), 4069–4074. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90607-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90607-X).
- (20) Jaunich, M.; Stark, W. Monitoring the Vulcanization of Rubber with Ultrasound: Influence of Material Thickness and Temperature. *Polym. Test.* **2009**, *28* (8), 901–906. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.08.006>.
- (21) Chazeau, L.; Brown, J. D.; Yanyo, L. C.; Sternstein, S. S. Modulus Recovery Kinetics and Other Insights into the Payne Effect for Filled Elastomers. *Polym. Compos.* **2000**, *21* (2), 202–222. <https://doi.org/10.1002/pc.10178>.
- (22) Payne, A. R. A Note on the Existence of a Yield Point in the Dynamic Modulus of Loaded Vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *3* (7), 127–127. <https://doi.org/10.1002/app.1960.070030721>.
- (23) Lee, S. H.; Yoo, S. S.; Kim, D. E.; Kang, B. S.; Kim, H. E. Accelerated Wear Test of FKM Elastomer for Life Prediction of Seals. *Polym. Test.* **2012**, *31* (8), 993–1000. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.07.017>.
- (24) Fradet, C.; Lacroix, F.; Berton, G.; Méo, S.; Le Bourhis, E. Instrumented Indentation of an Elastomeric Material, Protocol and Application to Vulcanization Gradient. *Polym. Test.* **2020**, *81*, 106278. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106278>.
- (25) Zosel, A. Adhesive Failure and Deformation Behaviour of Polymers. *J. Adhes.* **1989**, *30* (1–4), 135–149. <https://doi.org/10.1080/00218468908048202>.
- (26) Creton, C.; Ciccotti, M. Fracture and Adhesion of Soft Materials: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79* (4), 046601. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/4/046601>.
- (27) Rosset, S.; Niklaus, M.; Dubois, P.; Shea, H. R. Mechanical Characterization of a Dielectric Elastomer Microactuator with Ion-Implanted Electrodes. *Sens. Actuators Phys.* **2008**, *144* (1), 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.12.030>.
- (28) Rosset, S.; Niklaus, M.; Dubois, P.; Shea, H. R. Metal Ion Implantation for the Fabrication of Stretchable Electrodes on Elastomers. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (3), 470–478. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801218>.
- (29) Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13* (8), 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- (30) Young, T. III. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1805**, *95*, 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>.
- (31) Airoudj, A.; Schrodj, G.; Vallat, M.-F.; Fioux, P.; Roucoules, V. Influence of Plasma Duty Cycle during Plasma Polymerization in Adhesive Bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31* (6), 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.05.003>.
- (32) Vauthier, M.; Jierry, L.; Boulmedais, F.; Oliveira, J. C.; Clancy, K. F. A.; Simet, C.; Roucoules, V.; Gall, F. B.-L. Control of Interfacial Diels–Alder Reactivity by Tuning the

Plasma Polymer Properties. *Langmuir* **2018**.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02045>.

- (33) Creton, C.; Lakrout, H. Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38* (7), 965–979.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000401\)38:7<965::AID-POLB7>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000401)38:7<965::AID-POLB7>3.0.CO;2-8).

Chapitre VI

Les assemblages plasma-bond dédiés à quelques
exemples industriels

Chapitre VI : Les assemblages plasma-bond dédiés à quelques exemples industriels

1	Introduction.....	202
2	Etude de la cohésion des assemblages plasma bond par pelage à l'échelle du laboratoire ou industrielle (société Safran).....	203
2.1	Préparation des assemblages et mise en place du pelage.....	204
2.2	Influence de la rugosité du substrat métallique sur la force de pelage des assemblages plasma bond à l'échelle du laboratoire	206
2.3	Influence de l'épaisseur du joint plasma sur la force de pelage des assemblages plasma bond à l'échelle du laboratoire	208
2.4	Corrélation entre les mesures de pelage et de tack à l'échelle du laboratoire	211
2.5	Corrélation entre les mesures de pelage à l'échelle du laboratoire ou industrielle	212
2.6	2.6 Caractérisation des assemblages plasma-bond selon le cahier des charges de notre partenaire industriel Safran.....	213
2.6.1	2.6.1 Caractérisation des assemblages en l'état	214
2.6.2	2.6.2 Caractérisation des assemblages après immersion.....	218
3	Adaptation des assemblages plasma-bond aux applications de la société EFJM	223
3.1	Définition, préparation et caractérisation des assemblages dédiés à EFJM.....	223
3.2	Influence de la rugosité du substrat métallique sur la cohésion des assemblages	226
3.2.1	Cas de l'inox – pp-Ac – FKM	226
3.2.2	Cas de l'Al – pp-Ac – NBR	227
3.2.3	Cas de l'Al – pp-AA – NBR	228
3.3	Influence du traitement chimique du substrat PTFE sur la cohésion des assemblages PTFE – VMQ	230
4	Conclusion	233
5	Références.....	236

Chapitre VI : Les assemblages plasma-bond dédiés à quelques exemples industriels

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que les polymères plasma pouvaient être exploités comme adhésifs lors de la vulcanisation adhésive entre une surface métallique et un élastomère. L'adhérence, mise en évidence par la mesure du tack, varie avec la nature du polymère plasma, le mode de dépôt appliqué, ainsi que des deux matériaux mis en contact selon un mécanisme d'adhésion complexe. Cette procédure originale est transférée à la préparation d'assemblages développés par nos partenaires industriels. Il s'agit d'assemblages inox-FKM et Al-NBR de plus grandes dimensions mais aussi d'un assemblage sur une surface polymère comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE) avec un élastomère silicone le VMQ (vinyl méthyl silicone). L'objectif de ce chapitre est de valider le modèle laboratoire étudié dans les chapitres précédents aux exemples industriels. Hormis le changement d'échelle des substrats, les assembles industriels diffèrent par la topographie des substrats métalliques plus ou moins rugueux et par la caractérisation de la cohésion des assemblages. L'utilisation des substrats plus ou moins rugueux permet d'intégrer l'ancrage mécanique dans les mécanismes d'adhésion jusqu'ici étudiés. La taille de ces éprouvettes fait que les mesures d'adhérence sont effectuées par nos partenaires industriels leur permettant aussi de valider le processus d'adhésion par plasma. La caractérisation employée est le pelage, largement utilisé dans le monde industriel selon des normes précises telles que la vitesse de déplacement, l'angle de pelage ^{1,2...}

En raison de ce mode de caractérisation, nous avons entrepris dans la première partie de ce chapitre une approche comparative des mesures de tack et de pelage pour des assemblages de petites dimensions vulcanisés et caractérisés au laboratoire puis cette étude est étendue aux assemblages vulcanisés et caractérisés par la société Safran. La durabilité de ces assemblages en milieu ambiant ou en immersion en milieu organique est aussi abordée. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux assemblages mis au point par la société EFJM avec une étude comparative entre l'efficacité des adhésifs liquides et des adhésifs plasma pour plusieurs types d'assemblage de rugosités variables.

2 Etude de la cohésion des assemblages plasma bond par pelage à l'échelle du laboratoire ou industrielle (société Safran)

Dans le chapitre précédent, les assemblages ont été réalisés pour une surface métallique ne présentant pas de rugosité importante et de petit diamètre ($d = 8 \text{ mm}$) puis testés par mesure du tack. Pour tous les tests de pelage dans cette partie, les substrats en aluminium sont grenillés comme décrit dans nombreux travaux ³⁻⁵ et donc plus rugueux comme montré dans la **Figure 1**. Le choix pour la surface grenillée est expliqué par la suite.

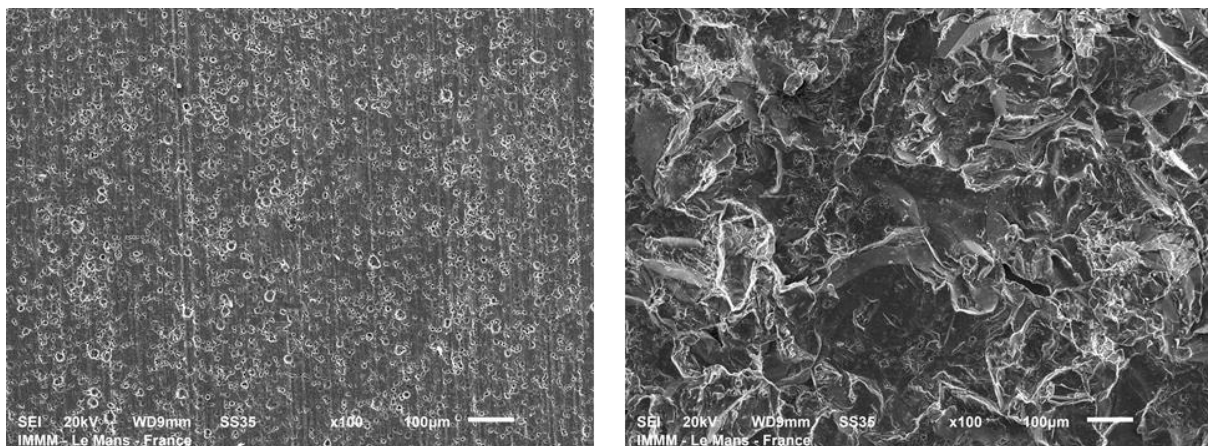


Figure 1 Cliché MEB de la surface d'aluminium lisse (gauche) et grenillée (droite) fourni par Safran

La nature et le mode de préparation du substrat aluminium grenillé sont identiques pour le pelage réalisé au laboratoire et à l'industriel. L'apport de cette rugosité de surface va nous permettre d'étudier l'ancrage mécanique dans la cohésion des assemblages. Toutefois, l'utilisation de substrats grenillés n'est pas sans risque car leur surface est alors réactive et s'oxyde tout dépend de la température et l'environnement autour ^{6,7}. Cette oxydation nous oblige à traiter les substrats avant le dépôt pour éliminer cette couche native par un plasma d'argon ($P = 200 \text{ W}$, $Q_{Ar} = 20 \text{ sccm}$, $t = 20 \text{ min}$) comme un prétraitement. Ce type de prétraitement est souvent utilisé pour lutter contre la corrosion ^{8,9}. Ces conditions de prétraitement sévères sont nécessaires pour éliminer les couches oxydées et toute trace d'impuretés. Une fois cette opération effectuée, les dépôts plasma sont effectués sur les substrats sans remise à l'air.

2.1 Préparation des assemblages et mise en place du pelage

Afin de mener une comparaison des expériences au laboratoire ou sur site industriel, la configuration de l'assemblage plasma-bond est dérivée de celle employée par Safran telle que décrite pour un assemblage Al-NBR dans la **Figure 2** ci-dessous. Dans cette partie VI.2, nous allons considérer uniquement les assemblages Al – NBR pour les deux modèles.

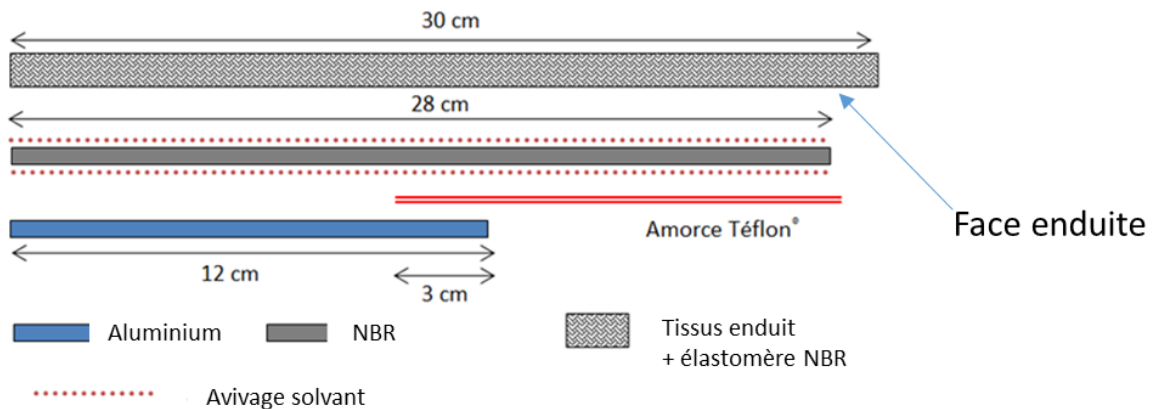


Figure 2 Représentation schématique d'un assemblage Al-NBR fabriqué par la société Safran

Pour ce type d'assemblage, le polymère plasma, la couche de NBR (1 mm d'épaisseur) puis un tissu anti crash enduit (1,5 mm d'épaisseur) sont immédiatement mis en contact. À noter qu'au préalable, la surface de l'élastomère est avivée au solvant afin de favoriser le collage de l'élastomère sur la surface rugueuse et d'enlever toute contamination de l'élastomère. L'utilisation d'un solvant d'avivage souvent à base organique (comme la butanone (MEK : Methyl Ethyl Ketone) ^{10,11} à l'interface permet d'améliorer le contact entre le substrat enduit de l'adhésif et l'élastomère cru par dissolution et ramollissement partiels des deux surfaces. Avec un assemblage en présence d'un joint plasma, il n'y a pas d'avivage de substrat. Après vulcanisation (*cf chap II*), les assemblages Al-NBR refroidis sont pelés à 180°. La force de pelage, nécessaire pour séparer les deux matériaux est enregistrée en fonction du déplacement à vitesse constante de 50 mm/min. La **Figure 3** est une courbe type d'un test de pelage de l'assemblage Al-NBR. Pour calculer la force, il est nécessaire de calibrer la détermination de la force de pelage. Les courbes présentent une phase de montée où le pelage commence puis un plateau correspondant à la mesure qui se fait sur tout au long du substrat. Enfin, la phase de descente correspond à la fin de l'éprouvette. Par exemple, les parties de courbes incluses dans les cadres bleus ne sont pas considérées car au début de la

mesure, l'élastomère n'est pas encore tiré à 180° et la phase descendante à la fin de la mesure signifie la rupture complète avec un détachement de l'élastomère de la surface métallique. Les seules valeurs prises en compte sont incluses dans le cadre vert (entre 25 à 150 mm). À partir de ces valeurs, la médiane est calculée pour donner une force de pelage moyenne de l'assemblage. Chaque type d'assemblage (par polymère) a été réalisé au moins 3 fois pour avoir une bonne reproductibilité.

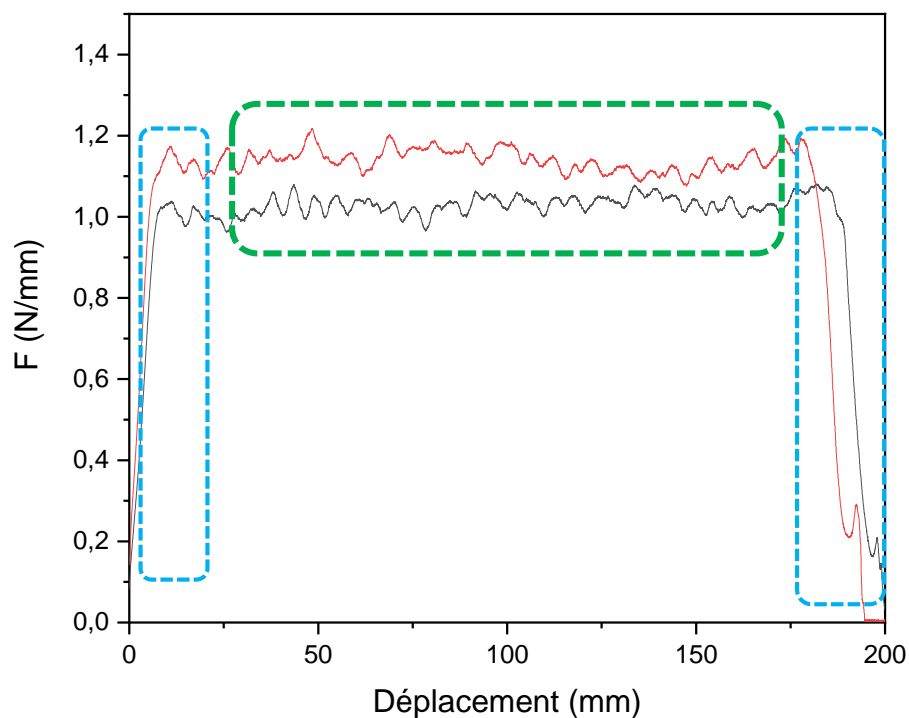


Figure 3 Courbe type du pelage Safran et laboratoire de l'assemblage Al – NBR

La force de pelage est calculée comme décrit par Fabrin *et al.*¹² sur un intervalle de déplacement excluant donc le début et la fin de la mesure. La force de pelage est la droite passant par la médiane de la courbe force-déplacement sur cet intervalle qui lorsque divisée par la largeur du substrat (50 mm) est la force de pelage par unité de largeur en N/mm. La différence en valeur de force de pelage peut différer selon l'angle d'analyse pour un même assemblage².

2.2 Influence de la rugosité du substrat métallique sur la force de pelage des assemblages plasma bond à l'échelle du laboratoire

Cette partie est centrée sur deux assemblages Al lisse – NBR et Al grenailé - NBR afin d'illustrer l'influence de la rugosité du métal sur la force de pelage. Les joints adhésifs sont des pp-Ac déposés dans des conditions identiques avec un temps de dépôt de 30 min. Par la suite, les temps de dépôt seront de 60 min. Les assemblages ont été vulcanisés à l'autoclave et pelés à l'entreprise Safran.

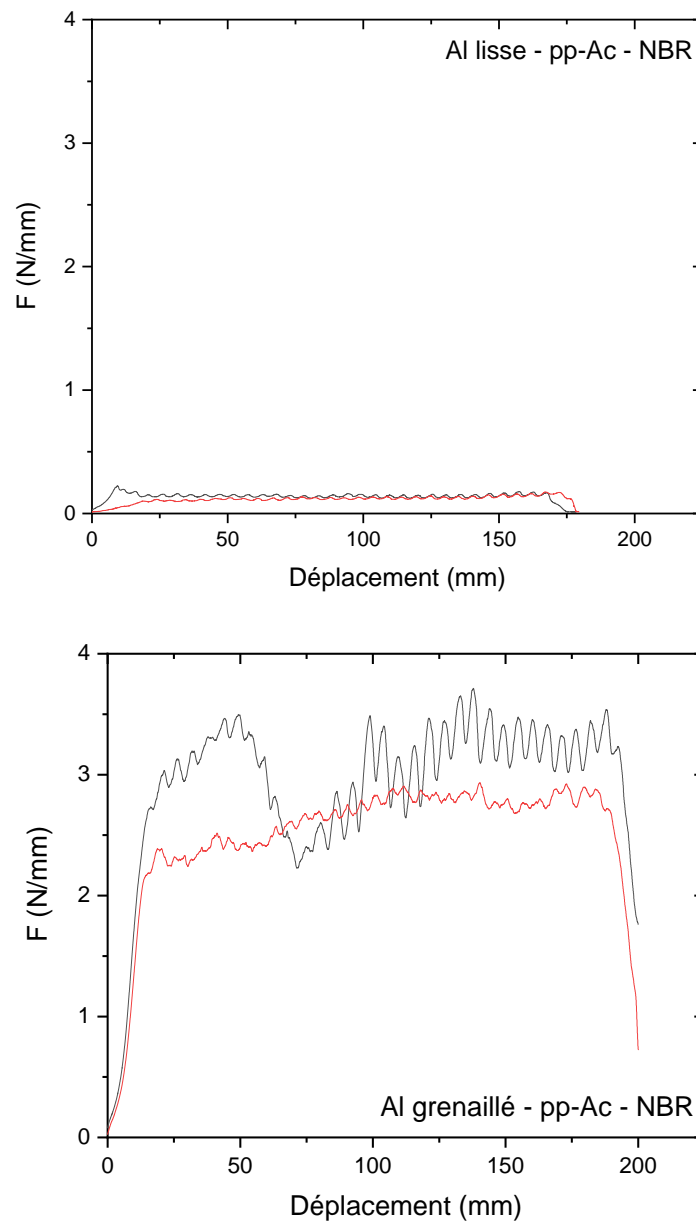


Figure 4 Force de pelage industrielle en fonction du déplacement de l'assemblage Al – pp-Ac PW – NBR

D'après la **Figure 4**, la réponse force-déplacement diffère selon le niveau de rugosité du substrat. La force de pelage est 10 fois plus importante pour le substrat grenailé que pour le substrat lisse. Cela démontre bien l'importance de l'ancrage mécanique sur la cohésion de ce type d'assemblage.

Comme pour les chapitres précédents, afin de faciliter la lecture, un code couleur est attribué pour chaque joint plasma étudié (**Tableau 1**).

Tableau 1 Types de rupture observables et leur signification.

Code couleur	Significations
Cohésif	rupture 100 % dans l'élastomère
Mixte	mélange de rupture élastomère/polymère plasma mais plus dans l'élastomère
Mixte	mélange de rupture élastomère/polymère plasma mais plus dans polymère plasma
Adhésive	Pas de trace d'élastomère sur le substrat, 100 % dans polymère plasma

D'après le **Tableau 2**, il apparaît que sans aucun traitement chimique au préalable, le NBR n'adhère pratiquement pas à l'aluminium lisse avec une décohésion très rapide comme observé dans le chapitre 5 (≈ 0 MPa). Une petite amélioration est observée lorsque le substrat lisse est recouvert du polymère plasma. Cependant la valeur d'adhérence est très loin du requis par la société Safran. Lorsque le substrat est rugueux sans traitement au préalable, l'adhérence de l'élastomère reste faible comparée au résultat obtenu en présence du joint plasma. À l'exception de ce dernier, les assemblages Al lisse – NBR sans ou avec polymère plasma présentent une rupture adhésive, Al rugueux – pp-Ac – NBR quant à lui présente une rupture mixte.

Tableau 2 Dépendance de la force d'adhérence mesurée par pelage sur la rugosité du substrat métallique pour des assemblages Al-NBR

	<i>Témoin (lisse)- NBR</i>	<i>Al(lisse)-pp- Ac-NBR</i>	<i>Témoin (rugueux)- NBR</i>	<i>Al(rugueux)- pp-Ac-NBR</i>
F (N/mm)	0,07	0,14 ± 0,01	0,6 à 0,9	3,2 ± 0,4
Faciès de rupture	Adhésive	Adhésive	Adhésive	Mixte

Le substrat métallique est soit un témoin sans aucun traitement au préalable ou recouvert du joint plasma pp-Ac (PW). L'influence de l'ancrage mécanique semble être très importante pour ce type d'assemblage. Par conséquent, nous n'utilisons dans la suite de ces travaux uniquement les substrats aluminium grenailés ($R_a \approx 1 \mu\text{m}$).

2.3 Influence de l'épaisseur du joint plasma sur la force de pelage des assemblages plasma bond à l'échelle du laboratoire

Dans le chapitre V, il a été démontré que pour les assemblages Al-NBR, le mécanisme d'adhésion reposait en grande partie sur l'interpénétration et la diffusion (*cf. figure 11 du chapitre V*). Nous avons, par conséquent, vérifié que nous retrouvons la dépendance épaisseur/force d'adhésion mais mesurée avec le test de pelage (**Figure 5**) pour l'assemblage Al-NBR en présence des différents joints plasma. Pour cette partie, un assemblage de chaque polymère plasma a été vulcanisé au laboratoire par la presse chauffante à pression atmosphérique dans un moule spécifique fabriqué au laboratoire afin d'éviter au maximum l'écrasement de l'élastomère à chaud lorsque la pression axiale est appliquée. Cette étape va servir à la validation du modèle laboratoire caractérisé par les deux méthodes. Les résultats de tous les assemblages vulcanisés et caractérisés au laboratoire sont répertoriés sous l'appellation *F labo*. L'étape de vulcanisation avec le moule est expliquée en détail dans le chapitre II.

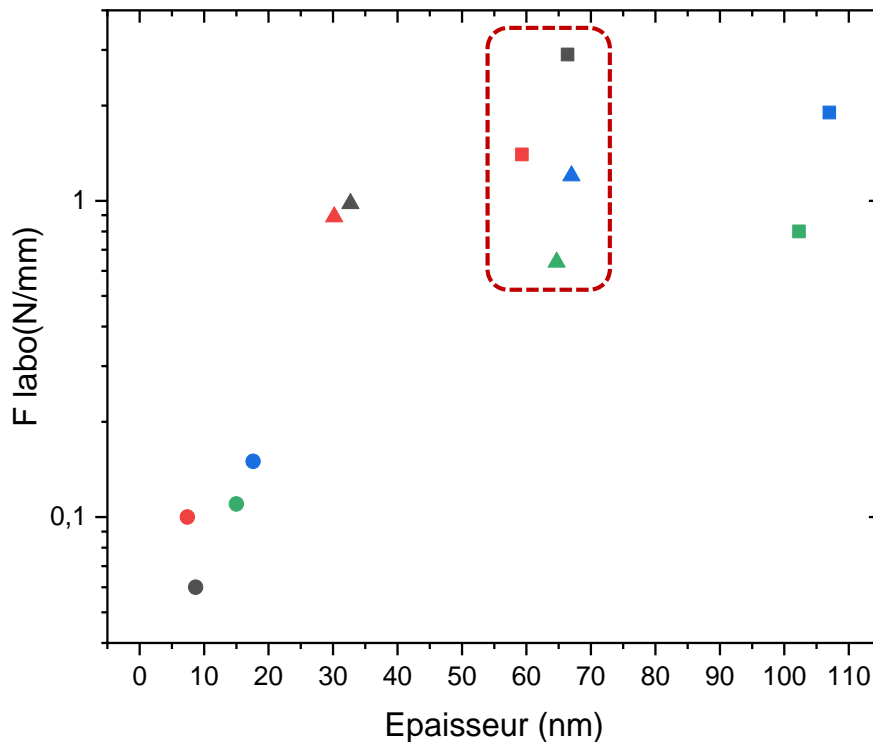


Figure 5 Influence de l'épaisseur du joint plasma sur la force de pelage mesurée au laboratoire pour différents assemblages Al – pp – NBR (cf. code couleur chap V Tableau 5)

Plus l'épaisseur du dépôt plasma augmente, plus la force de pelage augmente (**Figure 5**). Celle-ci varie de 0,06 à 2,9 N/mm. Les pp-AA ayant les épaisseurs les plus faibles donnent les forces de pelage les plus faibles de 0,06 à 0,15 N/mm. Pour pp-AM, elles varient de 0,64 à 1,20 N/mm et enfin, les joints pp-Ac, joints les plus épais, donnent les forces les plus élevées de 0,8 à 2,9 N/mm. Toutefois, la croissance n'est pas linéaire comme observée avec la mesure du tack. Il apparaît un léger plateau pour des épaisseurs supérieures à 30 nm. Néanmoins, on peut conclure que le mécanisme d'adhésion par interdiffusion est important pour l'assemblage Al-NBR. Dans l'encadré de la **Figure 5**, nous avons voulu mettre en évidence la dispersion des points. Il s'agit de 2 dépôts de pp-Ac (PW, CW) et de 2 autres dépôts de pp-AM (CW x 2, CW + PW) ayant une épaisseur (≈ 60 nm) donnant lieu à une même force de pelage. Ceci est représentatif de l'existence d'autres mécanismes d'adhésion, entre autres celui lié à l'énergie interfaciale γ_{12} .

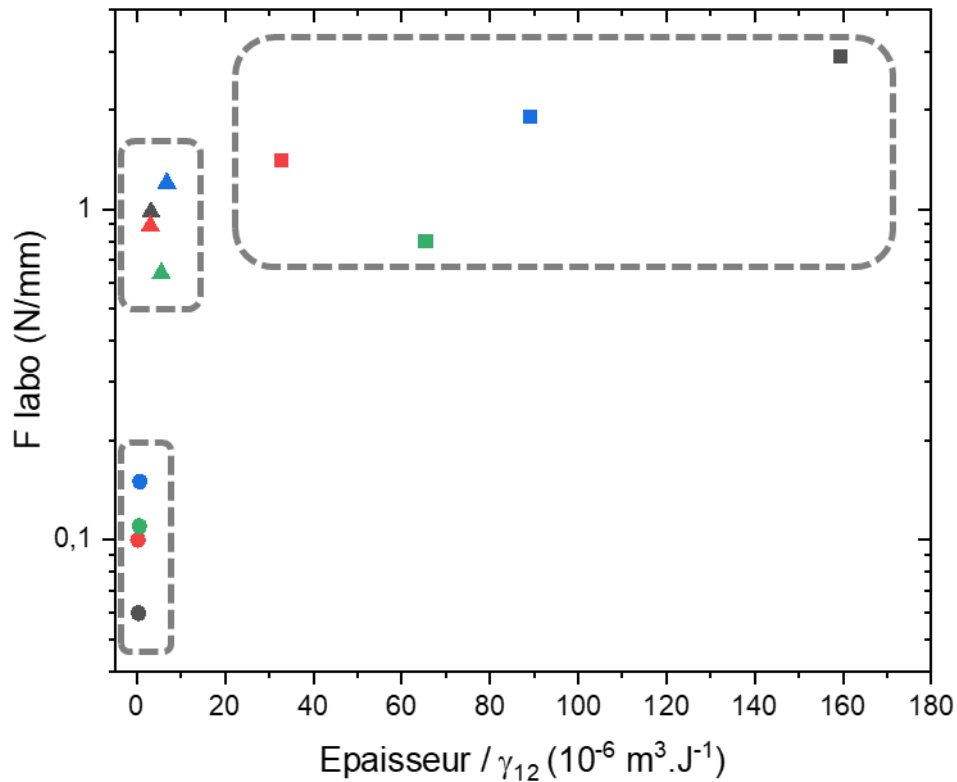


Figure 6 Influence de l'épaisseur et l'énergie interfaciale sur la force de pelage mesurée au laboratoire pour différents assemblages Al-pp-NBR (cf. code couleur chap V)

Cette **Figure 6** montre la force de pelage des différents assemblages augmente en fonction du rapport épaisseur / énergie interfaciale γ_{12} . L'allure de cette courbe reste quasi identique que la courbe précédente (**Figure 5**) mais le plateau est plus marqué et la dispersion des points est moins grande. Les points pp-AM (CW x 2 et CW + PW) sont décalés vers la gauche du fait de leur valeur de γ_{12} plus élevée que pour pp-Ac. L'influence de la structure chimique du précurseur est plus visible. Ils sont plus classés par rapport à l'hydrophilie du polymère. Par exemple, pour les pp-AA plus hydrophiles se retrouvent tout à gauche puis pp-AM moyennement hydrophiles sont situés entre les deux polymères. Enfin, les pp-Ac qui sont les plus hydrophobes parmi les trois sont situés vers la droite.

En résumé, cette étude de pelage sur les assemblages vulcanisés au laboratoire en fonction des différents paramètres plasma permet de définir que le mécanisme d'adhésion prépondérant pour ce type d'assemblage est l'interdiffusion suivi à un moindre degré de l'adhésion thermodynamique (énergie libre de l'interface polymère plasma-élastomère).

Les données XPS et FTIR ne permettent pas de conclure quant à l'existence d'un ancrage chimique à l'interface. Il apparaît la même hiérarchisation des mécanismes d'adhésion, que ce soit par une étude du tack ou de pelage.

NB : les courbes de pelage laboratoire pour tous les polymères plasma et les données sur l'ancrage chimique figurent dans l'annexe.

2.4 Corrélation entre les mesures de pelage et de tack à l'échelle du laboratoire

Après avoir identifié le principal mécanisme d'adhésion, à savoir l'interdiffusion lors de l'étude sur la mesure de pelage des assemblages Al – polymère plasma – NBR, il est apparu important de corréliser les mesures de tack étudiées dans le chapitre précédent et ces nouvelles mesures de pelage au laboratoire.

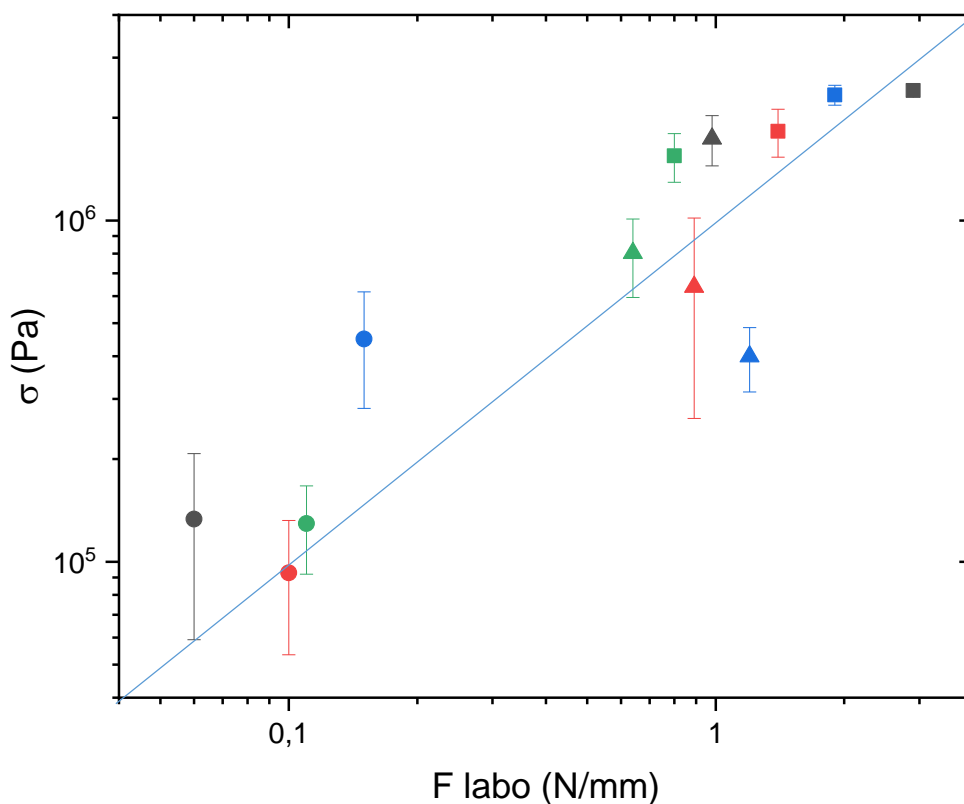


Figure 7 Relation entre la contrainte maximale issue des mesures de tack et la force de pelage mesurée au laboratoire pour des assemblages Al – polymère plasma – NBR

D'après la **Figure 7**, nous pouvons remarquer un accroissement de la contrainte versus force de pelage renforçant nos conclusions sur l'adhésion par interdiffusion. Cependant, il faut noter une dispersion des points associés aux dépôts pp-AA et pp-AM. Les dépôts pp-AA sont de très faible épaisseur et inhomogènes en épaisseur sur toute la surface du substrat. Il est donc possible que certaines mesures de tack aient été faites sur une zone non recouverte (étant la petite surface contact), engendrant une erreur plus grande. Pour le pp-AM, malheureusement les mesures n'ont été effectuées qu'une seule fois et mériteraient d'être reprises. Pour les pp-Ac, les valeurs de contrainte et de force de pelage pour les 4 dépôts de pp-Ac sont plus cohérentes. En effet, une droite avec une pente de 1 montre que les points suivent raisonnablement cette droite sachant que les résultats sont bruités en tack. D'une manière plus générale, il ne faut pas négliger les aires de contact respectifs pour les deux types de mesures, avec en particulier une très petite surface de contact pour le tack de $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ contre $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$ pour le pelage laboratoire. Le tack est plus représentatif du début de la rupture de l'assemblage alors que pour le pelage, la force est moyennée sur une largeur de 50 mm et une longueur plus grande (100 mm).

En résumé de cette deuxième partie, l'adhésion peut être mesurée par tack ou pelage avec une cohésion de l'assemblage Al-NBR dans cet ordre : pp-Ac > pp-AM > pp-AA, le mécanisme d'adhérence relève plutôt de l'interdiffusion. Nous sommes maintenant capables de comparer nos mesures de laboratoire avec celles de nos partenaires industriels.

2.5 Corrélation entre les mesures de pelage à l'échelle du laboratoire ou industrielle

Toutes les courbes de pelage des différents assemblages en fonction du déplacement sont données dans l'annexe. N'est montrée dans ce chapitre que la corrélation entre les mesures de laboratoire et l'industriel.

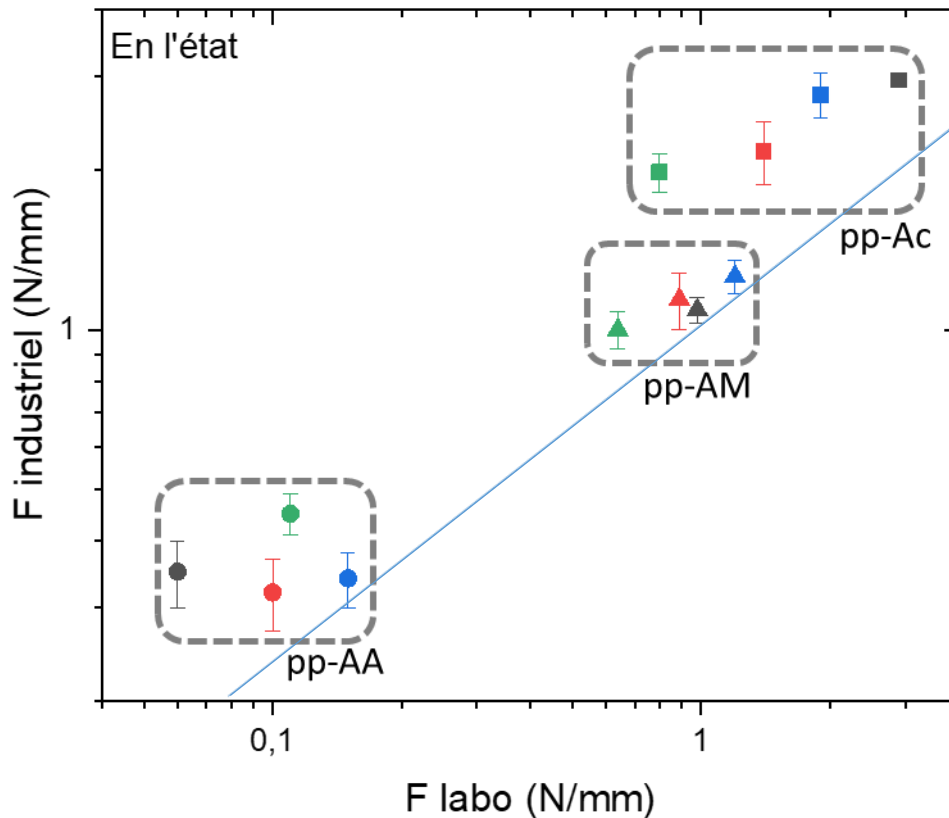


Figure 8 Relation entre la force de pelage en l'état mesurée à l'échelle industrielle en fonction de la force de pelage mesurée au laboratoire pour des assemblages Al - polymère plasma – NBR

Comme observé dans la partie 2.4, la force de pelage à l'échelle industrielle augmente de manière proportionnelle avec les mesures en laboratoire (**Figure 8**) avec comme pour la comparaison entre mesures de tack et de pelage laboratoire le même ordre de pelage (pp-AA < pp-AM < pp-Ac). En effet, une droite de pente 1 passant par (1,1) montre que les points suivent la même évolution. À noter que les forces de pelage des assemblages vulcanisés à basse pression sont plus élevées car à basse pression, les défauts à l'interface polymère plasma et l'élastomère tel que les bulles d'air sont probablement éliminées contrairement à la vulcanisation à pression atmosphérique pour le modèle laboratoire.




2.6 Caractérisation des assemblages plasma-bond selon le cahier des charges de notre partenaire industriel Safran

La préparation des éprouvettes industrielles diffère de la procédure laboratoire, par la pression appliquée lors de la vulcanisation basse pression pour Safran et à pression

atmosphérique « corrigée » par l'application d'une contrainte axiale élevée de $4,9.10^3$ Pa lors de la vulcanisation au laboratoire par la presse chauffante sur les mêmes dimensions de substrats que Safran. Pour la mesure de pelage, les conditions d'analyse sont identiques à 50 mm/min à 180 °. Par ailleurs, la société Safran en raison des applications visées, effectue deux types de mesures de pelage : un premier juste après l'assemblage dit en l'état et un deuxième après immersion dans un mélange isooctane/toluène.

2.6.1 Caractérisation des assemblages en l'état

Pour ses applications, notre partenaire industriel demande dans son cahier des charges, une adhérence minimum de 2 N/mm pour la mesure de pelage. Lorsque l'adhérence est au-dessus de 2 N/mm, l'assemblage est considéré robuste. Pour faciliter la suite de la lecture, un code couleur est attribué selon le résultat :

	Si F est supérieur à 2 N/mm.
	Si F est plus ou moins à 2 N/mm en tenant compte des écart type.
	F est en dessous du requis d'adhérence.

Le **Tableau 3** montre les forces de pelage obtenues pour tous les joints plasma en l'état.

Tableau 3 Récapitulatif des forces de pelage de l'assemblage Al – polymère plasma – NBR en l'état.

		<i>PW</i>	<i>CW</i>	<i>CW x 2</i>	<i>CW + PW</i>
pp-Ac	F (N/mm)	2,95 ± 0,07	2,17 ± 0,29	2,77 ± 0,27	1,98 ± 0,16
	Faciès de rupture	Mixte (Adhésive 90 % gomme-métal cohésive 10 % enduction tissu)	Mixte (Adhésive gomme-métal avec résidu de gomme sur métal)	Mixte (Adhésive gomme-métal avec résidu de gomme sur métal)	Mixte (Adhésive gomme-métal avec résidu de gomme sur métal)
pp-AA	F (N/mm)	0,35 ± 0,05	0,32 ± 0,05	0,34 ± 0,04	0,45 ± 0,04
	Faciès de rupture	Adhésive	Adhésive	Adhésive	Adhésive
pp-AM	F (N/mm)	1,09 ± 0,06	1,14 ± 0,10	1,26 ± 0,09	1,00 ± 0,08
	Faciès de rupture	Adhésive	Adhésive	Adhésive	Adhésive

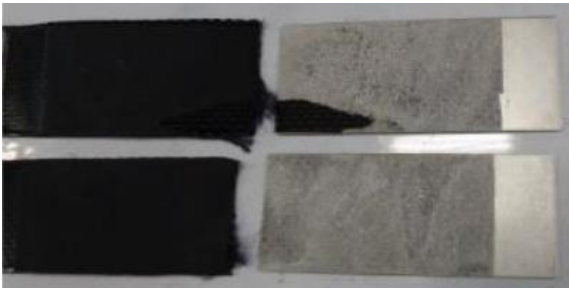
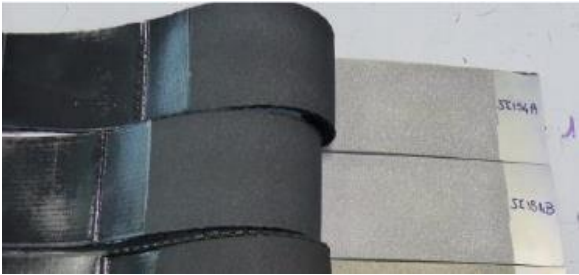
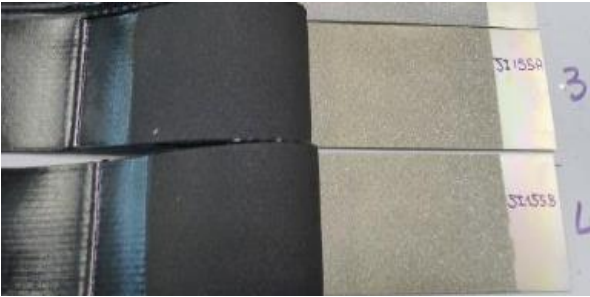

Les joints pp-Ac présentent les meilleurs résultats après vulcanisation parmi les 3 joints plasma synthétisés. Les forces de pelage varient de 1,98 ± 0,16 à 2,95 ± 0,07 N/mm. Tous les assemblages réalisés donnent des valeurs au-dessus du requis d'adhérence sauf les dépôts de CW + PW où la valeur est à la limite. A partir d'une épaisseur supérieure à 60 nm, l'adhérence devient plus importante. La rupture est mixte pour les 4 types de dépôt. La diffusion des chaînes élastomères à travers les polymères plasma à l'interphase rend la rupture difficile à cette vitesse de pelage, comme démontré dans le chapitre V. D'après le chapitre précédent, les joints pp-AA ne permettent pas d'adhérer le NBR sur la surface d'aluminium. Le résultat reste inchangé pour les assemblages vulcanisés à basse pression. La force varie de 0,32 ± 0,05 à 0,45 ± 0,04 N/mm. Les valeurs sont très proches les unes des autres. L'homogénéité de

la rupture est probablement due à la non résistance au pelage et à la facile décohésion. Tous les 4 joints présentent des valeurs de force en dessous du requis. Les joints pp-AM présentent les forces de pelage 2 à 3 fois plus élevées que pp-AA. Elles varient de $1,00 \pm 0,08$ à $1,26 \pm 0,09$ N/mm. Ces assemblages présentent peu d'écart entre les différents modes de dépôt. Malgré des épaisseurs équivalentes, les forces de pelage des assemblages avec les dépôts pp-AM CW x 2 et CW + PW divergent de celles avec les dépôts PW et CW de pp-Ac. Ceci est expliqué par des énergies interfaciales différentes γ_{12} . Sachant que γ_{12} (pp-Ac) ≈ 1 mJ/m², γ_{12} (pp-AM) ≈ 10 mJ/m², γ_{12} (pp-AA) ≈ 25 mJ/m².

Il faut rappeler que la robustesse de l'assemblage est liée non seulement à une épaisseur importante mais aussi γ_{12} faible. Comme les γ_{12} de pp-AM sont plus élevées que γ_{12} de pp-Ac, les forces sont plus faibles. Ces joints se retrouvent alors en dessous du requis d'adhérence.

Les faciès de rupture varient aussi en fonction de la force de pelage. Seul pp-Ac présente une rupture mixte contrairement aux pp-AA et pp-AM qui présentent une rupture adhésive comme le montrent les images des faciès de rupture mixte pour les pp-Ac après le pelage en l'état. Lorsque la rupture est adhésive, aucune trace d'élastomère n'est visible sur la surface d'aluminium. Ces observations sont complémentaires par rapport au **Tableau 3**.

Tableau 4 Faciès de rupture de l'assemblage Al - pp-Ac - NBR après pelage en l'état

Faciès de rupture	pp-Ac
PW	
CW	
CW x 2	
CW + PW	

En résumé, nous arrivons à la même conclusion que pour le modèle laboratoire. La robustesse est selon l'ordre suivant : pp-Ac > pp-AM > pp-AA. La diffusion des chaînes élastomères à travers le polymère plasma semble être primordiale. Pour une même épaisseur du dépôt, la force de pelage diffère selon l'énergie libre de l'interface polymère – élastomère ; plus elle est faible plus l'effet sera important. La rupture pour tous les assemblages avec les joints plasma présente une rupture très homogène quel que soit le mode de dépôt et la nature du monomère.

2.6.2 Caractérisation des assemblages après immersion

Dans le paragraphe précédent, l'étude sur la force de pelage des assemblages a été réalisée en l'état. Cette dernière partie concernant l'étude avec la société Safran est consacrée à l'étude de l'adhérence des assemblages Al-NBR après vieillissement en milieu organique. En effet, la durabilité des assemblages est considérée essentielle pour déterminer la performance de l'assemblage dans le secteur aéronautique car elle est directement liée à la sécurité. Il s'agit d'étudier la dégradation du joint plasma dans le temps et en milieu liquide. Il peut être question d'un vieillissement en milieu organique, à températures variables pour des durées d'immersion plus ou moins longues. Il peut aussi s'agir de vieillissement en atmosphère avec différents taux d'humidité qui conduisent à la dégradation de l'adhésif¹³⁻¹⁶. Pour l'application Safran, les assemblages vulcanisés sont placés dans un bain d'isooctane et de toluène (cf. *chapitre 2* sur la description de la procédure de vieillissement en milieu liquide organique). Le requis d'adhérence après immersion est de 1,1 N/mm. Le but de cette étude de vieillissement est de la diffusion du carburant pouvant fragiliser l'assemblage. Comme pour le test en l'état, nous allons donner le même code couleur selon le requis d'adhérence après vieillissement.




	Si F est supérieur à 1,1 N/mm.
	Si F est plus ou moins à 1,1 N/mm en tenant compte des écart type.
	F est en dessous du requis d'adhérence.




Tableau 5 Récapitulatif des forces de pelage de l'assemblage Al – polymère plasma – NBR après immersion.

		<i>PW</i>	<i>CW</i>	<i>CW x 2</i>	<i>CW + PW</i>
pp-Ac	F (N/mm)	1,49 ± 0,35	1,25 ± 0,11	1,48 ± 0,04	1,24 ± 0,24
	Faciès de rupture	Mixte (Adhésive 60 % gomme- métal, cohésive 40 % enduction tissu)	Mixte (Adhésive gomme-métal avec résidu de gomme sur métal)	Mixte (Adhésive gomme-métal avec résidu de gomme sur métal)	Mixte (Adhésive gomme- métal)
pp-AA	F (N/mm)	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01
	Faciès de rupture	Adhésive	Adhésive	Adhésive	Adhésive
pp-AM	F (N/mm)	0,18 ± 0,14	0,16 ± 0,04	0,17 ± 0,10	0,25 ± 0,04
	Faciès de rupture	Adhésive	Adhésive	Adhésive	Adhésive

Le **Tableau 5** montre les valeurs de pelage des assemblages Al – polymère plasma – NBR après immersion. La force de pelage augmente avec : pp-Ac > pp-AM > pp-AA comme nous l'avons observé pour les assemblages en l'état. Les forces de pelage des assemblages en présence des joints pp-Ac varient de 1,24 ± 0,24 à 1,49 ± 0,35 N/mm avec une rupture mixte pour tous les 4 modes de dépôt mais l'élastomère reste plus accroché aux dépôts pp-Ac PW comme montré dans le **Tableau 6**. Les assemblages avec les joints pp-AA après immersion sont encore plus fragiles, la force de pelage diminue drastiquement jusqu'à 0,03 ± 0,01 - 0,05 ± 0,01 N/mm selon le type de dépôt. Les assemblages avec les joints pp-AM sont moins dégradés avec une force qui diminue de 0,16 ± 0,04 à 0,25 ± 0,04 N/mm. La rupture pour ces

deux assemblages reste toujours adhésive après immersion. Après vieillissement, seuls les pp-Ac présentent des valeurs au-dessus du requis.

Tableau 6 Faciès de rupture de l'assemblage Al – pp-Ac – NBR après pelage après immersion

Faciès de rupture	pp-Ac
PW	
CW	
CW x 2	



Pour mieux comprendre l'effet du vieillissement avant et après immersion dans le carburant, le rapport entre la force de pelage en l'état et après immersion a été calculé où l'effet de vieillissement sera plus visible.

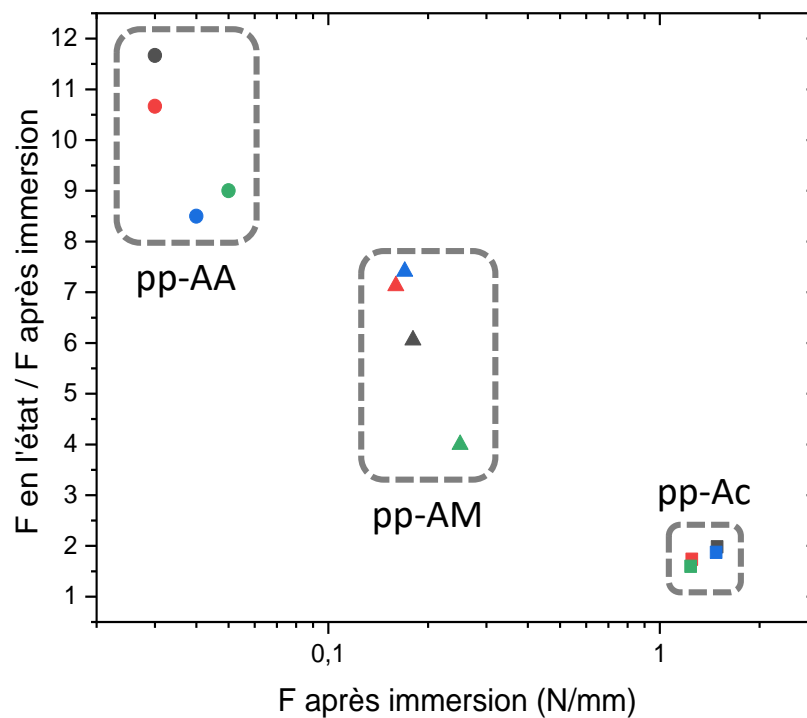


Figure 9 Relation entre le rapport des forces de pelage à l'échelle industrielle en l'état et après immersion en fonction de la force de pelage après immersion des assemblages Al – polymère plasma – NBR

D'après la **Figure 9**, le rapport des forces diminue de 8 à 12 fois plus pour les assemblages avec les joints pp-AA, de 3 à 7 fois plus en présence des joints pp-AM. La variation la plus faible est obtenue pour pp-Ac où le rapport est inférieur à 2. Cette diminution est

expliquée par l'importance de l'épaisseur. Si l'épaisseur du joint déposé est importante, le carburant va mettre plus de temps à diffuser dans l'interphase polymère plasma/élastomère comme montré dans la **Figure 10** où la force de pelage après immersion est directement liée à l'épaisseur.

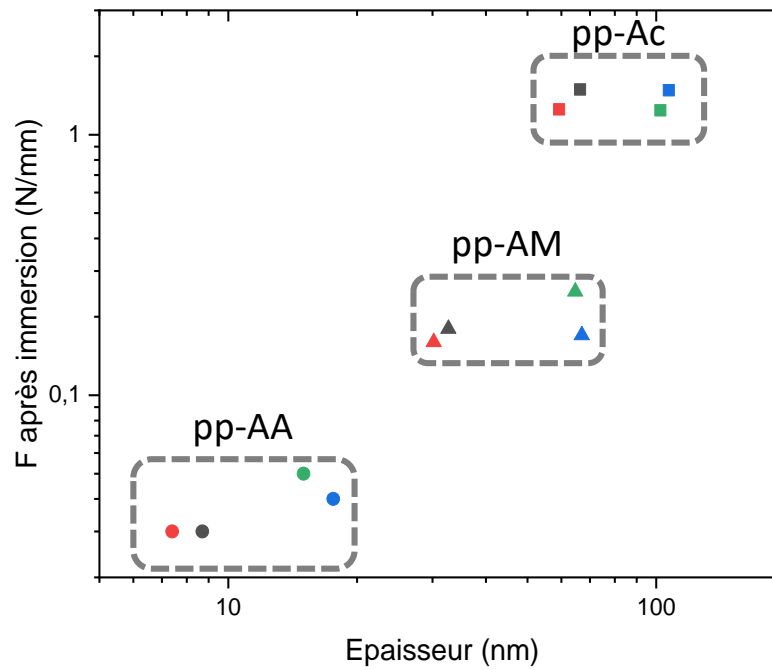


Figure 10 Force de pelage des assemblage Al – polymère plasma - NBR après immersion en fonction de l'épaisseur du joint plasma déposé.

Cette diffusion du carburant au travers des chaînes va induire un changement de comportement physique par le gonflement du polymère plasma. Il est donc attendu pour les joints les plus épais (pp-Ac) une meilleure tenue des assemblages en raison d'un plus faible gonflement.

Pour conclure sur cette étude comparative entre le modèle laboratoire et le modèle industriel, les deux méthodes de caractérisation, le tack et le pelage valident le transfert de la procédure d'assemblage est possible l'un vers l'autre quelles que soient les dimensions. Les mesures de pelage à l'échelle industrielle en l'état et après immersion donnent toujours le même comportement mécanique. Finalement, le modèle laboratoire peut prédire les différents mécanismes mis en jeu, il est ainsi possible de classer l'ordre d'adhérence en comparant l'épaisseur et la valeur de γ_{12} du joint adhésif étudié.

Enfin, cette étude en l'état et après vieillissement a été nécessaire pour valider et être utilisée pour les réservoirs de carburant déformables dans les hélicoptères adaptables à des dimensions différentes.

3 Adaptation des assemblages plasma-bond aux applications de la société EFJM

3.1 Définition, préparation et caractérisation des assemblages dédiés à EFJM

Les assemblages utilisés par la société EFJM sont inox-FKM, Al-NBR et un nouvel assemblage dénommé PTFE-VMQ et préparé à partir d'un substrat polymère, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et d'un élastomère silicone (VMQ).

L'étude menée dans cette partie repose sur la comparaison avec ces mêmes assemblages mais collés avec différents primaires et secondaires d'adhésion. Ceux-ci sont les liquides nommés 5150, 715 et Wacker 3243. Chaque liquide est un mélange des liquides organiques ou aqueux en proportions différentes. Ces composés au sein d'un mélange peuvent réagir vis-à-vis du substrat et de l'élastomère durant le collage et la vulcanisation. Les différents composés présents sont reportés dans le **Tableau 7**. La plupart des liquides d'enduction utilisés en milieu industriel contiennent un ou plusieurs solvants organiques. Ces liquides permettent de diluer et diminuer la viscosité du liquide pour faciliter l'application au pinceau. De plus, les solvants étant des composés volatiles, le temps de séchage diminue par rapport au liquide non dilué.

L'épaisseur du liquide d'enduction peut varier selon l'opérateur car il s'agit d'un travail manuel. L'épaisseur de la couche d'enduction peut varier de quelques μm jusqu'à plusieurs centaines de μm selon la concentration du liquide et le nombre de couche appliquée.

Tableau 7 Composition du liquide d'enduction Chemosil 5150, Thixon 715 et Wacker 3243 utilisés pour les différents assemblages

	Assemblage utilisé	Contenu du mélange
Chemosil 5150	Inox - FKM	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorure de benzyltriphénylphosphonium • Ethanol • Méthylisobutylcétone • Propane-2-ol
Thixon 715	Al – NBR	Hexaméthylènetétramine à diluer dans du Méthy Ethyl Cétone (MEC ou MEK en anglais) ou méthanol
Wacker 3243	PTFE - VMQ	Solution réactives contenant du silanes et siloxanes dans un mélange de solvant organique

La rugosité des substrats métalliques (inox et Al) est aussi prise en considération. Celle –ci est montrée par les clichés du MEB dans la **Figure 11**. Après grenailage, les surfaces métalliques deviennent plus rugueuses. Elles présentent une rugosité moyenne (Ra) de 5,58 μm . Le substrat PTFE subit quant à lui un traitement chimique détaillé plus loin (paragraphe 3.3).

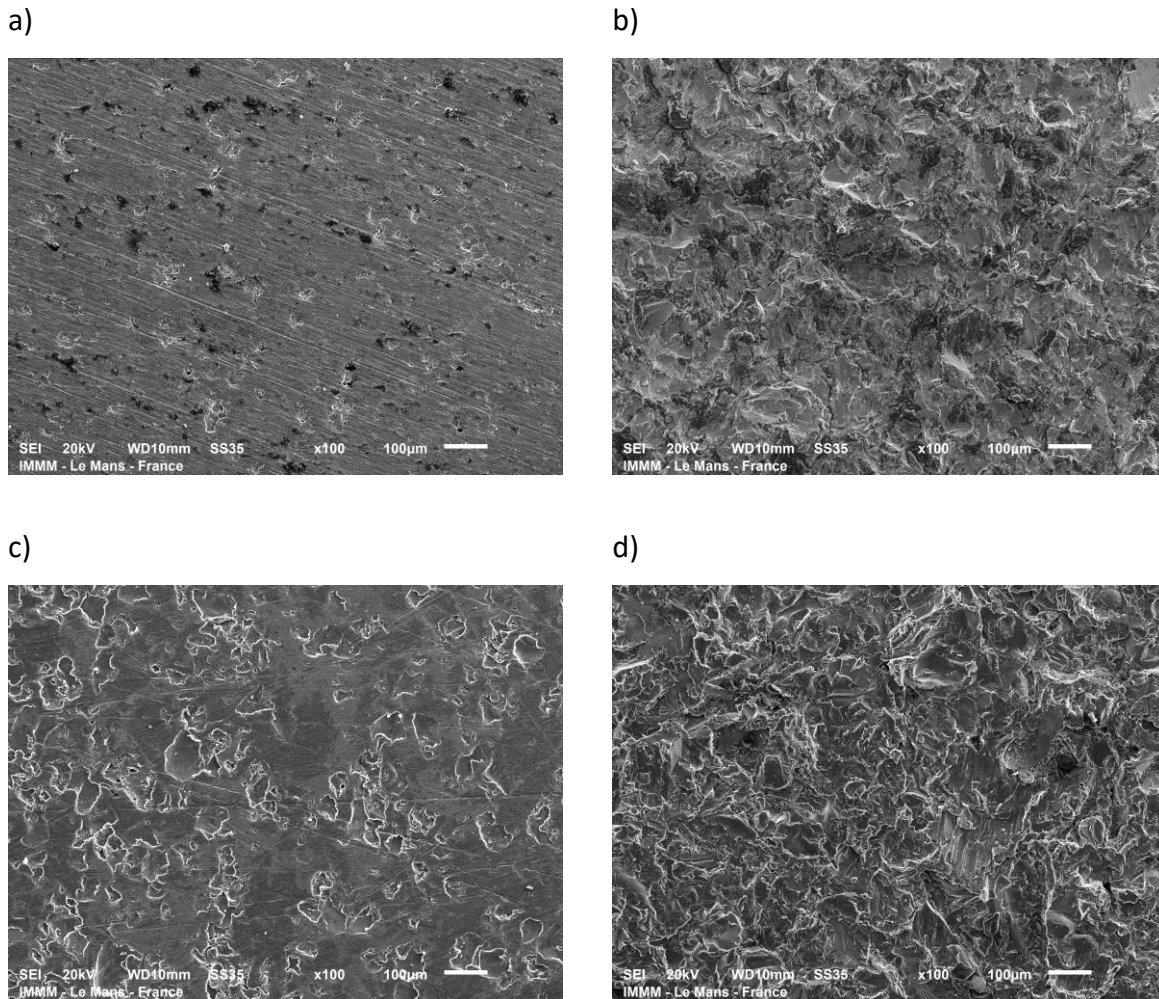


Figure 11 Clichés MEB de la surface a) inox lisse, b) inox grenailé, c) Al lisse et d) Al grenailé fourni par EFJM

La caractérisation de tous les assemblages dans cette partie est assurée par les mesures de pelage à 90°. Nous avons calculé la force de pelage en prenant la force maximale divisée par la largeur du substrat même si le cahier des charges de la société EFJM se réfère au type de rupture de l'assemblage. L'assemblage est considéré comme robuste si la rupture se fait de manière totalement cohésive et sur plus de 50 % des quatre assemblages testés. Toutes les courbes obtenues pour les différents assemblages sont données en annexe.

3.2 Influence de la rugosité du substrat métallique sur la cohésion des assemblages

Dans cette partie, seuls quelques assemblages plasma-bond (inox-pp-Ac-FKM, Al-pp-AC-NBR et Al-pp-AA-NBR) ont été étudiés et comparés avec ceux assemblés avec l'adhésif liquide (Chemosil 5150 et Thixon 715). Les joints plasma ont été synthétisés suivant les 4 modes de dépôt modèles (PW, CW, CW x 2 et CW + PW). Les substrats Inox et Al sont soit lisses utilisés après leur nettoyage soit rugueux après grenailage.

3.2.1 Cas de l'inox – pp-Ac – FKM

Les résultats de pelage des différents assemblages inox – pp-Ac – FKM et inox – Chemosil 5150 – FKM et leur faciès de rupture sont donnés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 Force de pelage (F, N/mm) et faciès de rupture des assemblages inox – FKM avec les joints pp-Ac ou le liquide d'adhésion Chemosil 5150

Inox lisse					
	<i>PW</i>	<i>CW</i>	<i>CW x 2</i>	<i>CW + PW</i>	<i>Chemosil 5150</i>
F	6,49 ± 3,05	7,56 ± 2,98	10,05 ± 0,24	5,83 ± 1,55	6,81 ± 1,14
Faciès	Mixte	Mixte	Cohésif	Mixte	Cohésif
Inox rugueux					
F	6,81 ± 1,14	9,87 ± 1,35	9,71 ± 0,38	5,58 ± 0,19	10,0 ± 1,31
Faciès	Mixte	Cohésif	Cohésif	Mixte	Mixte

La force de pelage sur les surfaces inox lisses pour les dépôts CW et CW x 2 de pp-Ac variant de 5,83 ± 1,55 à 10,05 ± 0,24 N/mm est supérieure à celle de l'assemblage en présence du joint liquide (6,81 ± 1,14 N/mm) alors que celles associées aux dépôts PW et CW + PW sont légèrement inférieures. Sur ces quelques expériences, il est difficile d'apprécier et de conclure sur l'influence de l'épaisseur du joint plasma et de sa structure chimique comme montré dans le chapitre V. Seul le mode de dépôt continu (CW et CW x 2) donne lieu à un pelage consistant

avec un effet plus marqué pour un film plus épais (CW x 2), ceci peut s'expliquer par une réticulation du film plus importante en mode continu. Seules les éprouvettes avec des joints pp-Ac CW x 2 et liquide avec une force de pelage importante induisent une rupture cohésive (**Figure 12 a**). Les autres faciès de rupture sont mixtes (**Figure 12 b**). Plus la force diminue, plus la rupture va vers une rupture adhésive. La préparation d'assemblage avec un inox rugueux n'induit pas une forte augmentation du pelage, hormis avec le joint liquide et à un moindre degré les joints pp-AC CW et CW x 2. La rupture est 100 % cohésive pour CW et CW x 2 puis mixte pour les autres échantillons. Le changement de faciès de rupture cohésive à mixte pour le liquide d'adhésion est probablement lié à la rugosité de la surface qui rend plus délicate l'application manuelle du liquide.

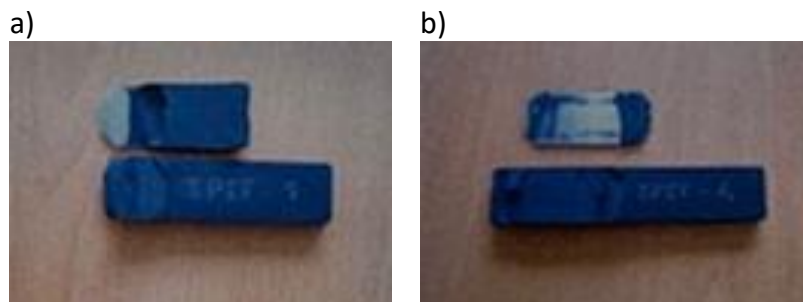


Figure 12 Type de rupture des assemblages inox-pp-Ac-FKM a) Rupture dans l'élastomère (cohésive), b) rupture entre élastomère/polymère plasma (mixte)

3.2.2 Cas de l'Al – pp-Ac – NBR

La même étude a été portée pour un type d'assemblage différent. Les surfaces métalliques sont lisses et rugueuses comme montrée plus haut. Nous rappelons que le NBR employé par la société EFJM ne contient pas de PVC. Il s'agit de 100 % NBR.

Tableau 9 Force de pelage (F, N/mm) et faciès de rupture des assemblages al – NBR avec les joints pp-Ac et le liquide d’adhésion 715

Al lisse					
	<i>PW</i>	<i>CW</i>	<i>CW x 2</i>	<i>CW + PW</i>	<i>Thixon 715</i>
F	0,67 ± 0,39	3,51 ± 3,46	1,30 ± 0,79	-	12,72 ± 0,61
Faciès	Adhésif	Adhésif	Adhésif	-	Mixte
Al rugueux					
F	0,73 ± 0,28	4,55 ± 2,79	3,02 ± 1,41	0,91 ± 0,05	12,55 ± 0,63
Faciès	Adhésif	Adhésif	Adhésif	Adhésif	Mixte

La force de pelage des assemblages plasma-bond avec Al lisse pour les 4 dépôts de pp-Ac varie de la non adhérence jusqu’à $3,51 \pm 3,46$ N/mm. Le NBR n’adhère pas ou très peu à l’interface comparé à l’assemble référant (avec joint liquide) qui donne une force 4 à 19 fois plus grande. Les dépôts plus réticulés CW et CW x 2 présentent des valeurs de force un peu plus élevées. Néanmoins, en tenant compte de l’étude de reproductibilité, il est difficile d’évaluer leur performance. Pour tous les joints pp-Ac, la rupture est adhésive. Lorsque la rugosité du substrat augmente, l’élastomère adhère un peu plus sans que cela soit spectaculaire. La force de pelage est 3 à 17 fois moins élevée par rapport à celle avec le joint liquide 715. La rupture est adhésive pour l’ensemble des assemblages sur les surfaces grenillées. Ces résultats sont moins bons que ceux obtenus pour l’assemblage de la société Safran. En effet, la procédure de Safran implique un solvant d’avivage et une mise en collage plus rapide réduisant le risque de vieillissement du dépôt plasma.

3.2.3 Cas de l’Al – pp-AA – NBR

Nous avons réalisé une étude préliminaire sur les assemblages Al – pp-AA – NBR avec uniquement les substrats grenillés.

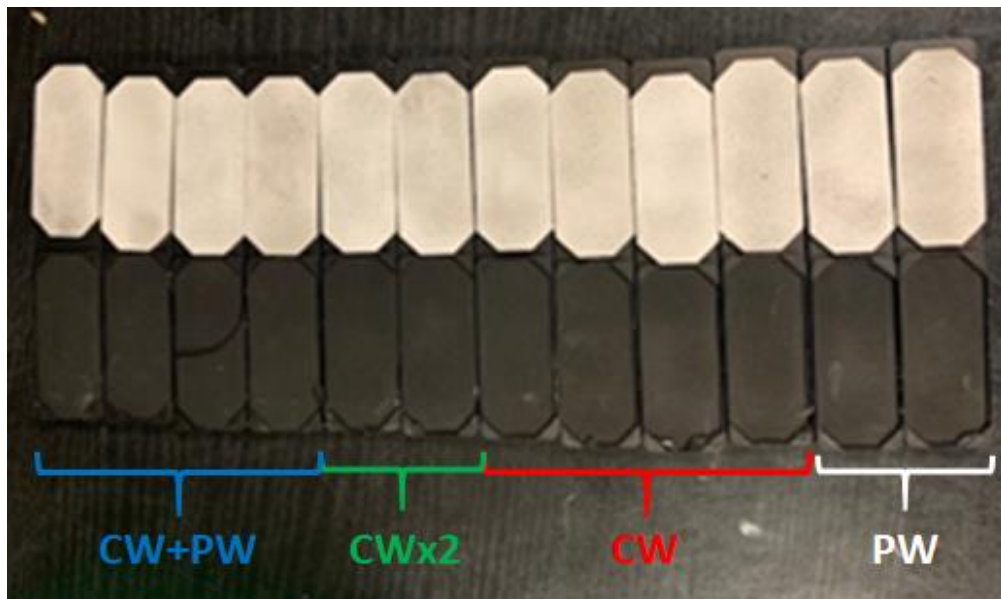


Figure 13 Images de assemblages al-pp-AA-NBR après vulcanisation

La décohésion des assemblages al-pp-AA-NBR après vulcanisation est instantanée

Figure 13. Aucun assemblage n'est satisfaisant, contrairement aux joints liquides. A ce stade, nous pouvons valider pour les assemblages Al – NBR de EFJM que l'épaisseur conséquente des polymères plasma et la nature du monomère va dépendre l'adhésion de l'élastomère à l'interface du polymère plasma. En revanche, à cause des forces de pelage trop faibles jusqu'à non adhésion, il reste difficile de comparer en détail en fonction des facteurs.

En résumé, la cohésion des assemblages inox – pp-Ac – FKM est plus forte et équivalente à celle de l'assemblage témoin (avec joint liquide) pour le mode continu (et donc des dépôts plasma plus réticulés), avec une rupture cohésive. L'ancrage mécanique a moins d'importance que pour le témoin. Et au final, nous pouvons affirmer que nos résultats sont comparables par rapport à la référence sachant que l'épaisseur des joints plasma est bien inférieure par rapport à celle du liquide (nm vs μm). L'adhésion du NBR sur Al s'avère très difficile quel que soit l'état de la surface Al. Il faudrait s'affranchir du probable vieillissement du joint adhésif, voire recourir à l'emploi du solvant d'avivage lors de l'enduction de l'élastomère.

3.3 Influence du traitement chimique du substrat PTFE sur la cohésion des assemblages PTFE – VMQ

Dans le cas de cet assemblage PTFE – VMQ, le substrat PTFE a deux origines. L'un de ces substrats a une formulation incluant 20 % d'Ekonol dénommé PTFE dans la suite de ce mémoire (**Figure 14** gauche). Ce produit est polyester aromatique et a pour une résistance à l'usure, à la corrosion et une stabilité thermique. Le deuxième substrat, dénommé PTFE-SA est le PTFE avec 20 % d'Ekonol ayant été traité au naphthaléniure de sodium (SN) ou à l'amidure de sodium (SA). Immédiatement après le traitement au sodium, la surface de PTFE est brun foncé comme montré sur la **Figure 14** droite. L'exposition à la lumière, à la chaleur et à certains agents oxydants conduit à la dégradation de la surface traitée. Le VMQ est un élastomère siliconé qui a la plus large plage d'utilisation en température.



Figure 14 Image des substrats PTFE (gauche) et PTFE-SA(droite)

Rappelons le mécanisme de la modification de surface de PTFE afin de mieux saisir les changements de structure chimique au niveau du substrat.

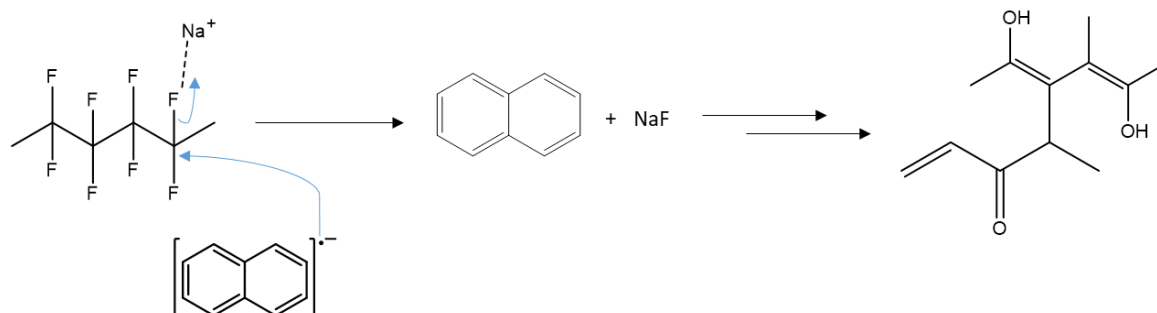
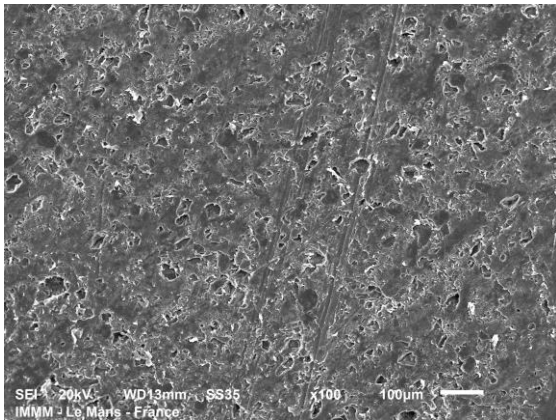


Figure 15 Mécanisme du traitement par naphthaléniure de sodium sur la surface fluoré

Le naphthaléniure de sodium est préparé à partir d'une simple dissolution d'un métal alcalin comme le sodium avec du naphthalène en présence du solvant étheré ou aprotique tel que le tétrahydrofurane (THF) ou encore de diméthoxyéthane qui contribue à contrôler la réaction. Cet ion chargé attaque le site électrophile de la liaison C-F car les électrons sont attirés vers le groupement fluor. Un excès d'électrons sur la chaîne de PTFE conduit donc au cation sodium de former du NaF. S'il y a suffisamment de naphthaléniure de sodium dans la solution, il peut aussi avoir des liaisons carbone sp^2 et sp^3 qui peuvent éventuellement réticuler avec d'autres chaînes ou bien s'hydrolysent lors d'une exposition à l'air d'où formation des groupements hydrophiles.

a)



b)

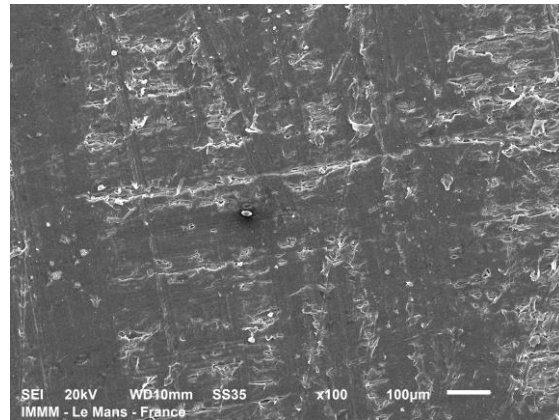


Figure 16 Cliché MEB de la surface a) PTFE, b) PTFE + traitement SA fourni par EFJM

Contrairement aux substrats métalliques, les deux surfaces de PTFE présentent à peu près la même morphologie sans qu'il y ait une rugosité importante. L'ancrage mécanique semble être moins probable pour ces surfaces polymères. Nous allons donc nous intéresser à l'adhésion sur les surfaces PTFE référence et les surfaces PTFE chimiquement modifiées.

Les assemblages sont réalisés pour des joints plasma dérivés de l'acétylène et leur pelage est caractérisé avec une géométrie d'éprouvette différente. Chaque substrat PTFE sous forme de bague peut recevoir 4 languettes d'élastomère et donner lieu à 4 valeurs d'adhérence (**Figure 17**).

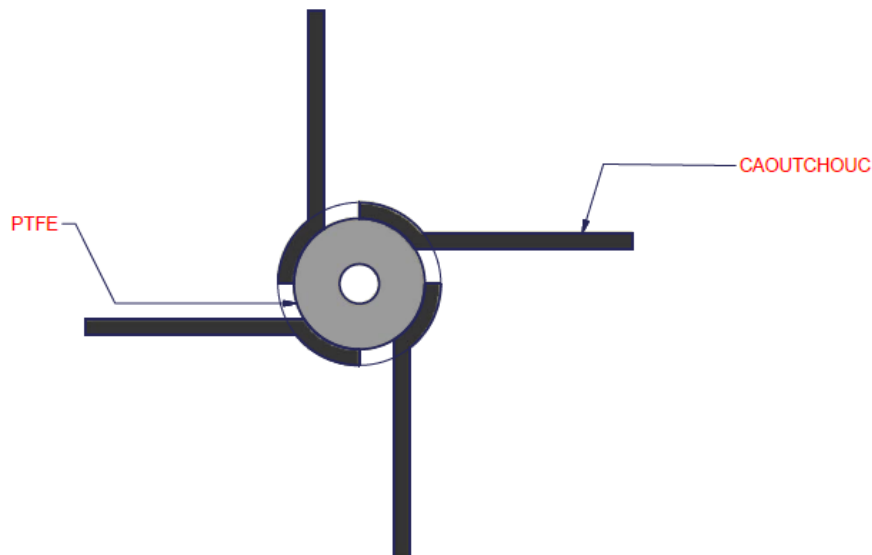


Figure 17 Représentation schématique d'un assemblage PTFE-VMQ

Tableau 10 Force de pelage (F, N/mm) et faciès de rupture des assemblages PTFE – VMQ avec les joints pp-Ac et le liquide d'adhésion Wacker 3243

PTFE					
	<i>PW</i>	<i>CW</i>	<i>CW x 2</i>	<i>CW + PW</i>	<i>Wacker 3243</i>
F	4,19 ± 1,58	4,22 ± 0,79	3,81 ± 1,34	4,54 ± 0,84	5,09 ± 1,05
Faciès	Adhésif	Adhésif	Adhésif	Adhésif	Adhésif
PTFE-SA					
F	5,21 ± 0,81	7,93 ± 2,73	8,61 ± 0,93	7,85 ± 1,42	11,1 ± 2,71
Faciès	Adhésif	Cohésif	Cohésif	Cohésif	Cohésif

Les forces de pelage sont très proches pour les 4 dépôts de pp-Ac de $3,81 \pm 1,34$ à $4,54 \pm 0,84$ N/mm (**Tableau 10**) et ne sont pas très éloignées de l'assemblage témoin (Wacker 3243) avec une force de pelage $5,09 \pm 1,05$ N/mm pour les assemblages PTFE – VMQ. La rupture de ces 5 assemblages est adhésive. En effet, le PTFE est une surface hydrophobe et oléophobe à cause de la présence des liaisons C-F. D'où les forces de pelage sur les surfaces PTFE sont faibles pour les joint plasma et liquides.

La cohésion des assemblages PTFE-SA – pp-Ac – VQM ainsi que celle du témoin sont 2 fois supérieures par rapport aux assemblages PTFE (**Tableau 10**), les forces de pelage varient selon les différents modes de dépôt de $5,21 \pm 0,81$ à $8,61 \pm 0,93$ N/mm, phénomène plus marqué pour les dépôts plus réticulés incluant une phase en mode continu CW, CW x 2 et CW + PW. Cette augmentation de la force de pelage induit une rupture cohésive. L'adhérence du caoutchouc est meilleure après traitement SA car il n'y a moins de liaisons C-F par la substitution des groupements fluorés par des groupements hydrophiles. Comme les liaisons C-F sont réduites pour être oxydées en contact avec l'air, l'énergie de surface du substrat doit être plus proche à l'énergie de surface du polymère plasma par rapport au PTFE sans SA donc la formation des liaisons covalentes entre le substrat et le polymère plasma est plus favorisée.

En résumé, la tenue mécanique d'un assemblage PTFE – VMQ dépend majoritairement du prétraitement du substrat PTFE, plus que du type de joint adhésif. Il est important d'avoir un PTFE moins hydrophobe et oléophobe. Une des pistes d'amélioration serait de remplacer ce traitement au naphthaléniure de sodium ou l'amidure de sodium par une fonctionnalisation chimique par voie plasma ^{17,18} plus respectueuse de l'environnement.

4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de réaliser des assemblages plasma-bond pour les applications de nos partenaires industriels.

Afin de valider notre modèle laboratoire vers une application plus large que l'on appelle modèle industriel, il a été nécessaire de réaliser quelques tests de pelage au laboratoire qui a été servi un lien entre le modèle laboratoire caractérisé par le tack et le modèle industriel vulcanisé sous vide, caractérisé par pelage. Tout d'abord, nous avons réalisé les dépôts de pp-Ac, pp-AA et pp-AM à différents modes à savoir PW, CW, CW x 2 et CW + PW sur les substrats aluminium grenailés fournis par la société Safran. La vulcanisation a été réalisée par presse chauffante à l'aide d'un moule fabriqué au laboratoire. Par ce modèle laboratoire analysé par pelage a montré que les deux méthodes de caractérisation de l'assemblage donnent des résultats raisonnablement identiques. Donc il a été possible de conclure que le mécanisme

d'adhésion prépondérant pour l'assemblage Al – NBR est l'interdiffusion suivi à moindre degré de l'adhésion thermodynamique. En effet, l'étude par deux méthodes de caractérisation tack et pelage montrent que pour l'adhésion du NBR sur l'aluminium se fait essentiellement par interdiffusion avec l'énergie libre de l'interface polymère plasma - élastomère.

Ensuite, ce modèle a été étudié à l'industriel afin d'évaluer la performance des joints plasma mais vulcanisés sous différentes conditions. Le pelage en l'état a montré la même tendance par rapport au modèle laboratoire avec une variation en force car les défauts à l'interface polymère plasma/élastomère sont exemptés. La diffusion des chaînes élastomères à travers le polymère plasma semble être primordiale. Pour une même épaisseur, la nature du polymère va influencer par son énergie libre de l'interface γ_{12} . Après cela, une étude de vieillissement a ainsi été réalisée par immersion dans un mélange d'isooctane / toluène (70/30). La force de pelage diminue après immersion mais le comportement et les faciès de rupture restent identiques qu'en l'état. Dans un milieu organique, nous avons vérifié que la diffusion du carburant a été plus rapide pour les polymères plasma ayant une épaisseur faible. Plus la couche est épaisse, plus la diffusion va mettre du temps à passer au travers les chaînes. Finalement, la validation des joints plasma a été réalisée en comparaison avec le requis d'adhérence imposée par Safran. Nous avons observé que seuls les joints pp-Ac sont au-dessus du requis d'adhérence avec une rupture essentiellement mixte. Les joints pp-AA et pp-AM doivent encore être améliorés.

Enfin, le modèle laboratoire a été réalisé sur 3 types d'assemblages et étudiés par la société EFJM. Comme nous n'avons étudié seulement les joints pp-Ac, il a été difficile de valider le mécanisme prédominant. Dans cette étude, nous nous sommes plus intéressés à l'effet de la morphologie et le traitement chimique de la surface. L'assemblage inox-FKM présentent des valeurs plus élevées sur la surface inox grenillée mais globalement comparable au Chemosil 5150 pour les deux états de surface. La force nécessaire pour séparer FKM de l'inox, il faut avoir une rugosité de la surface de l'ordre de quelques μm ainsi que le joint plasma réticulé. Pour l'assemblage Al-NBR, il est important de réaliser le moulage sans laisser vieillir les joints plasma et utiliser un solvant d'avivage pour aider l'élastomère à adhérer. En ce qui concerne le traitement chimique de PTFE, il a été possible d'observer que le VMQ n'adhère pas sur PTFE à cause de ses propriétés de surface. Grâce au traitement chimique de la surface PTFE, la surface a été plus hydrophile qu'au départ. Les différents

groupements ont favorisé la réticulation et formation des liaisons covalentes entre le substrat / polymère plasma / élastomère. Il serait intéressant de réaliser sur tous les joints plasma afin de comparer entre les polymères et faciliter à trouver le mécanisme d'adhésion.

5 Références

- (1) FORTIER, F.; CLOUET, S. Rubans adhésifs <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/applications-des-plastiques-42141210/rubans-adhesifs-bm7612/> (accessed Jan 20, 2021).
- (2) Williams, J. A.; Kauzlarich, J. J. The Influence of Peel Angle on the Mechanics of Peeling Flexible Adherends with Arbitrary Load–Extension Characteristics. *Tribol. Int.* **2005**, *38* (11), 951–958. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.07.024>.
- (3) Palacios, M.; Bagherifard, S.; Guagliano, M.; Pariente, I. F. Influence of Severe Shot Peening on Wear Behaviour of an Aluminium Alloy. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* **2014**, *37* (7), 821–829. <https://doi.org/10.1111/ffe.12210>.
- (4) Rodopoulos, C. A.; Curtis, S. A.; de los Rios, E. R.; SolisRomero, J. Optimisation of the Fatigue Resistance of 2024-T351 Aluminium Alloys by Controlled Shot Peening—Methodology, Results and Analysis. *Int. J. Fatigue* **2004**, *26* (8), 849–856. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2004.01.003>.
- (5) Fatigue Life of AW 7075 Aluminium Alloy after Severe Shot Peening Treatment with Different Intensities. *Procedia Eng.* **2014**, *74*, 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.06.257>.
- (6) Nowak, W. J.; Serafin, D.; Wierzba, B. Effect of Surface Mechanical Treatment on the Oxidation Behavior of FeAl-Model Alloy. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (12), 9185–9196. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03509-5>.
- (7) Barranco, V.; Onofre, E.; Escudero, M. L.; García-Alonso, M. C. Characterization of Roughness and Pitting Corrosion of Surfaces Modified by Blasting and Thermal Oxidation. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *204* (23), 3783–3793. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.051>.
- (8) Memming, R.; Tolle, H. J.; Wierenga, P. E. Properties of Polymeric Layers of Hydrogenated Amorphous Carbon Produced by a Plasma-Activated Chemical Vapour Deposition Process II: Tribological and Mechanical Properties. *Thin Solid Films* **1986**, *143* (1), 31–41. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90144-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90144-6).
- (9) Dayss, E.; Leps, G.; Meinhardt, J. Surface Modification for Improved Adhesion of a Polymer–Metal Compound. *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *116–119*, 986–990. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00184-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00184-X).
- (10) Iyengar, Y.; Erickson, D. E. Role of Adhesive–Substrate Compatibility in Adhesion. *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, *11* (11), 2311–2324. <https://doi.org/10.1002/app.1967.070111118>.
- (11) Sakumoto, Y.; Yokoyama, S.; Shibuya, A.; Koshimura, A. Adhesive Tapes. US5277972A, January 11, 1994.
- (12) Fabrin, P. A.; Hoikkanen, M. E.; Vuorinen, J. E. Adhesion of Thermoplastic Elastomer on Surface Treated Aluminum by Injection Molding. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47* (8), 1187–1191. <https://doi.org/10.1002/pen.20801>.
- (13) Andrews, E. H.; Stevenson, A. Adhesive Failure of Epoxy-Titanium Bonds in Aqueous Environments. *J. Adhes.* **1980**, *11* (1), 17–40. <https://doi.org/10.1080/00218468008078902>.
- (14) Joshi, S. B.; Gray, T. F.; Banks, W. M.; Hayward, D.; Gilmore, R.; Yates, L. W.; Pethrick, R. A. Environmental Ageing of Adhesively-Bonded Joints. II. Mechanical Studies. *J. Adhes.* **1997**, *62* (1–4), 317–335. <https://doi.org/10.1080/00218469708014574>.

-
- (15) Real, J. C. D.; Santayana, M. C. D.; Abenojar, J.; Martinez, M. A. Adhesive Bonding of Aluminium with Structural Acrylic Adhesives: Durability in Wet Environments. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2006**, *20* (16), 1801–1818. <https://doi.org/10.1163/156856106779116614>.
 - (16) Arnott, D. R.; Kindermann, M. R. Constant Displacement Rate Method for Testing Epoxy Adhesive Bonds. *J. Adhes.* **1995**, *48* (1–4), 85–100. <https://doi.org/10.1080/00218469508028156>.
 - (17) Kaplan, S. L.; Lopata, E. S.; Smith, J. Plasma Processes and Adhesive Bonding of Polytetrafluoroethylene. *Surf. Interface Anal.* **1993**, *20* (5), 331–336. <https://doi.org/10.1002/sia.740200502>.
 - (18) Ozeki, K.; Hirakuri, K. K. The Effect of Nitrogen and Oxygen Plasma on the Wear Properties and Adhesion Strength of the Diamond-like Carbon Film Coated on PTFE. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (6), 1614–1621. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.129>.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'élaborer une couche adhésive par voie plasma permettant l'adhérence entre une surface métallique (ou polymère) et un élastomère, de caractériser les propriétés adhésives et de comprendre les mécanismes d'adhésion mis en jeu. Les premiers résultats portant sur l'adhérence de l'assemblage métal – élastomères via les polymères plasma sont prometteurs.

Dans un premier temps, une étude d'optimisation des conditions de polymérisation plasma en mode pulsé des trois précurseurs à savoir l'acétylène, l'acide acrylique et l'anhydride maléiques a été réalisée dans le but de préserver au maximum les fonctions réactives telles que les fonctions alcènes (C=C), acides carboxyliques (COOH) et anhydrides cycliques (O=C-O-C=O). L'optimisation de ces fonctions a été obtenue par un plan d'expériences en calculant les ratios des bandes IRTF (CC/CH) et (CO/CH). Cette démarche a montré que les meilleures conditions pour la rétention des fonctions réactives varient d'un polymère à l'autre. La structure chimique du polymère synthétisé dépend des paramètres et de la nature du monomère. En revanche, nous avons validé que plus les conditions sont douces, plus la structure chimique du monomère est conservée. Les énergies de surface respectives ont aussi été comparées pour les polymères plasma et les élastomères permettant d'afficher un ordre de mouillage entre les deux matériaux. Ainsi, le pp-Ac a une énergie de surface voisine de celle des élastomères choisis alors que le pp-AA est nettement le matériau le plus hydrophile et le plus éloigné en énergie de surface des élastomères. De plus, nous avons évalué plusieurs épaisseurs du polymère plasma nécessaires pour comprendre le phénomène de l'interdiffusion. Néanmoins il était nécessaire d'étudier les relations structure chimique et cinétique de dépôt pour vérifier la persistance des fonctions créées. Nous avons mis en évidence une évolution de la composition chimique du film au cours du temps, plus ou moins conséquente selon le précurseur, le pp-Ac étant le plus stable. Cette dépendance a été associée à des effets d'accumulation de charges et à un échauffement du substrat lors de la croissance des films.

Cette phase d'optimisation de la polymérisation plasma a permis de développer une nouvelle stratégie expérimentale en combinant les différents modes de dépôt (pulsé et/ou continu) et donnant lieu à quatre dépôts modèles. Ces modèles sont soit très fonctionnalisés grâce à une fragmentation moindre du précurseur, soit très épais et réticulés ou bien encore

fonctionnalisés et épais. Cette approche devrait permettre de cibler tel ou tel autre mécanisme d'adhésion lors de la vulcanisation adhésive. Ces couches modèles sont caractérisées en surface et en volume par diverses méthodes comme IRTF, XPS, angle de contact. Bien que de structure relativement proche, il apparaît que la nature chimique du précurseur prévaut sur celle du mode de dépôt.

Dans le chapitre V, les assemblages Al – NBR et inox – FKM sont décrits. Tout d'abord, la cinétique de vulcanisation des élastomères FKM et NBR abordée par mesure rhéologique est montrée comme indépendante du joint adhésif plasma. Le polymère plasma n'influence pas les propriétés rhéologiques de l'élastomère ni sa cinétique de vulcanisation. La tenue mécanique des assemblages incluant les joints adhésifs plasma est mise en évidence par le test de tack. Les courbes de la contrainte en fonction de la déformation ont permis de hiérarchiser les joints plasma. En effet, la corrélation entre les contraintes maximales, à la rupture du joint adhésif, et les effets des couches modèles seules ou combinées (chimie, diffusion ou thermodynamique) met en évidence le ou les mécanismes d'adhésion lors de la vulcanisation des élastomères. Avec cette mesure de tack, le mécanisme d'adhésion de l'assemblage Al – NBR est essentiellement l'interdiffusion expliquée par une viscosité du NBR plus faible à haute température. Pour l'assemblage avec le FKM, le mécanisme d'adhésion se fait essentiellement par l'ancrage chimique à l'interface polymère plasma/élastomère.

Finalement, cette étude de laboratoire est transférée à un protocole industriel avec au préalable une comparaison entre la caractérisation par tack et pelage sur des éprouvettes de faibles dimensions respectant la procédure de vulcanisation du laboratoire. Par ailleurs, un paramètre supplémentaire est rajouté, à savoir la rugosité du substrat afin de mettre en évidence l'ancrage mécanique. Les éprouvettes sont assemblées par nos partenaires industriels.

Les résultats confirment l'effet primordial de la diffusion des chaînes élastomères à travers le polymère plasma pour l'adhésion. Comme attendu des résultats du chapitre IV, le pp-Ac donne une meilleure adhérence par rapport aux deux autres polymères et même au-dessus du requis d'adhérence préconisé par Safran.

De même, les assemblages Inox - pp-Ac - FKM, Al - pp-Ac – NBR, Al – pp-AA – NBR et PTFE pp-Ac - VMQ pour la société EFJM. Dans le cas de l'assemblage inox – pp-Ac – FKM,

l'adhérence de l'élastomère a été plus forte pour une surface grenillée. Les joints plasmas sont aussi adhésifs que le liquide d'adhésion (Chemosil 5150) entre autres, pour les couches les plus réticulées. Pour l'assemblage Al – pp-Ac – NBR et Al – pp-AA – NBR, l'élastomère adhère peu ou se détache après vulcanisation quel que soit l'état physique de la surface. Enfin l'assemblage PTFE – pp-Ac – VMQ est performant lorsque le PTFE est prétraité chimiquement par l'amidure de sodium où la surface est rendue plus hydrophile. Les joints pp-Ac ont montré une réponse très proche à celui du liquide (Wacker 3243).

Cette étude montre que les polymères plasma peuvent substituer les primaires et secondaires dans l'assemblage métal – élastomère. La cohésion de l'assemblage et le mécanisme d'adhésion sont dépendants du précurseur utilisé. Une corrélation entre le tack et le pelage a été entreprise avec succès et permet de généraliser cette approche du tack.

Ce travail doit se poursuivre par des études plus approfondies. Tout d'abord, il serait intéressant :

1. D'avoir la même épaisseur des couches de polymères plasma dans le cas de l'assemblage Al – NBR où l'interdiffusion est le mécanisme prédominant. Cette étude permettra de valider finalement si le mécanisme d'interdiffusion ne dépend uniquement de l'épaisseur ou de la nature chimique du joint adhésif.
2. De réaliser le vieillissement du polymère plasma dans plusieurs environnements tels qu'à l'air, sous vide pour comprendre la réorganisation des chaînes polymères, la post-oxydation et la réticulation par les radicaux libres piégés dans la couche de polymère. Cette étude sera utile pour un temps de 7 jours qui correspond au temps d'envoi d'échantillon du laboratoire au site industriel avant que les assemblages passent en vulcanisation.
3. De réaliser des assemblages métal – élastomère sur le rhéomètre avec une surface de contact plus grande afin de diminuer la fluctuation sur les résultats de tack.
4. De réaliser tous les dépôts de différents polymères plasma pour les assemblages inox – FKM, Al – NBR et PTFE – VMQ afin de déterminer les mécanismes mis en jeu puis corrélés au modèle laboratoire.

Annexes

Annexes

1	Données suite aux tests de tack	244
1.1	Courbes de tack Al – pp – NBR	246
1.2	Courbes de tack inox – pp – FKM	247
2	Données suite aux tests de pelage.....	249
2.1	Pelage au laboratoire.....	249
2.2	Pelage chez Safran	250
2.3	Pelage chez EFJM.....	256

1 Données suite aux tests de tack

L'assemblage Al-NBR sans traitement plasma présente une valeur de contrainte de 0,07 MPa. L'adhésion est quasi nulle.

Tableau 1 Récapitulatif des valeurs de contrainte maximale et de travail d'adhésion pour les assemblages Al-pp-NBR.

Al-NBR	pp-Ac		pp-AA		pp-AM	
	σ (MPa)	W_{adh} (.10 ⁵)	σ (MPa)	W_{adh} (.10 ⁵)	σ (MPa)	W_{adh} (.10 ⁵)
PW	2374929	1324420	204018	49666	1660299	756606
	2507215	1605240	56055	35370	2059988	1091300
	2326683	1251580	139841	43122	1491935	655704
CW	1966397	1204560	116270	12831	607239	41659
	1489388	446358	114883	7320	280148	29990
	2019312	1588130	47340	12400	1030944	137895
CW x 2	2194397	1598330	628494	84969	507900	57798
	2501768	1601710	295331	22232	366463	17566
	2300226	1277520	424476	50384	306497	20118
					418859	15634
CW + PW	1834111	761239	155885	8876	918582	81798
	1436474	617656	102999	5540	562720	40729
	1367996	765708			926457	70431

L'assemblage inox-FKM sans traitement plasma présente des contraintes de 321859, 53528, 182710 Pa soit $0,2 \pm 0,1$ MPa.

Tableau 2 Récapitulatif des valeurs de la contrainte maximale et du travail d'adhésion pour les assemblages inox-pp-FKM.

Inox-FKM	pp-Ac		pp-AA		pp-AM	
	σ (Pa)	W_{adh}	σ (.Pa)	W_{adh}	σ (Pa)	W_{adh}
PW	408341	47341	848047	107001	1463638	365019
	477350	54961	1131719	202208	1427560	318461
	480427	45469	1138143	205108	1364601	321326
CW	629214	89178	846066	115826	2023910	879579
	692509	94805	898981	128360	1864035	644793
	415816	50556	632710	78433	2231890	930409
CW x 2	235378	26245	661856	63513	1926994	749142
	212961	16160	828522	84755	1650396	729151
	80657	1289	848047	84241	2202886	1117000
CW + PW	508998	13431	1022410	140324	1117713	129943
	250543	11244	1071646	145387	967741	179328
	250543	59183	876740	100771	1214629	226391

1.1 Courbes de tack Al – pp – NBR

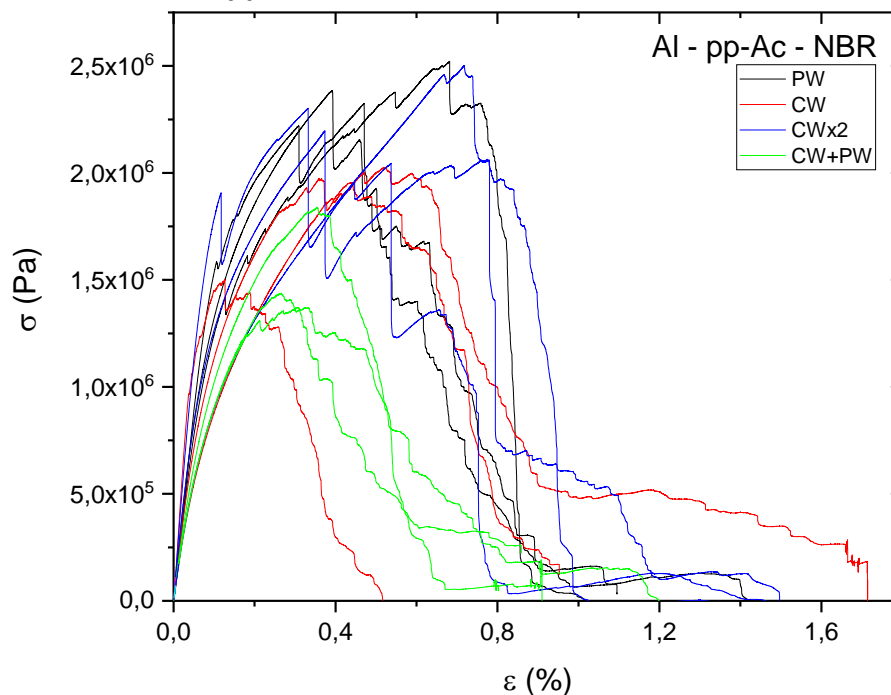


Figure 1 Evolution de la contrainte d'arrachage en fonction de la déformation des assemblages Al – pp-Ac – NBR avec les 4 modes de dépôt lors du tack.

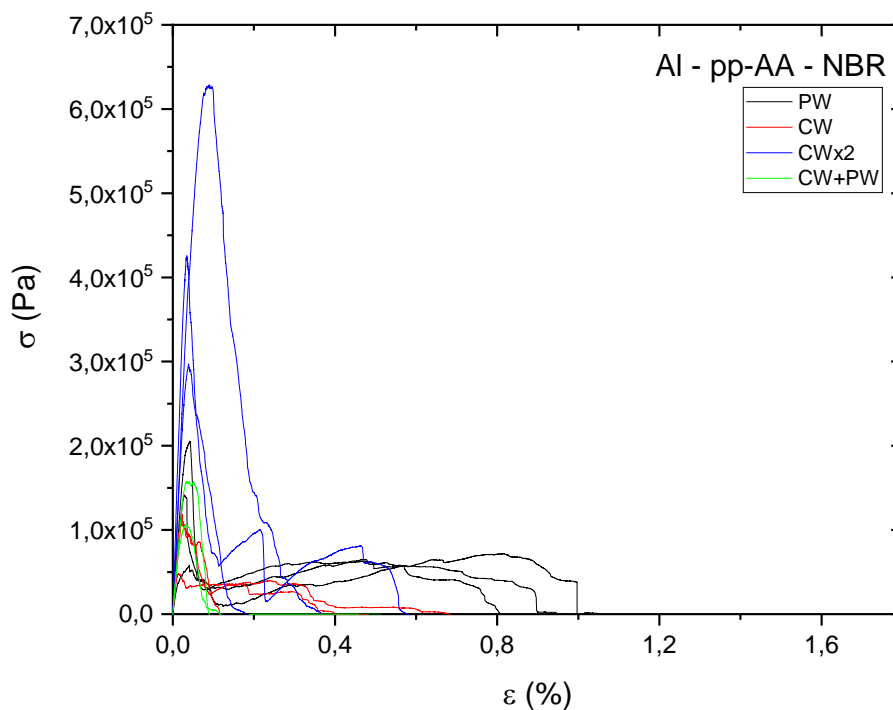


Figure 2 Evolution de la contrainte d'arrachage en fonction de la déformation des assemblages Al – pp-AA – NBR avec les 4 modes de dépôt lors du tack.

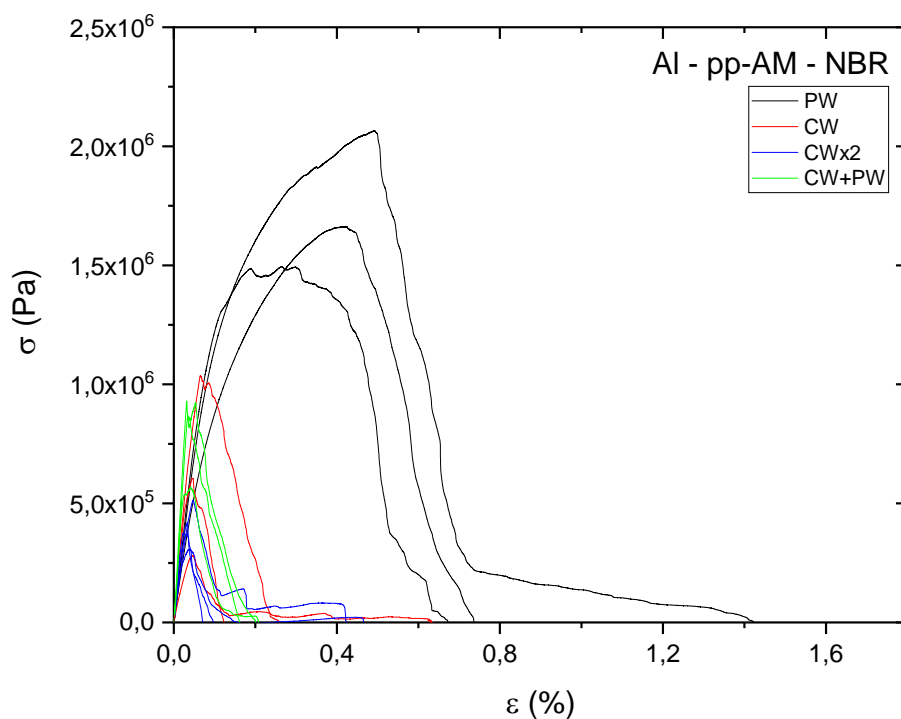


Figure 3 Evolution de la contrainte d'arrachage en fonction de la déformation des assemblages Al – pp-AM – NBR avec les 4 modes de dépôt lors du tack.

1.2 Courbes de tack inox – pp – FKM

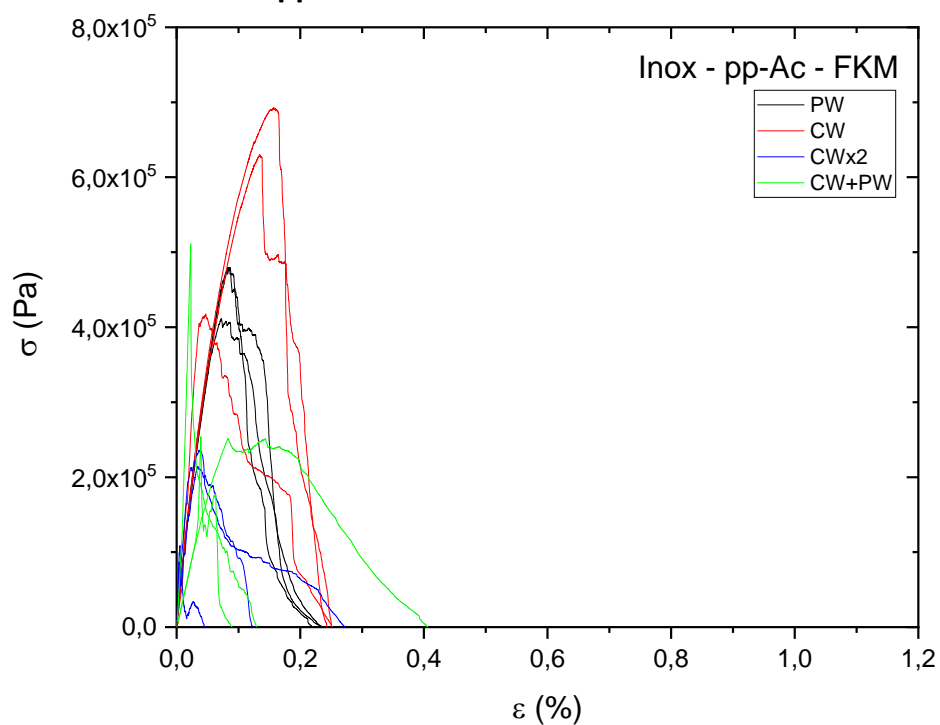


Figure 4 Evolution de la contrainte d'arrachage en fonction de la déformation des assemblages inox – pp-Ac – FKM avec les 4 modes de dépôt lors du tack.

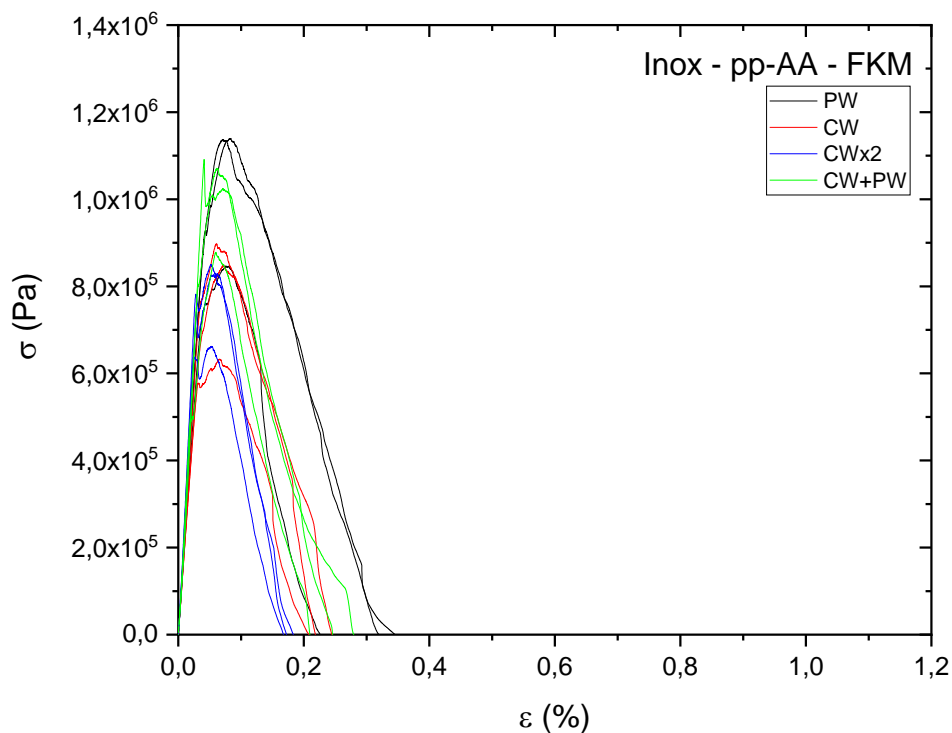


Figure 5 Evolution de la contrainte d'arrachage en fonction de la déformation des assemblages inox – pp-AA – FKM avec les 4 modes de dépôt lors du tack.

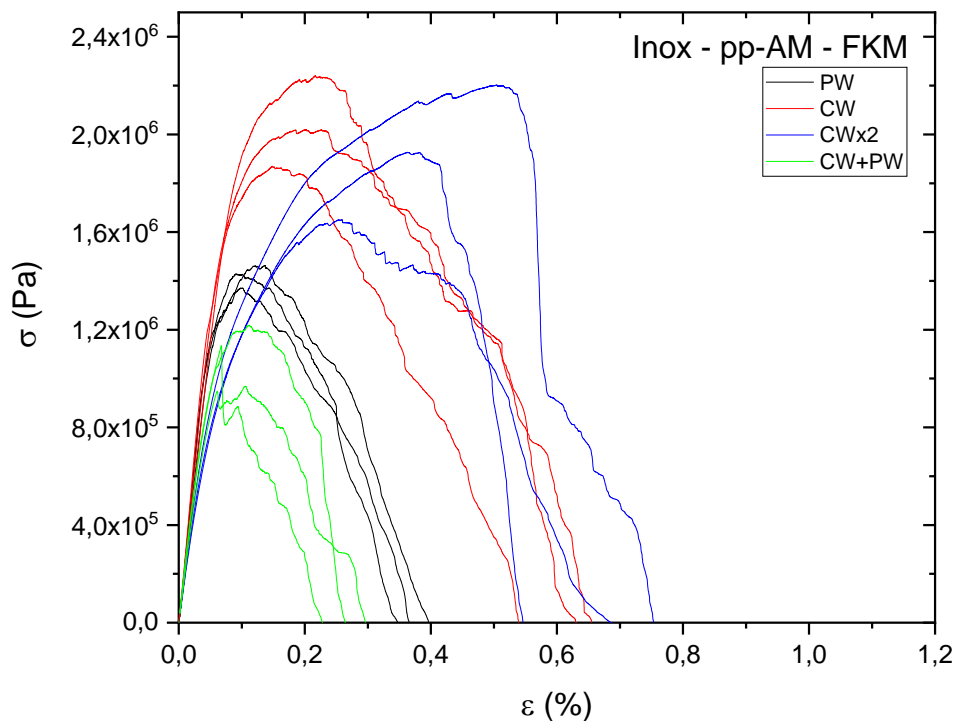


Figure 6 Evolution de la contrainte d'arrachage en fonction de la déformation des assemblages inox – pp-AM – FKM avec les 4 modes de dépôt lors du tack.

2 Données suite aux tests de pelage

2.1 Pelage au laboratoire

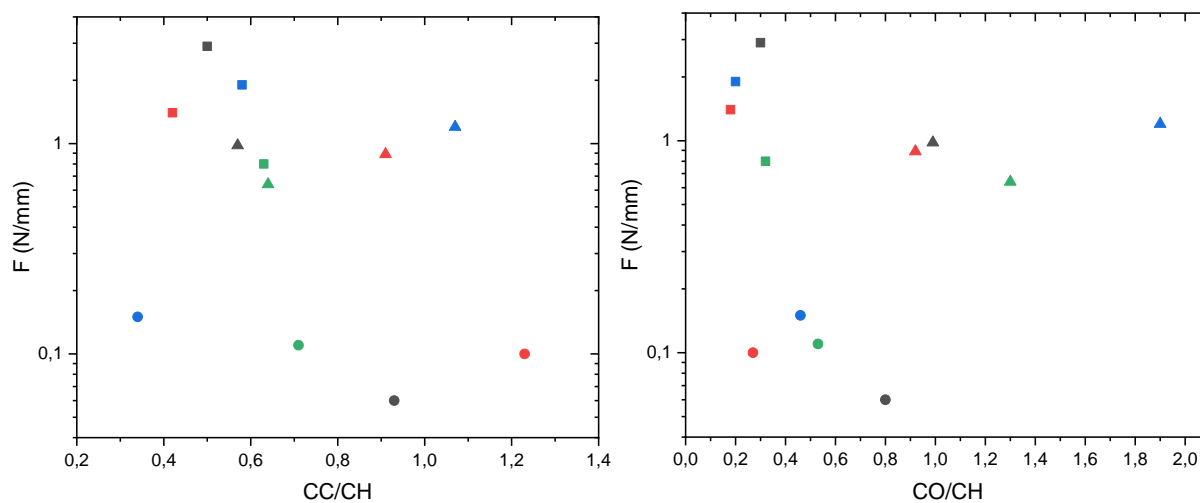


Figure 7 Dépendance de la force de pelage en fonction du rapport CC/CH (gauche) et CO/CH (droite) étudié par IR.

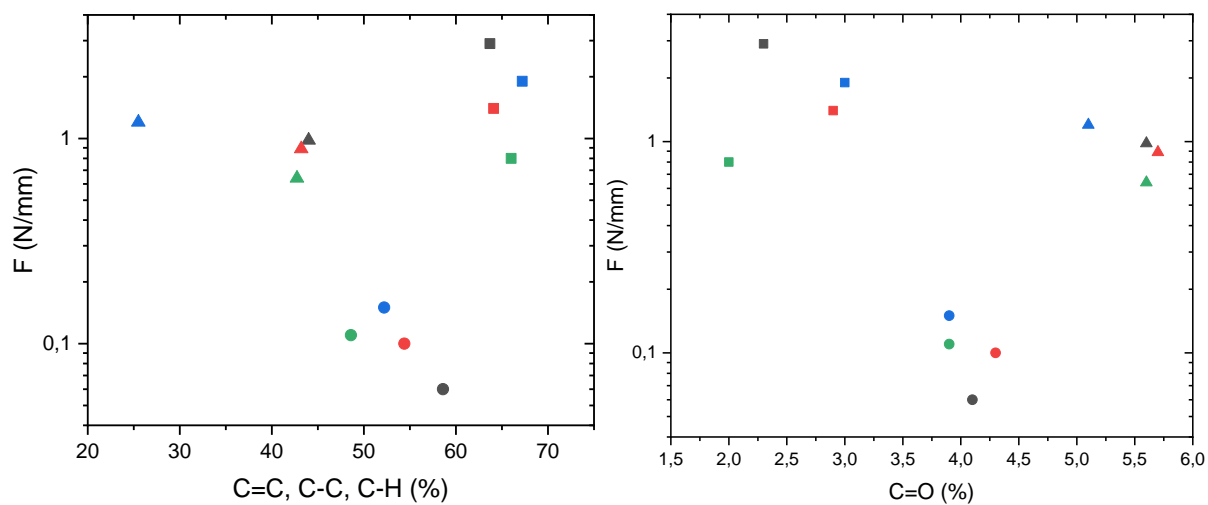


Figure 8 Dépendance de la force de pelage en fonction du pourcentage des liaisons $\underline{\text{C}}=\text{C}$, $\underline{\text{C}}-\text{C}$, $\underline{\text{C}}-\text{H}$ (gauche) et $\underline{\text{C}}=\text{O}$ (droite) étudié par XPS.

2.2 Pelage chez Safran

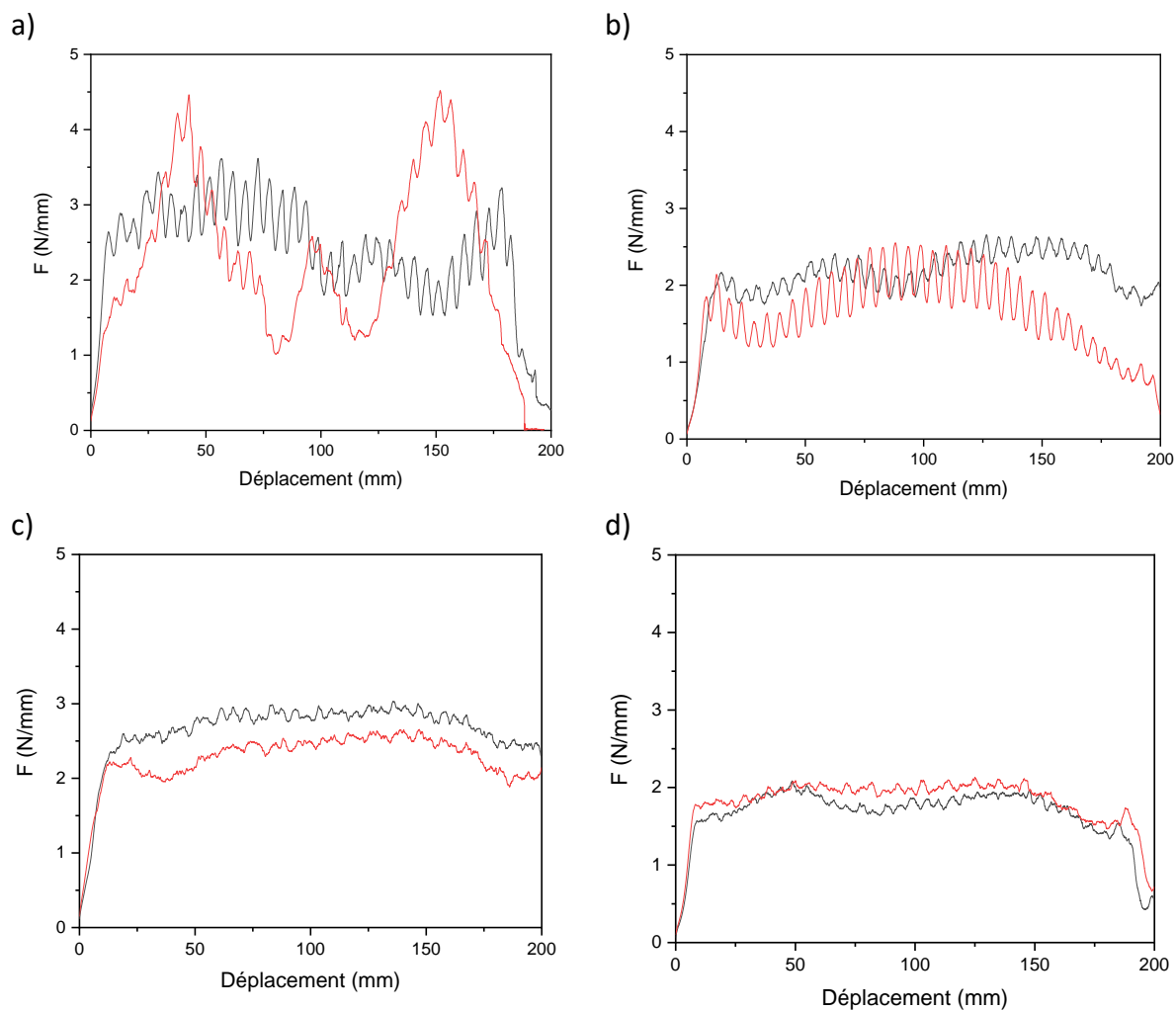


Figure 9 Force de pelage en fonction du déplacement des assemblages Al - pp-Ac - NBR vulcanisés chez Safran : a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) CW + PW.

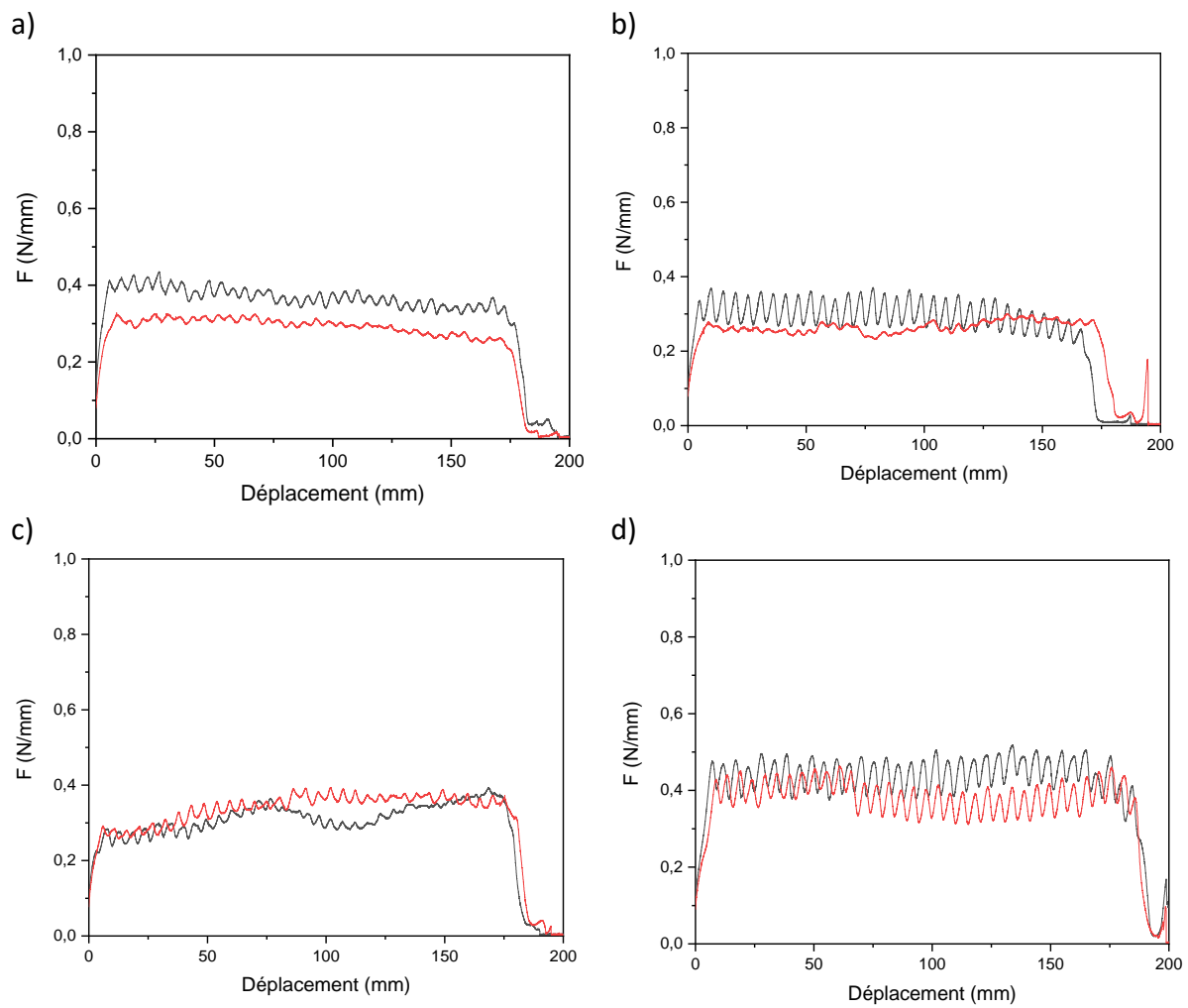


Figure 10 Force de pelage en fonction du déplacement des assemblages Al - pp-AA - NBR vulcanisés chez Safran : a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) CW + PW.

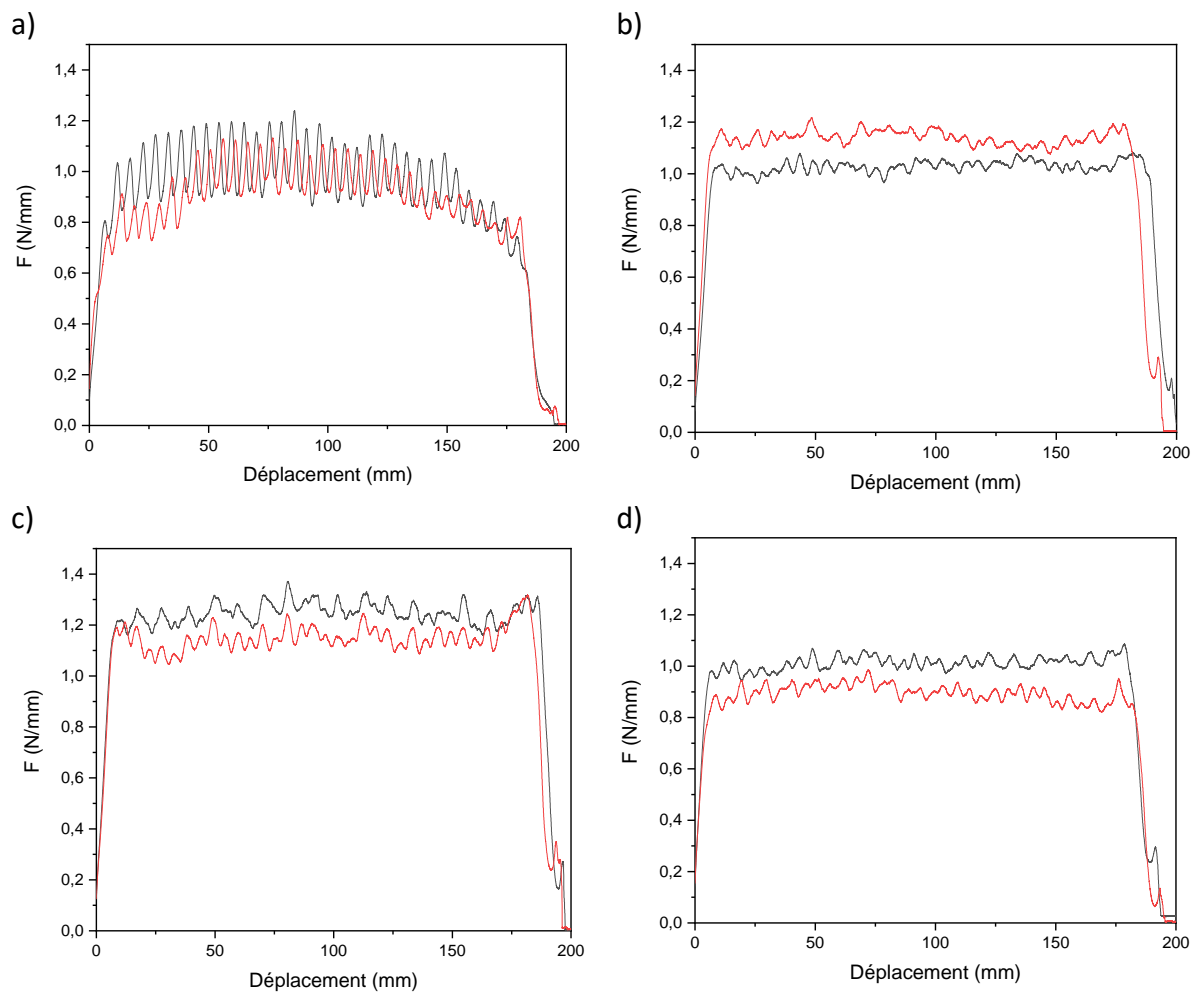


Figure 11 Force de pelage en fonction du déplacement des assemblages Al - pp-AM - NBR vulcanisés chez Safran : a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) CW + PW.

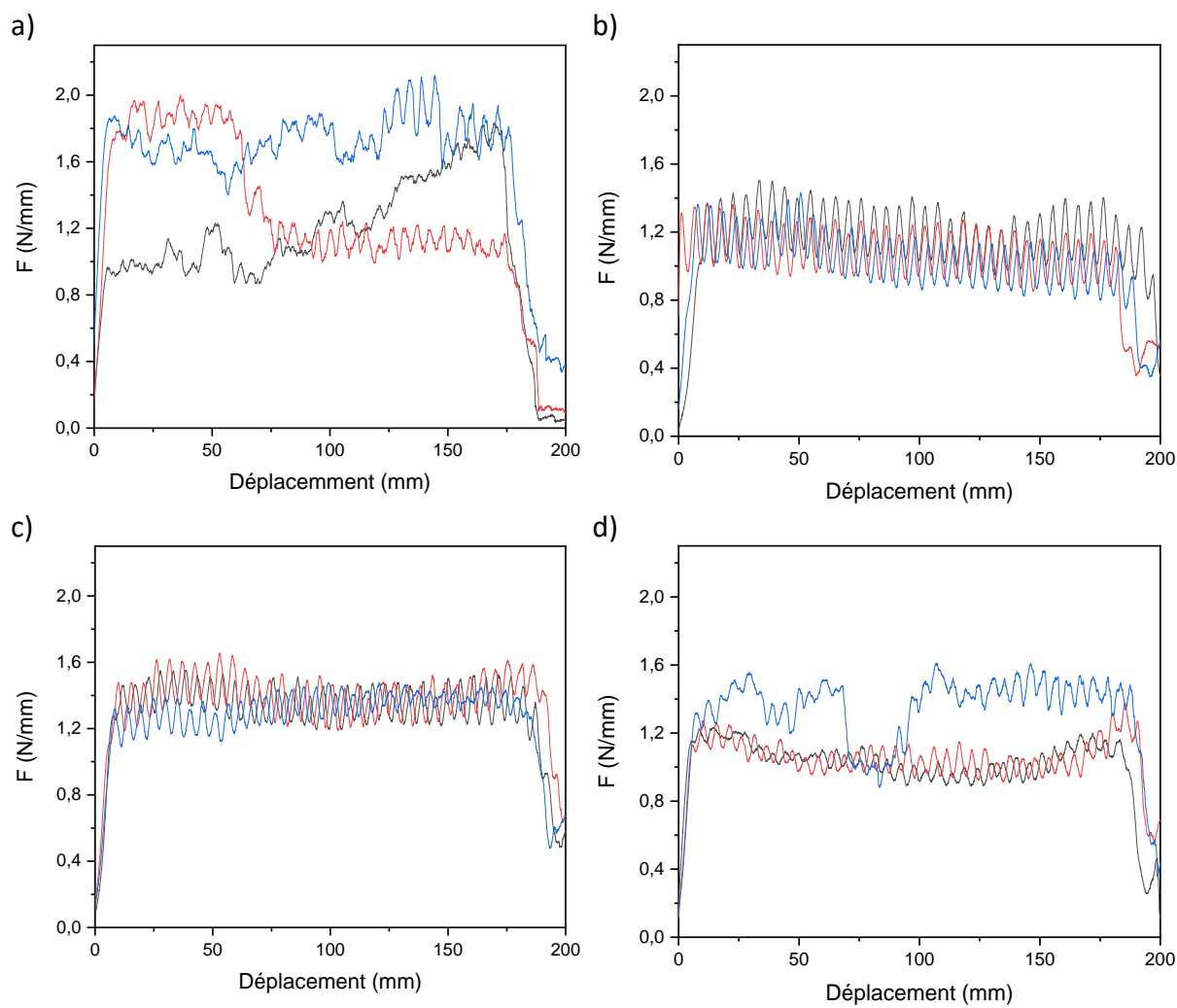


Figure 12 Force de pelage en fonction du déplacement des assemblages Al -pp-Ac - NBR après 72 h d'immersion dans le mélange isooctane/toluène (70/30) a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) CW + PW.

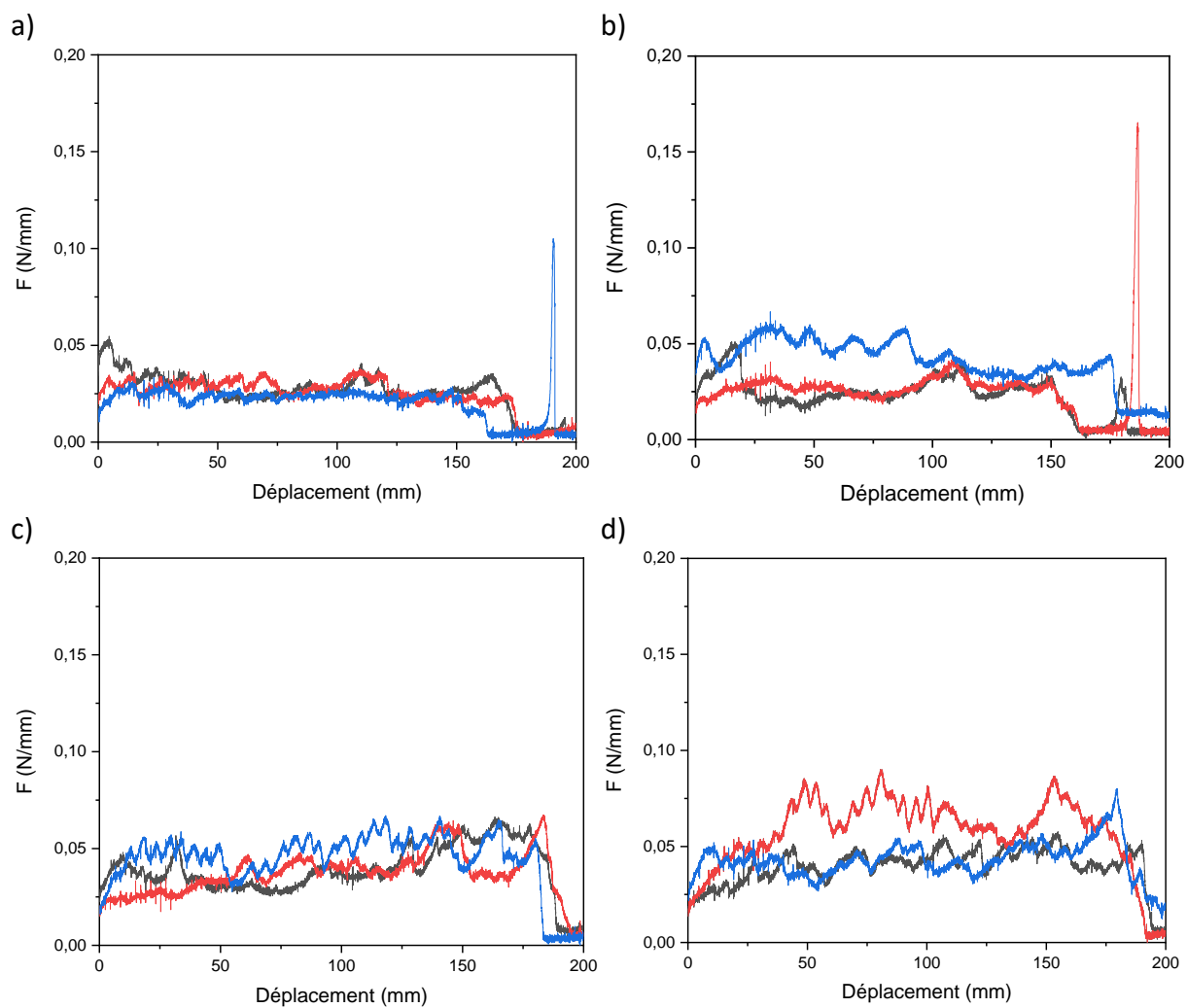


Figure 13 Force de pelage en fonction du déplacement des assemblages Al - pp-AA - NBR après 72 h d'immersion dans le mélange isoctane/toluène (70/30) a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) CW + PW.

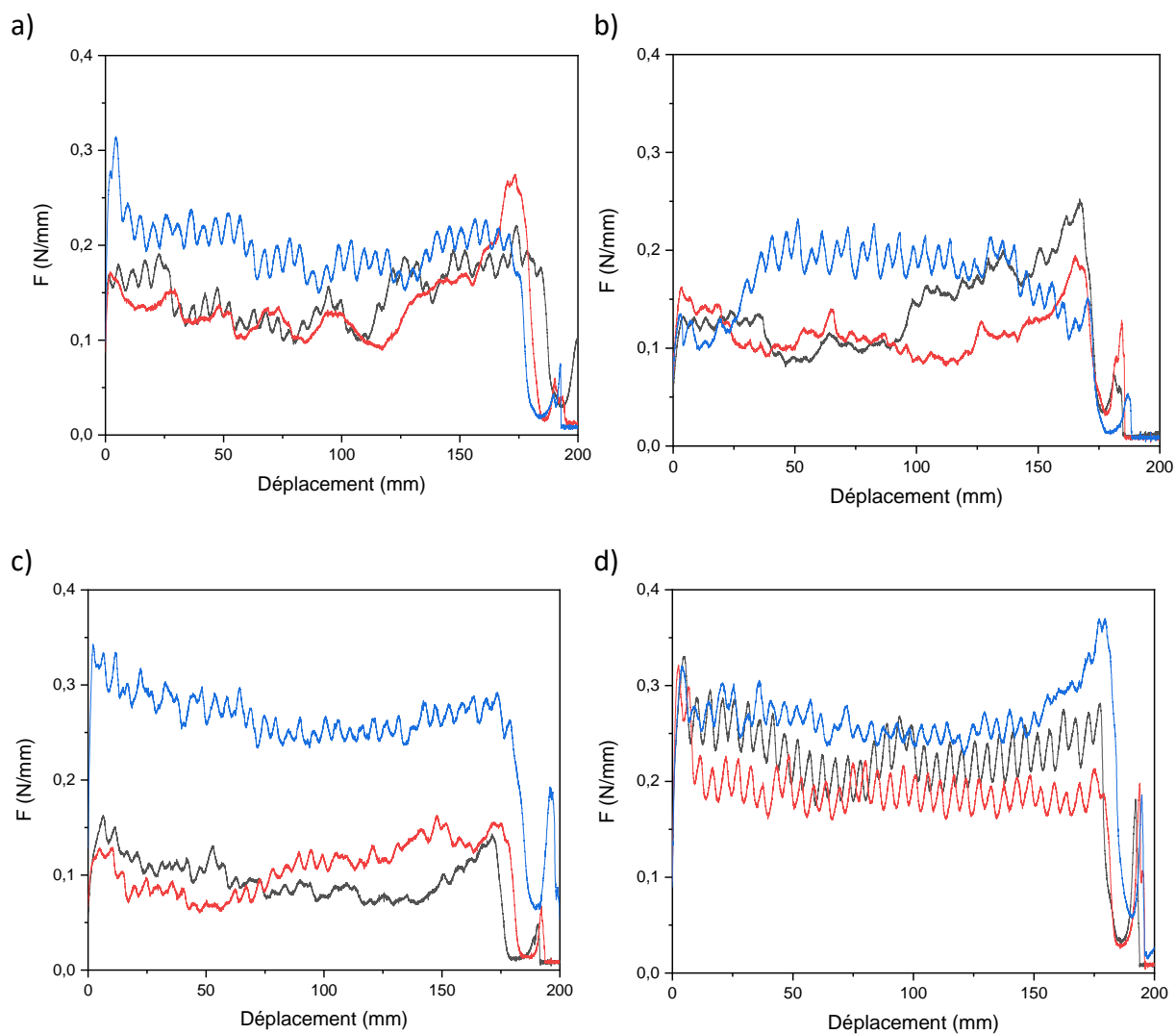


Figure 14 Force de pelage en fonction du déplacement des assemblages Al - pp-AM - NBR après 72 h d'immersion dans le mélange isooctane/toluène (70/30) a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) CW + PW.

2.3 Pelage chez EFJM

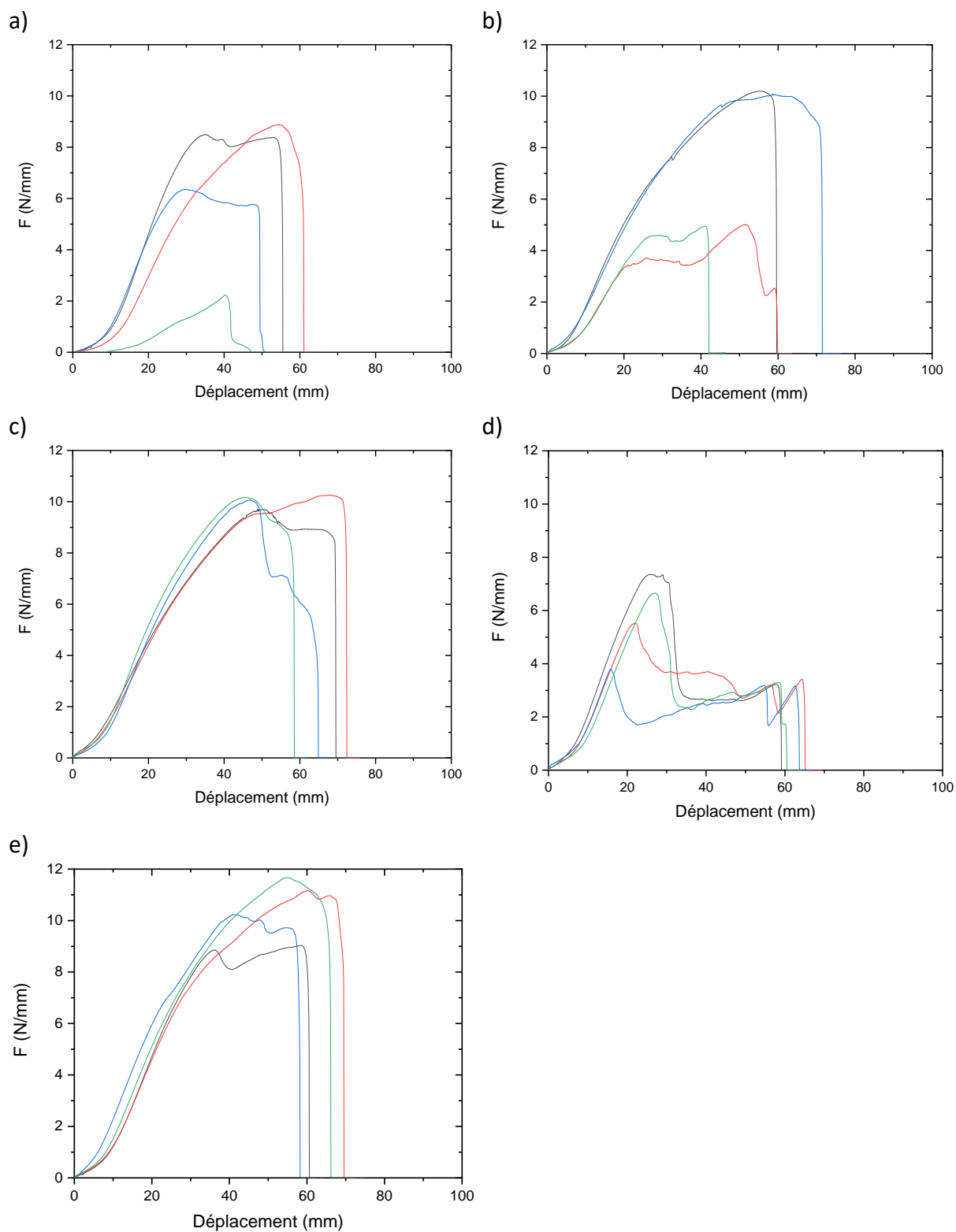


Figure 15 Evolution de la force de pelage des assemblage inox lisse - pp-Ac - FKM avec a) PW, b) CW, c) CW x 2, d) CW + PW et e) liquide 5150.

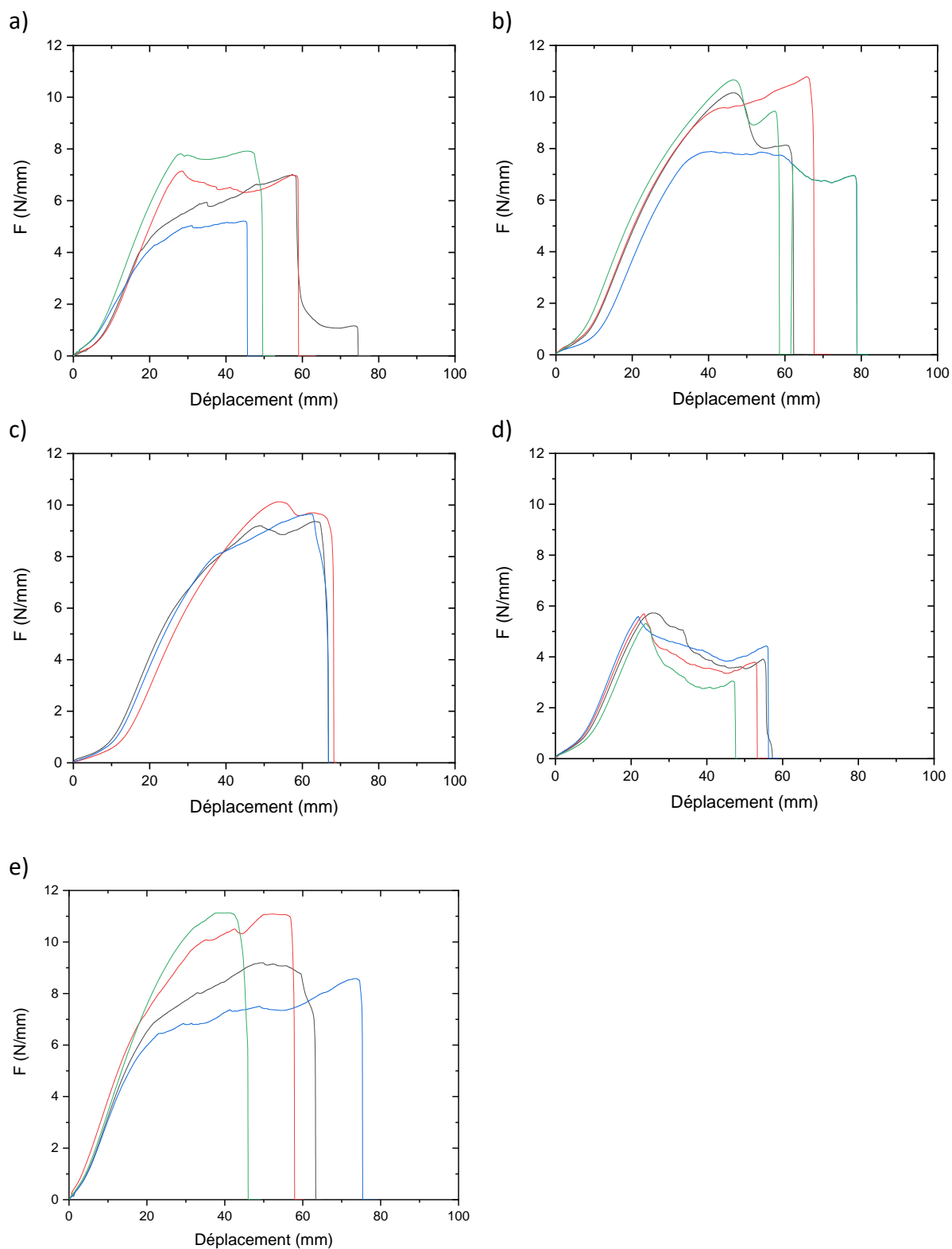


Figure 16 Evolution de la force d'adhérence des assemblage inox grenailé-pp-Ac-FKM avec a) PW, b) CW, c) CW x 2, d) CW + PW et e) liquide 5150.

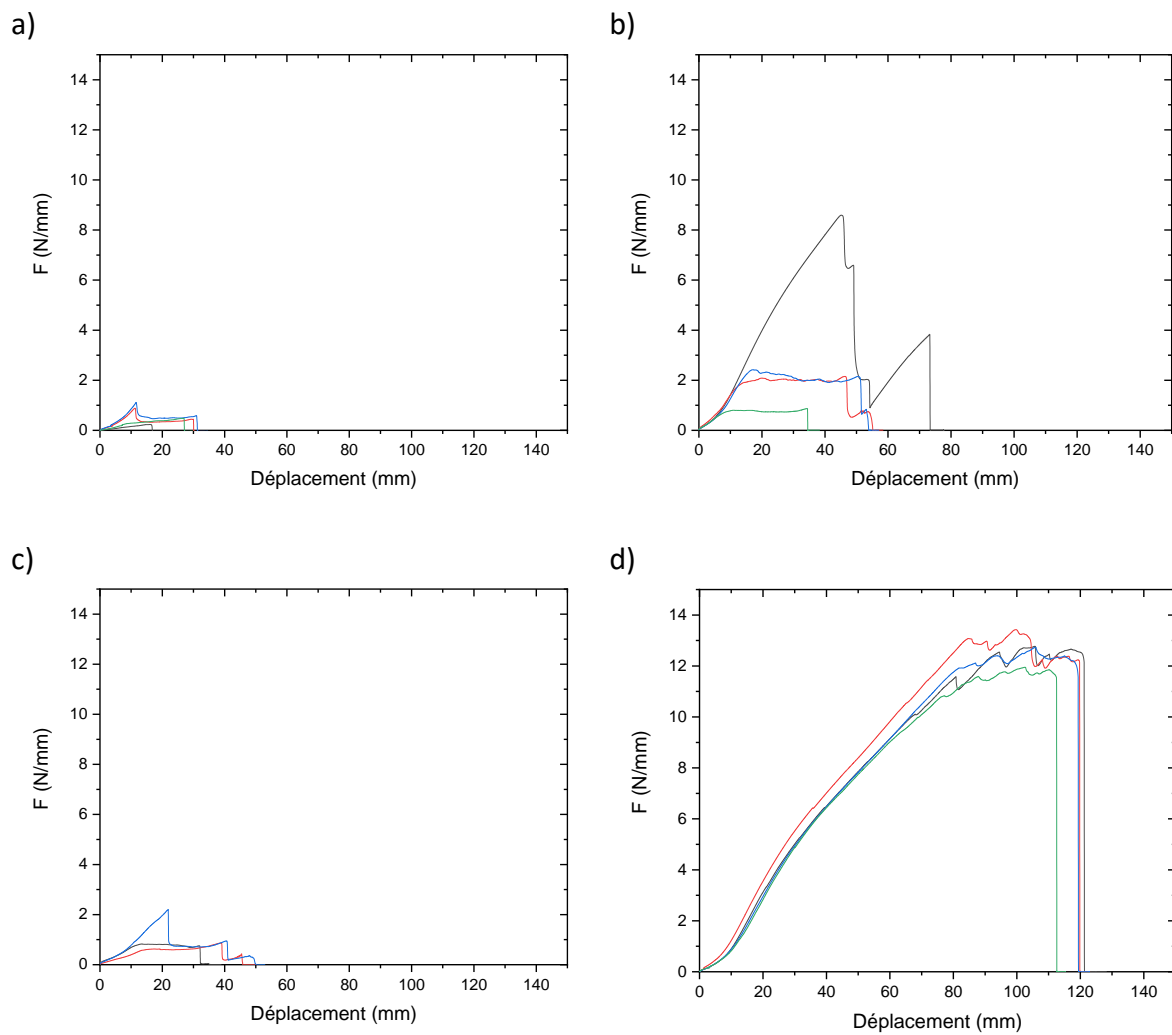


Figure 17 Evolution de la force d'adhérence des assemblage Al lisse - pp-Ac – NBR avec a) PW, b) CW, c) CW x 2 et d) liquide 715.

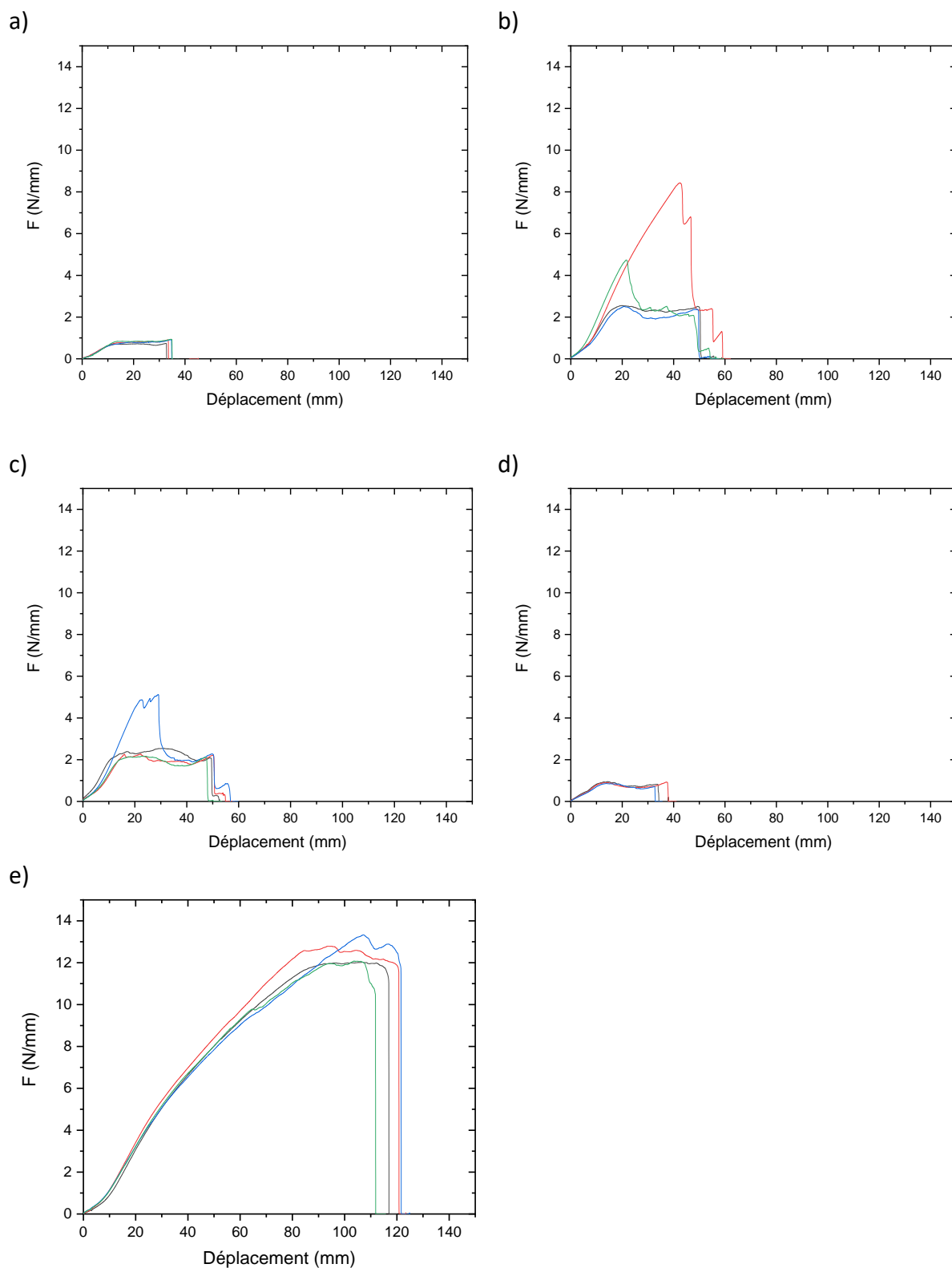


Figure 18 Evolution de la force d'adhérence des assemblage Al grenailé - pp-Ac - NBR avec a) PW, b) CW, c) CW x 2, d) CW + PW et e) liquide 715.

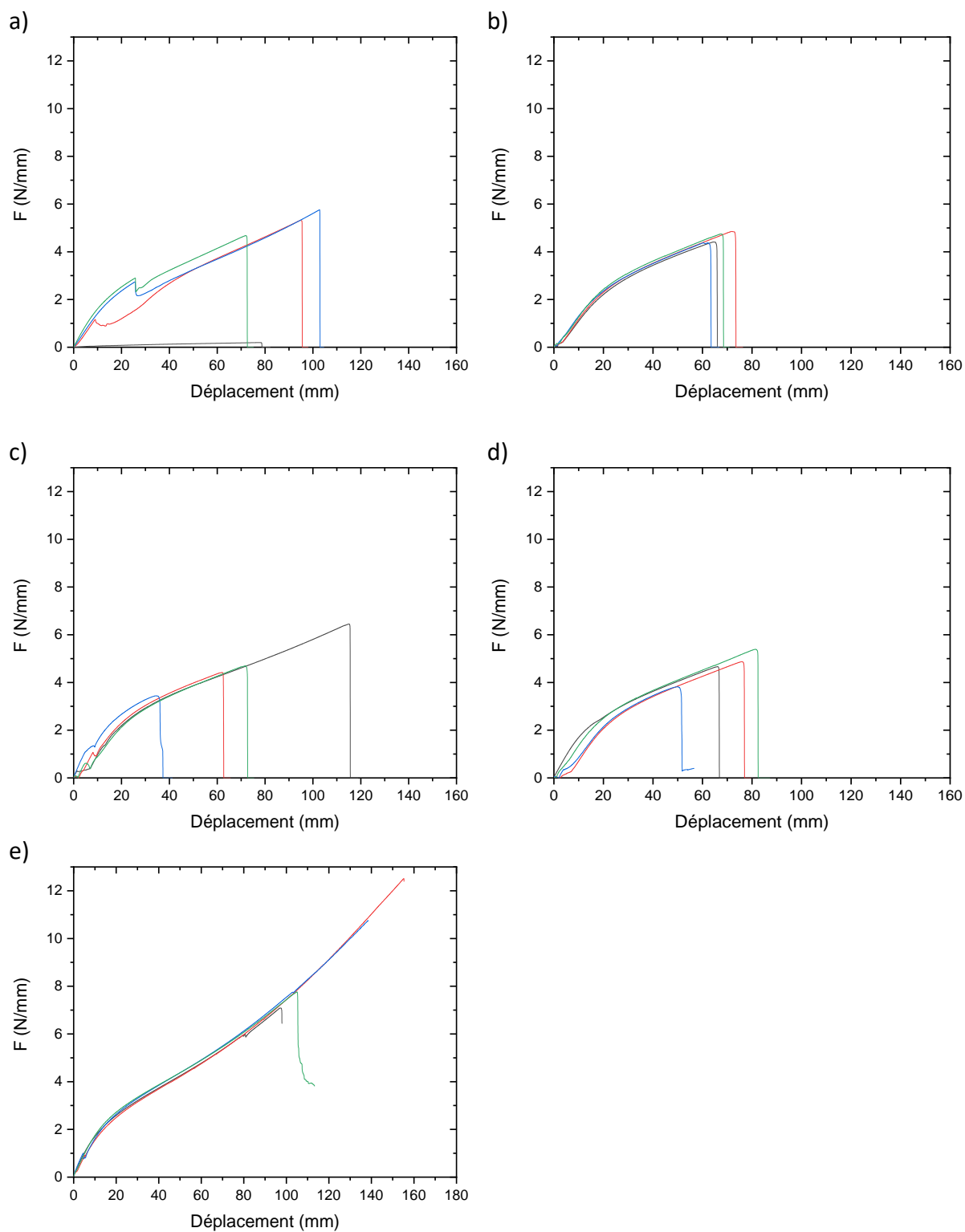


Figure 19 Evolution de la force d'adhérence des assemblage PTFE sans SA - pp-Ac - VMQ avec
a) PW, b) CW, c) CW x 2, d) CW + PW et e) liquide Wacker 3243.

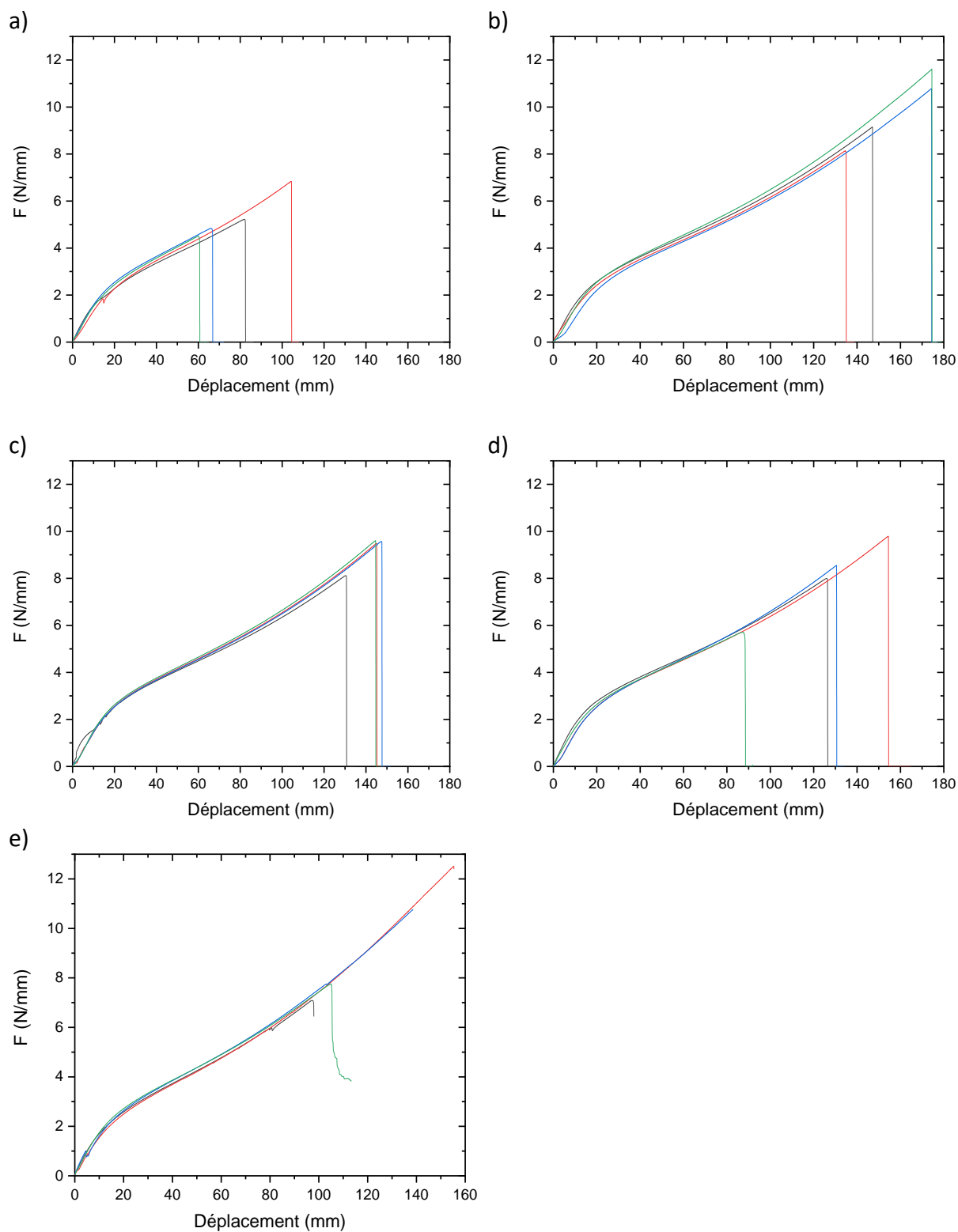


Figure 20 Evolution de la force d'adhérence des assemblage PTFE avec SA - pp-Ac - VMQ avec
a) PW, b) CW, c) CW x 2, d) CW + PW et e) liquide Wacker 3243.

Titre : Élaboration et compréhension des propriétés adhésives de joints synthétisés par voie plasma pour l'assemblage métal-élastomère

Mots clés : polymère plasma, vulcanisation adhésive, suivi rhéologique, tack, pelage

Résumé : Les assemblages métal-élastomère sont largement employés pour des fonctions d'étanchéité et/ou d'amortissement dans divers domaines. Les substrats métalliques sont actuellement enduits d'agents d'adhésion contenant des produits hautement toxiques de façon manuelle et répétitive. Afin de s'affranchir l'utilisation de ces liquides d'enduction, l'objectif de ce projet a consisté à élaborer un joint adhésif par voie plasma pour une bonne tenue mécanique de l'assemblage avec un contrôle des propriétés physico-chimiques à l'interface.

Les joints adhésifs sont synthétisés par polymérisation plasma en mode pulsé et/ou continu à partir de trois précurseurs : l'acétylène (Ac), l'acide acrylique (AA) et l'anhydride maléique (AM). Ils sont étudiés grâce à un plan d'expériences afin de définir les conditions de dépôt les plus fonctionnalisantes et réactives vis-à-vis de l'élastomère lors de sa vulcanisation. La structure chimique du dépôt est dépendante de la puissance, du débit, de la durée du plasma et du temps de post-décharge. La combinaison des dépôts obtenus en mode continu et / ou pulsé permet d'appréhender les mécanismes d'adhésion mis en jeu. Ces couches modèles sont caractérisées en surface (XPS, mouillabilité, AFM) et en volume (IRTF). Bien que de structure proche, il apparaît que la nature chimique du précurseur prévaut sur celle du mode de dépôt.

La deuxième partie consiste en un suivi de la vulcanisation grâce aux mesures rhéologiques de deux assemblages Al – NBR et inox – FKM. La cinétique de vulcanisation des élastomères est indépendante du joint adhésif plasma. La tenue mécanique de l'assemblage a été mesurée via les tests de tack. Cette étude montre que le mécanisme d'adhésion dépend du type d'assemblage et du joints plasma déposé. D'après l'étude des effets physicochimique, chimique et thermodynamique, la cohésion de l'assemblage Al – NBR est interprétée par le mécanisme d'interdiffusion à l'interphase grâce à une faible viscosité du NBR à haute température. L'assemblage inox-FKM est plus dépendant de l'ancrage chimique à l'interface.

Enfin, cette étude de laboratoire a été étendue à un protocole industriel préconisant le test de pelage. Les résultats confirment qu'il est possible d'établir une corrélation entre le pelage et la mesure du tack. Finalement, les joints plasma permettent d'augmenter la tenue mécanique des assemblages métal-élastomère. Certains joints plasma montrent les résultats prometteurs et équivalents aux liquides d'adhésion.

Title : Elaboration and understanding of the adhesive properties of plasma adhesive joints for metal-rubber assembly

Keywords: Plasma polymer, vulcanization bonding, rheology monitoring, tack, peel test

Abstract: Metal-elastomer assemblies are widely used for sealing and/or damping features in various fields. Metal substrates are manually coated with bonding agents containing highly toxic products. In order to substitute the use of these liquids, the aim of this project was to develop an adhesive joint thanks to plasma technology for good mechanical strength of the assembly by controlling the chemical and physicochemical properties at the interface.

Three adhesive joints are synthesized by pulsed or continuous plasma polymerization of three precursors: acetylene (Ac), acrylic acid (AA) and maleic anhydride (MA). The optimization was carried out by design of experiment in order to provide the maximum concentration of reactive functions able to react with the elastomer during its vulcanization. The chemical structure depends on the overall and post-discharge times, the power, the flow rate. The adhesion properties of plasma adhesives were described by combining pulsed or continuous plasma waves. The polymer layers were characterized by XPS, wettability AFM and also by FTIR. Although of similar structure, it appears that the nature of precursor prevails over that of the deposition method.

The second part consists of monitoring the vulcanization using rheological measurements of two assemblies. The vulcanization of kinetic study of FKM and NBR elastomers are independent of the plasma adhesive joint at the interface. The mechanical strength of the assembly is measured by tack test. This study showed that the adhesion mechanism depends on the type of assembly and the plasma joint deposited. Based on the study of physicochemical, chemical and thermodynamic effects, the Al – NBR assembly is dependent on interdiffusion thanks to the low viscosity of NBR at high temperature. The inox-FKM assembly is dependent on the chemical anchoring at the interface.

Finally, the laboratory model is transferred to an industrial protocol using the peel test. The results confirm that it is possible to establish a correlation between those two tests (peeling and tack). Plasma joints increase the mechanical strength of metal – elastomer assemblies, even possible to compare to liquid one.