



THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Physico-chimie des matériaux

Etude des matériaux hybrides organiques- inorganiques élaborés par le procédé sol-gel

Présentée par :

Ouissem TRABELSI

Le 12/12/2011

devant le jury

A. PERWUELZ	Professeur, ENSAIT	Rapporteur
P. JONNARD,	Directeur de Recherches, CNRS	Rapporteur
M. F. LACRAMPE,	Professeur, Ecole des Mines de Douai	Examineur
G. BERTHOUT	Docteur, CSM Instrument Suisse	Examineur
O. JBARA	Professeur, Université de Reims	Directeur
L. TIGHZERT	Professeur, Université de Reims	Directeur

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse s'est déroulé au sien de l'équipe Matériaux Fonctionnels du Groupe de Recherche en Sciences pour l'Ingénieur (GRESPI EA 4301) de l'Université de Reims Champagne Ardenne. Je remercie très sincèrement monsieur Aomar Hadjadj, responsable de cette équipe, de m'y avoir accueilli.

Je remercie monsieur Philippe JONNARD, directeur de recherches au Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR UMR 7614) de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) et madame Anne PERUWELZ, professeur des universités à l'Ecole d'Ingénierie et d'Innovation Textile (ENSAIT), qui ont accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs et de faire partie de mon jury de thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Que madame Marie France LACRAMPE, professeur des universités à l'école nationale supérieure des techniques industrielles et des mines de Douai et monsieur Guillaume BERTHOUT, docteur-ingénieur chez CSM Instruments Suisse, soient également assurés de ma profonde gratitude pour leur participation à mon jury de thèse en qualité de président de jury et d'examineur respectivement.

Il m'est difficile d'exprimer en quelques lignes ma reconnaissance à monsieur Omar JBARA, professeur à l'Université de Reims Champagne Ardenne et directeur de cette thèse. Il m'a transmis sa passion et sa motivation pour la recherche. Toutes ses compétences dans le domaine des matériaux et les différentes spectroscopies ont été indispensables à l'avancement des travaux. Il a toujours su allier compétences scientifiques et qualités humaines. Les connaissances et le savoir faire qu'il m'a apportés sont et resteront précieux pour moi.

Je remercie très chaleureusement aussi madame Lan TIGHZERT, professeur à l'Université de Reims Champagne Ardenne., codirecteur de cette thèse. Je lui suis reconnaissant pour son soutien scientifique surtout dans le domaine du sol-gel, durant mes années de thèse.

Un grand merci à messieurs Philippe DONY et Patrick BAUDART. Ils m'ont toujours bien conseillé et se sont impliqués sans compter dans mon travail. Mes connaissances ne seraient pas ce qu'elles sont sans les nombreuses discussions avec eux.

Je remercie également tous les membres de l'équipe « Matériaux fonctionnels » du GRESPI, dont les sourires et l'immense amitié sont de véritables rayons de soleil qui illuminent les coins du laboratoire.

Je ne saurais oublier tous ceux que j'ai côtoyés durant ma thèse. Jean-Marc, Sébastien, Flory, Karine, Mickael, Samuel, Nathalie et Valérie.

Enfin, et surtout je tiens à remercier ma famille. En commençant par mon père qui a toujours cru en moi en étant toujours à côté de moi. Sa fierté à mon sujet m'a donné beaucoup d'enthousiasme dans mon travail. Ma mère, quant à elle, m'a toujours poussé et encouragé dans les moments de doute. Son soutien et sa présence sont un immense capital qui me guide sur le bon chemin. Qu'ils sachent que je les aime profondément et j'espère toujours être à la hauteur de leur confiance.

Mon frère, Wajdi et ma sœur Marwa qui sont très loin de la chimie mais très proches dans mon cœur. Ils sont et ont toujours été d'un énorme soutien. Ils ont été toujours présents dans les moments les plus difficiles. Qu'ils trouvent dans ce document le témoignage de ma gratitude et de mon profond amour.

Mon cœur va également à tous ceux que je n'ai pas cités ici (qu'ils me pardonnent).

SOMMAIRE

Introduction générale.....	7
Chapitre I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	10
I.1 Généralités.....	11
I.2 Matériaux hybrides.....	13
I.2.1 Définition des matériaux hybrides	13
I.2.2 Classement des matériaux hybrides	13
I.2.3 Procédé d'élaboration.....	15
I.2.3.1 Elaboration par voie physique.....	16
I.2.3.2 Dépôt par voie chimique	17
I.2.3.3 Procédé sol-gel.....	18
I.2.3.4 Dépôt par spin-coating	24
I.2.4 Propriétés des hybrides en couches minces.....	26
I.2.4.1 Propriétés mécaniques	26
I.2.4.2 Propriétés physico-chimiques	29
I.2.5 Applications	31
I.3 Conclusion.....	32
Références	33
Chapitre II : Techniques de caractérisation.....	40
II.1 Techniques de caractérisation structurale.....	41
II.1.1 Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X.....	41
II.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ITRF).....	42
II.1.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	49
II.1.4 Spectroscopie d'émission X induite par électrons	50
II.2 Techniques de caractérisation thermique	53
II.3 Technique de caractérisation mécanique.....	57
II.4 Comparaison.....	61
II.5 Conclusion.....	63
Références	64

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des hybrides	65
III.1 Introduction	66
III.2 Elaboration	66
III.2.1 Réactions chimiques	66
III.2.2 Choix des précurseurs	68
III.2.3 Substrats	70
III.2.4 Conditions expérimentales	71
III.2.4.1 Description des combinaisons de précurseurs	71
III.2.4.2 Protocole	73
III.2.5 Formation des hybrides	76
III.2.5.1 Spectres	76
III.2.5.2 Cinétique de polymérisation	79
III.2.6 Fabrication des couches par spin coating	87
III.2.6.1 Description de l'appareil	87
III.2.6.2 Optimisation des conditions de dépôt	90
III.2.6.3 Films hybrides obtenus	92
III.3 Caractérisation des films hybrides	93
III.3.1 Etude de la stabilité thermique	93
III.3.2 Etude de la transition vitreuse	97
III.3.3 Observation à la spectroscopie ATR	98
III.3.4 Spectroscopie d'émission X	101
III.3.5 Analyse XPS	104
III.3.6 Observation au MEB et analyse EDS	111
III.3.7 Caractérisation mécanique	113
III.4 Conclusion :	121
Références	123
Chapitre IV : Etude de la perméabilité et de la microactivité	126
IV.1 Introduction	127
IV.2 Perméabilité	127

IV.2.1	Définition	127
IV.2.2	Paramètres influençant la perméabilité	130
IV.3	Mesure de la perméabilité	131
IV.3.1	Principe et appareillage	131
IV.3.2	Résultats	133
IV.4	Etude antimicrobienne.....	136
IV.4.1.	Introduction	136
IV.4.2.	Tests.....	137
IV.4.3.	Résultats.....	138
	Conclusion.....	141
	Références	142
	Conclusion générale	144
	Annexe 1	146
	Annexe 2	147

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Riche en mutations socioéconomiques et technologiques, la période actuelle laisse entrevoir une véritable explosion des matériaux destinés au monde de l'emballage. La recherche et les études portent donc sur des matériaux de plus en plus performants possédant simultanément plusieurs fonctions. Ainsi, les industries alimentaires pharmaceutiques et cosmétologiques recherchent non seulement des matériaux barrière et transparents, mais également des matériaux interactifs (actifs/intelligents).

Depuis quelques années, une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides organique-inorganiques qui permettent des dépôts dont l'épaisseur peut s'étendre de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ces matériaux couvrent un éventail allant des matériaux à forte proportion de composés inorganiques, et par conséquent, proches de la céramique, à ceux à faible proportion de composés inorganiques, en conséquence proches des polymères. Les matériaux hybrides sont très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" (procédé sol-gel) et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux [1,2].

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres ou des céramiques à partir de précurseurs moléculaires dans des conditions dites de chimie douce dans la mesure où il ne nécessite pas de températures élevées ($T_{amb} < T < 100^{\circ}C$) [3, 4]. Cette gamme de températures favorise la compatibilité des composantes organiques avec des composantes inorganiques en présence d'un solvant organique et permet de synthétiser ainsi des matériaux hybrides organominéraux. Ainsi dans ce travail ce procédé a été choisi pour élaborer de nouveaux matériaux hybrides car il est peu coûteux et offre de nombreux atouts à savoir l'obtention de matériaux de plus grandes pureté et homogénéité à compositions variées et de surcroît à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles (CVD, PVD, etc) [5, 6]. Les dépôts hybrides se feront sur le PET, largement utilisé dans l'emballage, dont les propriétés barrière nécessitent d'être renforcées. Ces hybrides sont élaborés à partir de différentes combinaisons d'organosiloxane différent $R'_nSi(OR)_{4-n}$ jamais réalisées à ce jour.

L'objectif de ce travail est donc de préparer des matériaux hybrides avec différents rapports molaires de précurseurs et d'en étudier les conséquences sur leurs propriétés aussi bien physico-chimiques que mécaniques.

Ainsi ce manuscrit débutera par une étude bibliographique (chapitre I) sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques et les différentes classes composant ce genre de matériaux. Dans ce même chapitre nous présenterons les méthodes de synthèse des films hybrides

Introduction générale

utilisées et plus particulièrement la méthode sol-gel associé au spin coating. Une grande partie de ce chapitre sera également dédiée à une revue du procédé sol-gel et les différents paramètres pouvant jouer un rôle dans la nature du matériau final obtenu. Enfin, nous énumérerons les différentes propriétés des films minces hybrides ainsi que les applications pour lesquelles ils sont destinés.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les différentes techniques de caractérisation structurale, thermique et mécanique des matériaux hybrides qui nous permettront d'étudier leurs propriétés et de déterminer leurs performances.

Les chapitres III et IV sont consacrés à l'étude expérimentale. Le chapitre III porte dans sa première partie, sur l'élaboration des sols permettant la fabrication des films hybrides et sur la caractérisation structurale à la fois des sols (par spectroscopie Infrarouge) et des dépôts (par MEB, ATR, ATG, XPS, etc.). La deuxième partie de ce chapitre, présente les résultats de la caractérisation mécanique, des hybrides, par nanoindentation qui sont analysés en tenant compte de plusieurs effets notamment celui de la nature du groupement R' et de la teneur et de la taille des composantes organiques.

Le chapitre IV porte sur l'influence de la couche hybride sur les propriétés de perméabilité du PET aux gaz ainsi que l'effet des proportions de la partie inorganique sur cette propriété. Nous présenterons les résultats de perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau des différents échantillons élaborés avec différentes formulations d'hybrides. Des résultats préliminaires sur l'activité antimicrobienne des hybrides fonctionnalisés par des nanoparticules d'argent seront également présentés.

En conclusion, nous ferons le bilan de ce travail et nous donnerons quelques perspectives.

Chapitre I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités

Les revêtements superficiels ont en général pour objectif, la modification des propriétés physiques (i.e. optiques, électriques, mécanique etc.) du matériau substrat. Ces revêtements peuvent avoir une fonction décorative ou, le plus souvent, une application technique (protection [7, 8], couches réfléchissante ou anti-reflet [9], guides d'ondes [10], matériaux photochromiques [11], cellules solaires [12], diodes électroluminescentes [13], etc.). De nombreux types de matériaux peuvent ainsi être utilisés sous forme de dépôts de couches minces. Depuis quelques années, une classe particulière est intensivement étudiée : les matériaux hybrides organiques-inorganiques qui permettent des dépôts dont l'épaisseur peut s'étendre de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ces matériaux couvrent un éventail allant des matériaux à forte proportion de composés inorganiques, et par conséquent, proches de la céramique, à ceux à faible proportion de composés inorganiques, en conséquence proches des polymères. Ils sont très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" (procédé sol-gel) et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux qui présentent en particulier la propriété associant la souplesse des matériaux organiques à la dureté du verre.

Ainsi, les matériaux hybrides constituent l'objet de nombreux travaux de recherche aussi bien fondamentale qu'appliquée [14, 15]. Ces travaux portent en général sur l'étude du changement des propriétés des hybrides notamment mécanique [16] thermique [17–20] électrique [21] et magnétique [22] comparées à celles des polymères organiques purs.

La très bonne adhésion des hybrides sur diverses surfaces explique le grand intérêt de ces matériaux pour élaborer des systèmes stratifiés [23, 24] destinés en particulier à l'industrie de l'emballage (couches barrière). Cette adhésion peut s'expliquer par un couplage covalent entre le matériau hybride et la surface. Les agents couramment utilisés pour assurer ce couplage, sur des surfaces métalliques, verres ou polymères, sont les alcoxydes métalliques et particulièrement les organosiloxanes [25].

Les polymères nus utilisés dans l'emballage souffrent en majorité de leur faible capacité à retenir les gaz [26] comme l'oxygène ou la vapeur d'eau qui peuvent rapidement altérer la qualité des contenus en initiant des réactions d'oxydation [27], de vieillissement voire de fermentation.

Pour remédier à ce problème, l'idée de revêtir les polymères, de couches minces de matériaux imperméables (couches barrière) est née à la fin des années 50 [28], mais elle ne fut appliquée industriellement qu'au début des années 70, comme le rappelle R. M. Marsh dans son article de revue [29].

Parmi les nombreuses innovations du secteur très dynamique des emballages, l'émergence d'une nouvelle catégorie appelée « emballages actifs » est la plus importante et nécessite de faire le point sur les connaissances et les savoir-faire actuels associés. L'utilisation des emballages actifs est en plein essor au Japon, aux États-Unis et en Australie et reste timide en Europe. La première utilisation du terme « emballage actif » a été proposée par Labuza. Wagner [30], Rooney [31], Smith et al. [32], Mannheim et al. [33], ou encore Guilbert et Gontard qui ont notamment étudié l'activité anti-microbienne, les absorbeurs d'oxygène ou d'humidité, ou la biodégradabilité de tels emballages [34].

Ces nouveaux emballages dits « actifs » remplissent donc un autre rôle que celui de barrière inerte car ils peuvent, à titre d'exemple, éliminer ou neutraliser des agents indésirables de l'atmosphère environnant le produit et larguer progressivement des composés prolongeant la durée de conservation du produit. Il y a, dans ce cas, utilisation volontaire et mise à profit des interactions possibles entre l'emballage et le produit alimentaire, alors que jusqu'à présent ces interactions restaient fortuites et réduites au minimum sous le contrôle des législations en cours. Ces emballages, que l'on retrouvera aussi sous les noms de « fonctionnels », d'« intelligents » ou d'« interactifs », permettent de développer une série de réponses aux problèmes de maintien mais aussi d'amélioration de la qualité et de la sécurité des aliments. Ils permettent de proposer de nouveaux services et une meilleure information au consommateur quant à la qualité du produit acheté. Pour ne pas dévaloriser injustement tous les emballages conventionnels qui répondent eux aussi, sans l'ombre d'un doute, aux qualificatifs d'intelligents ou de fonctionnels, le terme « actif » qui a été jusqu'à présent le plus employé apparaît le mieux approprié. Il répond à la définition suivante : un emballage actif offre plus qu'une simple protection. Il interagit avec le produit et dans certains cas répond à des changements du milieu environnant ou du produit lui-même [30]. Ces emballages permettent de mieux répondre aux évolutions du marché et aux exigences des consommateurs et des industriels. Les produits frais sont par exemple de plus en plus recherchés et leurs circuits de commercialisation nécessitent des emballages adaptés pour les maintenir dans des conditions optimales de conservation en réduisant au maximum l'utilisation d'additifs et allonger ainsi leur durée de vie à qualité constante. L'emballage actif joue ainsi un rôle dans la protection de l'aliment [35].

I.2 Matériaux hybrides

I.2.1 Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [36].

Les précurseurs couramment utilisés pour élaborer les hybrides, sont appelés ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) si l'élément minéral est un métal quelconque (titane, zirconium, aluminium...) et plus spécifiquement des ORMOSILS (ORganically MODified Siloxanes) si l'élément minéral est l'atome de silicium. La formule générale des ORMOSILS est $R_xSi(OR')_{4-x}$. R est une partie organique qui peut être soit inerte soit susceptible de polymériser par voie thermique ou par irradiation UV. OR' est un groupement alcoxyde permettant de former le réseau minéral par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel).

I.2.2 Classement des matériaux hybrides

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le tableau 1 [37, 38].

La structure (figures 1 et 2) de la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre.

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée: O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

Tableau 1 : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées [39, 40]:

- La première méthode consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré (figure 1) sans avoir recours à de fortes interactions (i.e. liaisons covalentes).

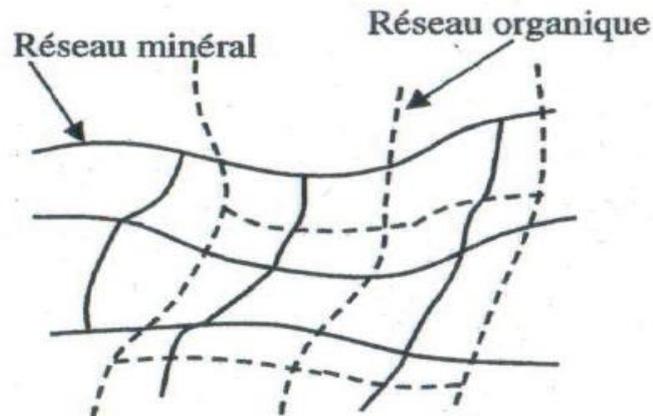


Figure 1 : Réseau interpénétré

- La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nanocomposite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la figure 2. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

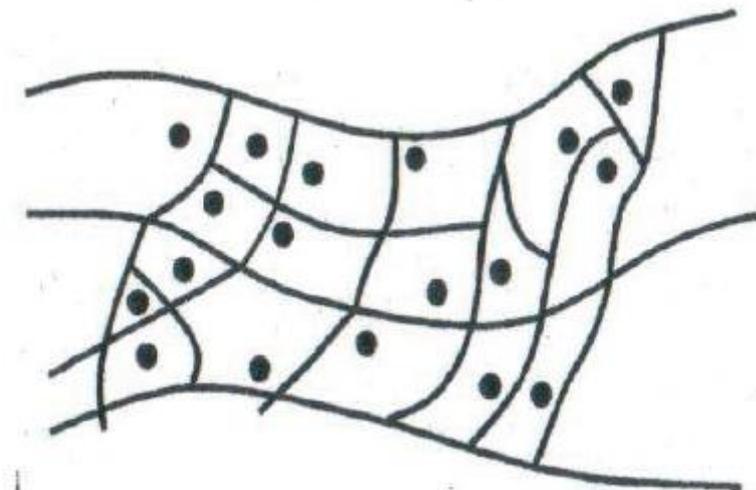


Figure 2 : Nanocomposite particulaire

Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons hydrogène, de Van der Waals ou encore ioniques apportent la cohésion de la structure entière. Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales.

Concernant l'obtention des films hybrides de classe II, on utilise des précurseurs mixtes (ou hybrides) déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale tels que les organoalcoxysilanes comme le montre l'exemple présenté dans la figure 3. La classe II correspond à un système où le composant organique, cette fois, est lié au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes [41, 42]. Selon sa nature, le groupement organique peut jouer le rôle de modificateur, conférant au réseau d'oxyde de silicium des propriétés nouvelles ou de formateur de nouvelles liaisons chimiques. Dans ce dernier cas, le groupement peut être, par exemple, un groupement vinylique permettant de générer un polymère organique simultanément ou ultérieurement au réseau minéral. Ce groupement peut aussi être porteur d'une fonction réactive assurant la compatibilité avec les différents composants du réseau.

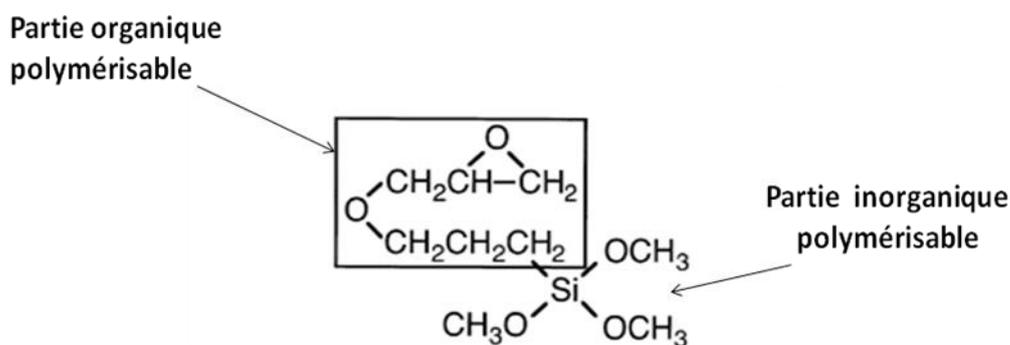


Figure 3 : Précurseur hybride

I.2.3 Procédé d'élaboration

Les procédés d'élaboration des matériaux hybrides sont essentiellement de deux types les procédés par voie physique et ceux par voie chimique. Les premiers utilisent notamment les méthodes PVD (Physical Vapor Deposition), faisceau d'électrons ou ablation laser. Les seconds utilisent des méthodes telles que CVD (Chemical Vapor Deposition) ou sol-gel.

Pour pouvoir définir les avantages et les inconvénients de ces procédés, une description synthétique s'impose en premier lieu.

I.2.3.1 Elaboration par voie physique

On peut distinguer 4 méthodes de dépôt selon le procédé utilisé pour générer le faisceau ionique ou atomique. Ces faisceaux peuvent être générés en utilisant un canon à ions, une décharge électrique, par pulvérisation ou encore par ablation laser.

I.2.3.1.1 *Dépôt ionique*

La pulvérisation par faisceau d'ions, Ion Beam Sputtering (IBS) en anglais, consiste à éroder une cible de matériau à déposer à l'aide d'ions. Les ions sont souvent neutralisés par un faisceau d'électrons juste avant la cible. Les atomes sont émis dans une direction privilégiée formant un cône, aussi appelé plume d'éjection. Le substrat à revêtir est placé dans la trajectoire des atomes pulvérisés. La faible pression de travail permet un libre parcours moyen du matériau pulvérisé de plusieurs dizaines de centimètres. Le bombardement ionique permet de contrôler la morphologie, la composition et les propriétés physiques du revêtement pendant sa croissance, ce qui représente un avantage considérable de cette méthode. Cependant, le coût élevé, l'encombrement lié au dispositif expérimental [43] ainsi que la faible vitesse de dépôt rendent cette méthode moins attractive.

I.2.3.1.2 *Pulvérisation cathodique*

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. Suivant la nature de la cible, deux types de pulvérisation cathodique sont possibles : la pulvérisation cathodique en courant continu (DC) et la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF). Les cathodes RF permettent de réaliser des plasmas même si le matériau est un isolant électrique. L'effet magnétron consiste à confiner les électrons libres en surface de la cible dans un champ magnétique afin d'augmenter l'efficacité d'ionisation.

I.2.3.1.3 *Dépôt par ablation laser*

L'ablation laser (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [45, 47-49]. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire permettant le dépôt d'une multitude de matériaux allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [50].

I.2.3.2 Dépôt par voie chimique

On considère deux catégories de dépôts par voie chimique selon leur assistance ou non par plasma.

I.2.3.2.1 Procédé non assisté

Ce procédé permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques [51]. L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à quelques dizaines de millimètres avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure [51]. Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique du diamant, ils sont très adhérents sur les substrats, et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter le substrat. Cette température est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C.

I.2.3.2.2 Procédé assisté par plasma

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique à l'aide d'un arc électrique (plasma thermique) ou une décharge alternative radio-fréquence entretenue (plasma froid).

Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures inférieures à < 300°C. La limitation principale du procédé PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs et l'interaction du plasma avec les substrats qui peut éventuellement conduire à des hétérogénéités sur des pièces de géométrie complexe.

Pour finir cette description une comparaison des différentes techniques d'élaboration de matériaux hybrides est donnée dans le tableau 2.

Technique	Caractéristiques
Ablation laser	Equipement très coûteux, très faible vitesse de dépôt, possibilité de déposer une grande variété de composés même complexes en préservant la stœchiométrie.
Pulvérisation cathodique	Vitesse de dépôt relativement faible, structure complexe des dépôts, production de couches minces et denses, surfaces limitées.
Pulvérisation cathodique en condition réactive	Vitesse de dépôt assez élevée, mêmes caractéristiques que la pulvérisation cathodique.
CVD	Equipement cher, très faible taux de dépôt, production de couches minces de grande qualité, contrôle du vide, dépôt de structure simple.
Dépôt ionique	Vitesse de dépôt assez élevée, obtention de couches très adhérentes, ayant un bon pouvoir de recouvrement et présentant une faible porosité. Les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement connus et cette technique est difficile à mettre en œuvre.

Tableau 2 : Comparaison des techniques utilisées pour élaborer des couches hybrides

I.2.3.3 Procédé sol-gel

La mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux a été une des préoccupations principales du monde de la recherche. Dans ce contexte, la méthode « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport aux techniques, beaucoup plus coûteuses, décrites ci-dessus. Bien que le principe de la méthode sol-gel soit radicalement différent de celui des méthodes précédemment citées, ce procédé permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organo-minéraux, sans passer par la fusion, mais par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solution peu toxiques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [52]. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés intéressantes. Comme ce procédé met en jeu des précurseurs qui sont généralement des petites molécules facilement purifiables, il est possible d'obtenir des matériaux purs, homogènes et

performants. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines mais c'est sans doute dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

Avant d'aborder en détail les réactions chimiques impliquées dans le procédé sol-gel, il serait utile de rappeler son principe de base et de définir les termes suivants [53] :

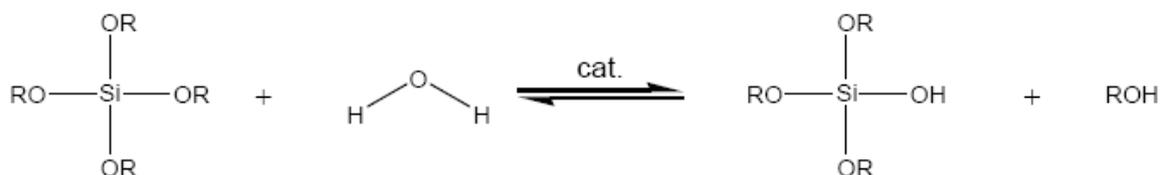
- Le sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide.
- Les particules colloïdales : ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.
- Le gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.
- Le séchage : opération d'extraction du liquide contenu dans les pores du gel. Les séchages par voies supercritique et évaporative conduisent respectivement à la formation d'aérogel (solide très poreux formée à partir d'un gel dans lequel le liquide est remplacé par un gaz) et de xérogel (gel dont la forme finale contient peu ou pas de milieu de dispersion utilisé. C'est un matériau très peu poreux, voire dense).
- Les précurseurs : Ce sont des monomères liquides ou solides pour la plupart, solubles dans des solvants usuels et existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes à partir de ces précurseurs.

- **Principe de base**

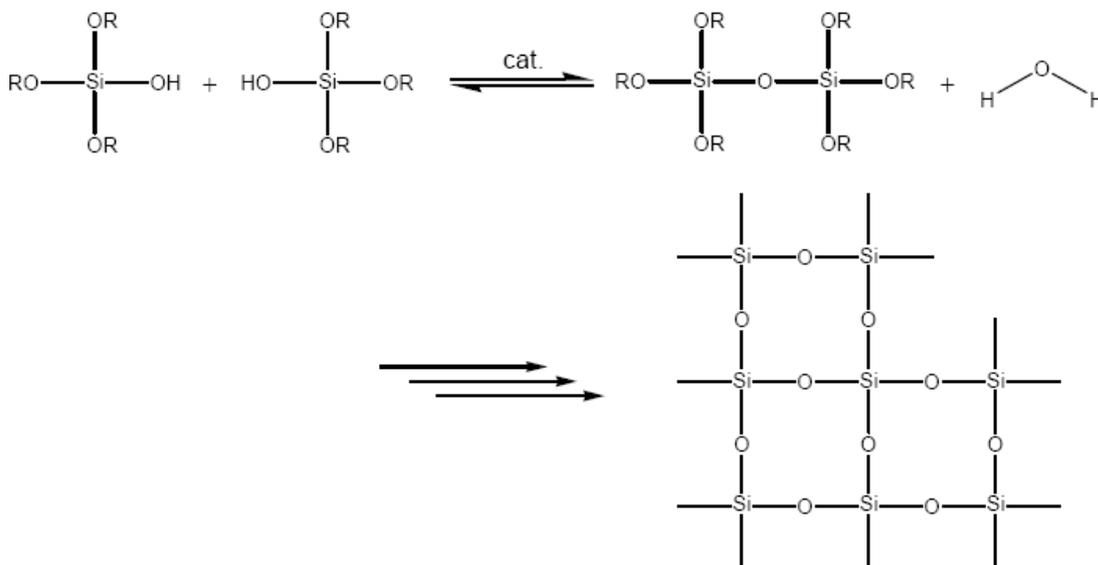
Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques. Cette dernière étant celle qui nous intéresse plus particulièrement, sera amplement décrite ci-après. Les alcoxydes métalliques sont des molécules de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique, OR un groupe alcoxyde et n la valence. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. Une étape d'hydrolyse totale ou partielle des groupes alcoxydes M-OR en groupes hydroxyle M-OH suivie de l'étape de polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères, puis des macrochaînes. Au cours de cette dernière, des liaisons chimiques M-O-M (métal-oxygène-métal), appelées liaisons siloxanes dans le cas du silicium, vont être formées [53, 54].

• **Réactions mises en jeu**

Les réactions chimiques à la base de la chimie du sol-gel sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau (avec ou sans catalyseur). Elles consistent en une hydrolyse et une condensation [53] suivant deux mécanismes qui n'ont pas toujours lieu simultanément dans la solution. En effet, le procédé s'amorce par une réaction d'hydrolyse des groupements alcoxyde (OR) et se poursuit ensuite par la condensation des produits hydrolysés qui conduit à la gélification du système. L'hydrolyse se produit grâce à une attaque nucléophile de l'atome de silicium par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau. Autrement dit, la réaction d'hydrolyse permet la transformation suivante des groupes alcoxydes en groupes silanol (Si-OH) :



En plus du sous-produit alcool (R-OH) ou eau (H₂O), les réactions de condensation suivantes impliquant les groupes silanol produisent des ponts siloxanes (Si-O-Si) :



Ces réactions se poursuivent jusqu'à la disparition des groupements OH ou OR. Dans la plupart des situations, la condensation intervient avant la fin de l'hydrolyse. A cause de la non miscibilité des précurseurs avec l'eau, on a souvent recours à un solvant (généralement de l'alcool) afin d'homogénéiser le mélange [53]. Cependant, on peut obtenir le gel à partir du

mélange d'eau et d'alcoxyde sans avoir recours à un solvant car l'alcool libéré par le sous-produit de la réaction de condensation est suffisant pour assurer cette homogénéisation [54].

Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la formation d'un gel (réseau tridimensionnel) constitué de chaînes Si-O-Si et dont la viscosité augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur critique caractérisant la transition Sol-Gel [55, 59]. Cette transition est un processus irréversible [53].

- **Paramètres influençant les réactions**

Nombreux sont les paramètres qui gouvernent les réactions chimiques du procédé sol-gel. Ces paramètres sont liés à la structure de l'alcoxyde métallique utilisé, mais aussi aux conditions expérimentales de la synthèse. Les paramètres structuraux sont : la nature du métal ou du métalloïde, les substituants du métal, les effets stériques et les effets inductifs. Les paramètres de synthèse sont principalement le catalyseur, le pH, la stœchiométrie, la nature du solvant, la température et la pression. Cependant, les plus importants sont le pH et le rapport molaire $[H_2O]/[Si(OR)_4]$.

Il a été montré que les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation de catalyseurs d'acide ou de base varient notamment avec leur concentration, donc avec le pH [60-64]. Ainsi, la figure 4 nous montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre.

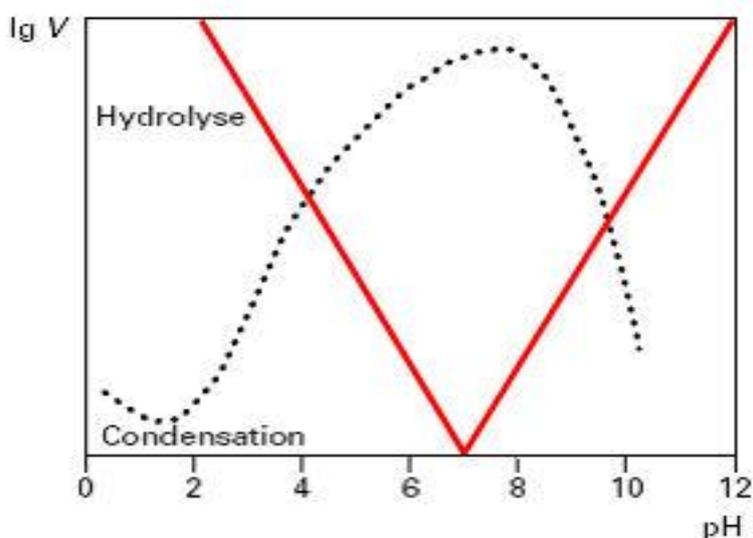


Figure 4 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH ([65])

Un fort taux d'hydrolyse favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymère. Un taux faible d'hydrolyse favorise la nucléation et conduit à la formation d'une

solution colloïdale. Il est à noter que la porosité et la densité du gel ou du réseau formé dépend du type de catalyseur aussi. En effet pour une catalyse acide, on obtient un matériau plus dense qu'avec une catalyse basique (figure 5) [66-68].

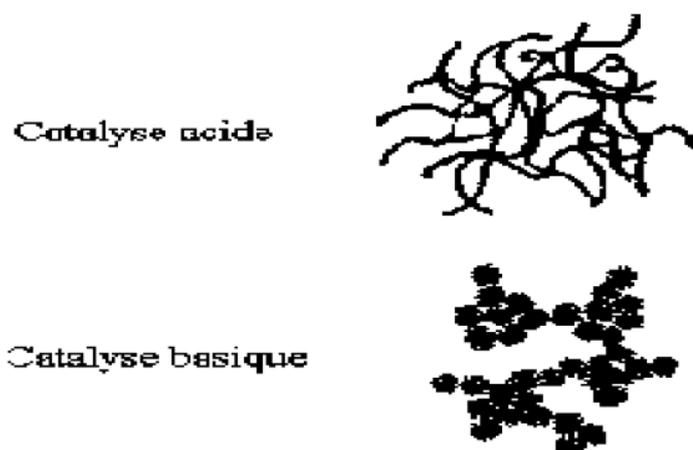
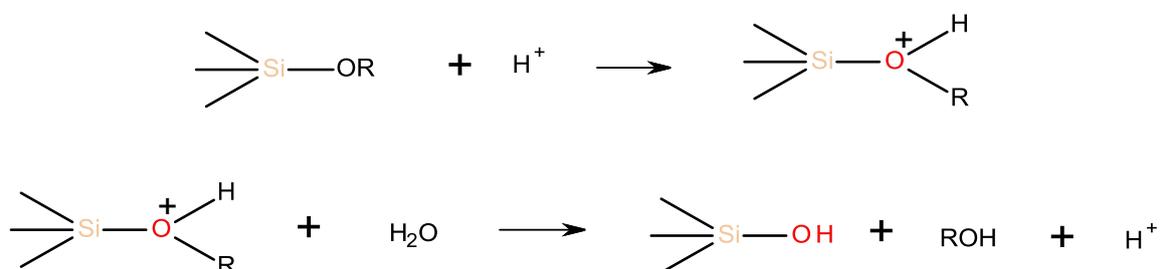


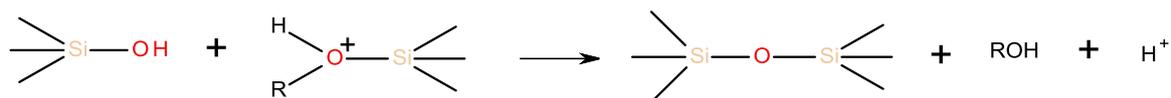
Figure 5 : Différentes morphologies des gels en fonction de la catalyse.

On constate que la cinétique d'hydrolyse est prépondérante devant celle de la condensation pour un $\text{pH} < 2$. Dans ces conditions et pour un rapport molaire stœchiométrique entre le l'eau et le groupement alcoxyde du précurseur, les espèces sont complètement hydrolysées avant que ne commence réellement la polycondensation. La structure formée est alors de type réseau polymère. Le pH acide favorise l'hydrolyse des alcoxydes par la formation d'une espèce intermédiaire qui renforce le caractère électrophile du métal. Le mécanisme de cette catalyse acide est le suivant :

L'acide induit la protonation des groupes alcoxydes OR en raison du caractère nucléophile de l'atome d'oxygène. La liaison O – Si se trouve affaiblie et le départ de ROH est favorisé :



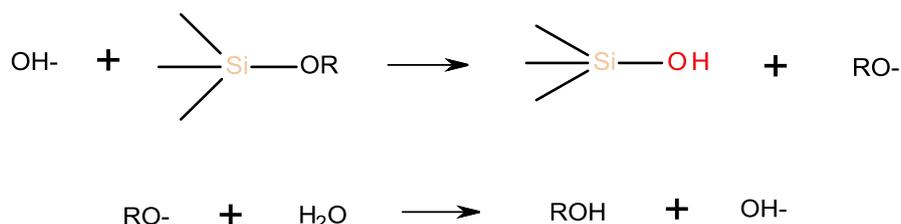
En outre, cette protonation accroît le caractère électrophile de l'atome de silicium directement lié à ce groupe protoné le rendant plus réactif pour la condensation :



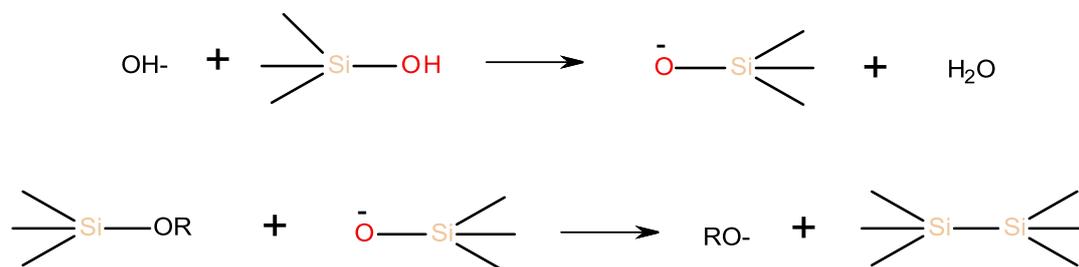
Par ailleurs, le calcul de la charge partielle montre que les siliciums en bout de chaîne ou appartenant à des oligomères faiblement réticulés sont plus susceptibles d'être protonés que ceux à l'intérieur des chaînes. Par conséquent, la réticulation est défavorisée par rapport à la formation du gel de polymère linéaire sous forme de particules qui s'agrègent ensuite pour former des amas de polymères ramifiés [56]. Après le séchage, un réseau dense sera obtenu [57].

À $\text{pH} > 7$, la polymérisation est de type monomère-amas et conduit à la formation de particules monodisperses qui s'agglomèrent pour constituer le réseau ; la structure est dite colloïdale. Le mécanisme de cette catalyse basique est le suivant :

- Hydrolyse : En milieu basique, la substitution nucléophile par les OH^- génère des anions alcoolates qui sont des bases fortes capables de réagir avec de l'eau pour régénérer le catalyseur OH^- :



- Condensation : Le nucléophile OH^- réagit avec le groupe silanol formant l'espèce anionique intermédiaire qui réagit ensuite avec les groupes alcoxydes :



La catalyse basique favorise la réticulation car l'atome Si partiellement condensé est très électrophile en raison des effets électro-attracteurs des atomes d'oxygène environnants. La formation d'espèces condensées sous forme de suspension colloïdale de particules sphériques ou gel particulaire est favorisée [56]. Après le séchage, un réseau poreux sera obtenu [57].

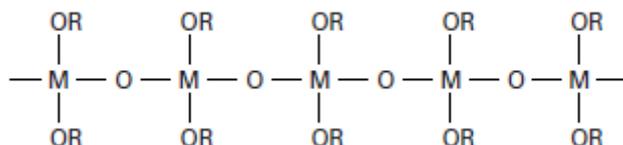
À des pH compris entre 2 et 7, la structure est intermédiaire avec une prédominance de la structure polymère pour des pH compris entre 2 et 4 et une prédominance de la structure colloïdale pour des pH compris entre 4 et 7 [58]. C'est dans ces conditions que nos hybrides seront élaborés.

Un autre paramètre très important dans la réaction sol-gel est le rapport molaire entre le réactif (H₂O) et le précurseur l'alcoxyde (M(OR)_n) défini par :

$$R_w = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]}$$

Ce rapport joue un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau [69, 70]. Selon la nature du précurseur, on observe trois principaux domaines :

- Quand $R_w < 1$, il est rare d'obtenir un réseau infini car aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste limitée puisque l'eau est en défaut.
- Quand $1 < R_w < n$, les chaînes de polymères se lient suivant le modèle linéaire simplifié ci-dessous qui conduit ainsi à un réseau relativement réticulé.



- Quand $R_w \geq n$: on assiste à la formation de polymères réticulés ou gel.

Cependant il est important de souligner qu'avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxyde OR devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape qui limite la réticulation du réseau. L'hydrolyse peut alors être totale lorsque R_w est au moins égal à 4.

I.2.3.4 Dépôt par spin-coating

Les méthodes de dépôt les plus utilisées sont sans conteste la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées ci-dessous.

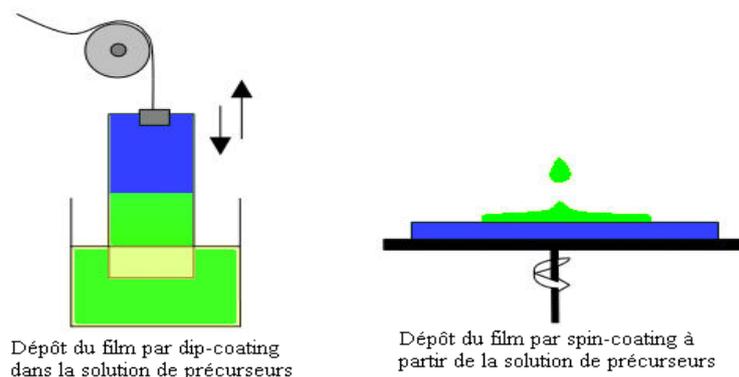


Figure 6 : Méthodes de dépôt (spin coating et dip coating)

Etant donné que la méthode de spin-coating a été choisie pour élaborer nos films hybrides minces, un rappel synthétique de ses différentes étapes est donc nécessaire. Bornside [71] divise la procédure de spin-coating en quatre étapes schématisées sur la figure 7 :

- La première étape consiste à déposer quelques gouttes de liquide sur le substrat puis à les étaler lentement en faisant tourner celui-ci à faible vitesse angulaire.
- Au cours de la deuxième étape d'accélération radiale, la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.
- Au cours de la troisième étape le substrat tourne à vitesse constante pendant une durée bien déterminée. Cette étape permet au film liquide de s'homogénéiser en épaisseur et à l'excès de liquide de s'évacuer du substrat par la force centrifuge.
- Dans la dernière étape de gélification, l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes).

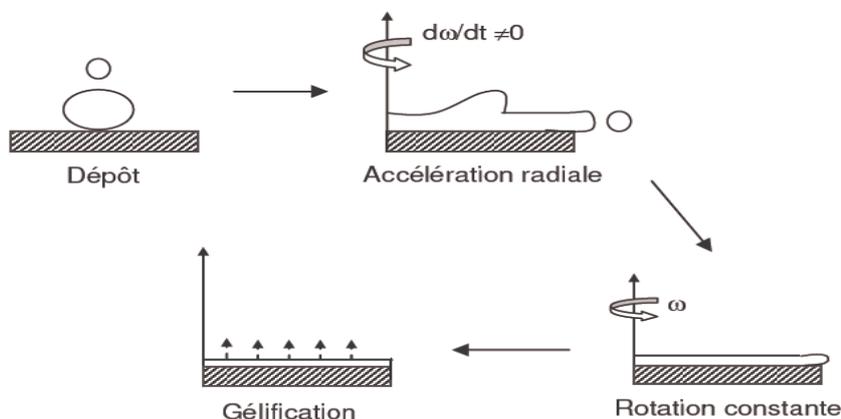


Figure 7: Étapes du processus de dépôt par spin-coating [45, 71].

L'épaisseur du dépôt qui varie entre plusieurs centaines de nanomètres et jusqu'à 10 micromètres est gouvernée par plusieurs paramètres et est donnée par l'expression suivante [59]:

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\omega^2 \rho h_0^2 t}{3\eta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

ω (s^{-1}) est la vitesse angulaire, η (Pa.s) est la viscosité de la solution, h_0 l'épaisseur initiale du film et t le temps de rotation.

La qualité du dépôt dépend des paramètres rhéologiques du liquide déposé, et on doit mentionner, qu'on devrait être dans le régime newtonien. Un autre paramètre important est le nombre de Reynolds de l'atmosphère environnante. Si la vitesse de rotation est dans une gamme, où les frottements de l'atmosphère donnent des nombres élevés de Reynolds (turbulences), des perturbations de l'uniformité du film peuvent être observées [59].

I.2.4 Propriétés des hybrides en couches minces

Dans ce paragraphe nous nous proposons de faire une synthèse des propriétés mécaniques et physico-chimiques des matériaux hybrides utilisés dans le domaine de l'emballage. L'objectif étant d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères utilisés couramment en emballage pour les rendre souples et en même temps tenaces. Les propriétés physico-chimiques étudiées en général sont la tenue mécanique, la stabilité thermique, la densité et la perméabilité du matériau.

I.2.4.1 Propriétés mécaniques

De nombreux travaux existent dans la littérature sur les propriétés mécaniques des matériaux hybrides. Ils concernent le plus souvent les matériaux sous forme de revêtements et la caractérisation s'arrête généralement à la mesure de la dureté et du module élastique.

Quelques études utilisant plus particulièrement la technique de nanoindentation et le scratch test (Le scratch test permet de caractériser de manière qualitative les couches minces et les revêtements) seront présentées. Les résultats obtenus sur différents systèmes sont donnés dans le tableau 3. Les matériaux hybrides à base d'époxy, notamment ceux issus du mélange entre le glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et la silice colloïdale ou des alcoxydes du silicium [73-75] sont souvent mentionnés. De faibles valeurs de dureté et de module élastique ont été obtenues en utilisant des tests de nanoindentation.

D'autres systèmes à base de méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS) ont aussi été étudiés [76,77] : la dureté et le module élastique sont comparables à ceux des polymères PMMA mais la ténacité est plus faible. Les auteurs ont utilisé le MAPTMS pour greffer la fonction méthacrylate sur la surface des particules de silice. Ces études mettent en évidence l'influence de la composition et donc de la structure sur les propriétés mécaniques des couches.

D'autres études réalisées sur des systèmes à base de particules de silice (SiO_2) dans une matrice de PMMA ont été rapportées par Mammeri [78, 79]. Ces études traitent de l'influence de l'interface hybride sur la réponse mécanique. Les propriétés mécaniques (module élastique et dureté) des nanocomposites dépendent non seulement de la composition des couches mais aussi de la nature et de l'état de l'interface de l'hybride.

Malzbender a étudié, par nanoindentation et scratch-test [80, 81], les propriétés mécaniques de couches d'hybrides, élaborées par condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) et du méthyltriméthoxysilane (MTMS) en présence de particules de silice (jusqu'à 70% en volume), et déposées sur substrat de verre. Un comportement fragile des couches a été mis en évidence en déterminant le module élastique, la dureté, les ténacités de la couche et de l'interface, ainsi que les contraintes résiduelles.

Matériaux hybride	Technique de caractérisation	Principaux résultats
GPTMS et silice colloïdale	Nano indentation Scratch-test Flexion 3 points	Effet de la fraction de particules de silice sur les valeurs du module élastique $3 < E < 5,3 \text{ GPa}$; $2,5 < E < 10 \text{ GPa}$
GPTMS et Si alcoxydes	Nano indentation	Influence de l'ajout de TEOS sur le comportement mécanique $8 < E < 15 \text{ GPa}$; $500 < H < 1600 \text{ MPa}$; $41 < \sigma_{\text{res}} < 110 \text{ MPa}$
Méthacrylate / silice colloïdale / MAPTMS	Nano indentation	Influence du pourcentage en silice sur les valeurs du module et de la dureté Pas de fissuration pour une teneur en SiO ₂ inférieur à 10% $1,8 < E < 5,4 \text{ GPa}$; $H < 490 \text{ MPa}$
MTMS / silice colloïdale / TEOS / MAPTMS / Méthacrylate / Zr(Opr) ₄	Nano indentation	Détermination de E, H, ténacité de la couche et de l'interface et les contraintes résiduelles $E \approx 15 \text{ GPa}$; $H \approx 0,37 \text{ GPa}$; $K_{\text{IC}} \approx 0,21 \text{ MPa m}_{1/2}$; $\sigma_{\text{res}} \approx -40 \text{ MPa}$
PMMA / MPTES / TEOS ou silice colloïdale	Nano indentation	Influence de la composition et de la classe de l'hybride $4 < E < 17 \text{ GPa}$; $250 < H < 1500 \text{ MPa}$
Acrylique (Butacrylate, méthacrylique / Ti(OBu) ₄	Micro dureté	$30 < H < 135 \text{ MPa}$
MTMS / silice colloïdale / TEOS	Nano indentation Scratch-test	-Effet de la fraction des particules de silice dans le matériau -Effet du substrat sur les valeurs du module et de la dureté Détermination de la ténacité de la couche et de l'interface et des contraintes résiduelles $15 < E < 25 \text{ GPa}$; $1 < H < 2 \text{ GPa}$ $K_{\text{IC}} \approx 0,5 \text{ MPa m}_{1/2}$; $120 < \sigma_{\text{res}} < 160 \text{ MPa}$
MTMS et / ou Tetraméthyle tetra (trimétoxy-silyléthyle) cyclotetrasiloxane	Nano indentation Micro dureté	L'effet du substrat sur les valeurs du module et de la dureté $E = 12 \text{ GPa}$; $H = 7 \text{ GPa}$

Tableau 3 : Travaux traitant les propriétés mécaniques des matériaux hybrides sous forme de couches minces d'après [72]

I.2.4.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des matériaux conditionnent les performances des produits finis associés. L'amélioration de ces performances est une préoccupation majeure de la communauté scientifique du domaine des matériaux en général et de celle travaillant sur les matériaux hybrides en particulier. Les deux propriétés qui ont fait l'objet de notre étude sont principalement la stabilité thermique et la perméabilité. Ainsi pour les besoins de cette étude, une synthèse des travaux antérieurs trouvés dans la littérature s'avère nécessaire.

- **Perméabilité**

Au cours des deux dernières décennies, la plupart des recherches ont été consacrées à des analyses physico-chimiques des dépôts hybrides barrière et en particulier la caractérisation de leur perméabilité apparente à l'oxygène et à la vapeur d'eau de ces dépôts suivant le processus d'élaboration mis en œuvre [82]

Les matériaux barrière ont en général pour but la protection des emballages de la dégradation, en particulier celle qui résulte de l'oxydation. Ces matériaux peuvent être métalliques, sous forme d'oxydes ou encore hybrides. Les revêtements oxydes ou hybrides minces sur des substrats thermoplastiques constituent une alternative aux polymères métallisés pour protéger les produits pharmaceutiques [83, 84] et les produits alimentaires [85-90] de l'oxygène de l'air [91]. Ces systèmes ont prouvé également leur efficacité en tant que barrière contre l'humidité. L'étude menée notamment par Chatham [91] a montré qu'un revêtement d'oxyde SiO_x d'épaisseur de l'ordre de 10 à 100 nm permet une diminution de la perméabilité à l'oxygène du film polymère par deux ordres de grandeur.

Dans l'emballage alimentaire, les normes exigent un taux de transmission d'oxygène (OTR) du film d'emballage de l'ordre de $1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar})$ [91, 92] dans les conditions normales (0°C 23°C et 1 atmosphère). Pour un film de 100 μm d'épaisseur, ce taux correspond à une perméabilité de l'ordre de $10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. Les polymères sont perméables par rapport à la diffusion de petites molécules, y compris l'oxygène [93]. Dans le cas du polyéthylène de basse densité (PEBD), la perméabilité à l'oxygène est très élevée et vaut approximativement $2500 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. En revanche, d'autres polymères barrière tels que le poly (acrylonitrile) (PAN), le poly (chlorure de vinylidène) (PVDC), et poly(éthylène-alcool vinylique) (EVOH), présentent une perméabilité beaucoup plus faible que celle du PEBD, soit $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ [85, 93, 94].

Pour améliorer les performances barrière, une multitude de systèmes a vu le jour ces dernières années. Des films multicouches basés sur le polyéthylène linéaire de basse densité

greffés d'anhydride maléique (LLDPE-g-GMA), co-extrudés avec du polyamide (PA) ont été élaborés [95]. Des mélanges tels que des mélanges ternaires composés de poly (alcool vinylique)/polyamide 6/poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle) (PVOH/PA6/PEEA) [96] possèdent une morphologie laminaire [97, 98].

En outre, de nouveaux polymères composites tels que des thermoplastiques semi-cristallins chargés de talc avec des perméabilités faibles à l'oxygène sont actuellement en cours de développement [99]. Dans le domaine des revêtements, une étude [100] a montré que la perméabilité à la vapeur d'eau des revêtements hybrides nanocomposites a nettement diminué par rapport aux revêtements non hybrides. Une diminution de la perméabilité de la vapeur d'eau par un facteur de 15 a été mesurée. D'autres systèmes à base de poly(chlorure de vinylidène co-acrylonitrile) (P(VDC-co-AN)) et de TEOS déposés sur le PET ont été étudiés par Hwang et al. [101]. Leur perméabilité à l'oxygène est de $9,26.10^{-10}$ ml.mm.m⁻² s⁻¹ GPa⁻¹ et donc d'un ordre de grandeur inférieure à celle du PET seul ($4,93.10^{-9}$ ml.mm.m⁻² s⁻¹ GPa⁻¹). La perméabilité à la vapeur d'eau de ces systèmes subit une diminution relative d'environ 15,3%. En effet, la perméabilité passe de $1,50.10^{-5}$ dans le cas du PET seul à $1,27.10^{-5}$ g.mm.m⁻².s⁻¹ dans le cas du système hybride/PET grâce aux propriétés barrière supérieures du copolymère PVDC.

- **Stabilité thermique**

La stabilité thermique est essentiellement conditionnée par la synergie entre la partie organique et la partie inorganique. En effet toute séparation des deux parties peut entraîner une dégradation au cours de l'utilisation du matériau hybride en tant que produit final [102]. De nombreuses études dans la littérature portant notamment sur la stabilité thermique du matériau hybride à base de silice, ont été conduites en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) [102-108]. Selon les travaux de Brambilla et al. [109] sur un système d'Octadécyltriméthoxysilane (ODS) et de TEOS, la température maximale de perte de masse associée à la partie organique issue de l'ODS est fonction de la composition du mélange et se situe entre 350 et 550°C. Cette température est suffisamment élevée et supérieure à celles généralement employées dans le traitement des polymères. Ces matériaux sont par conséquent stables au moins jusqu'à 250°C.

D'autres études ont été menées par Chiang et al. [110] sur un système composé de 3-Isocyanatopropyltriéthoxysilane (IPTS), de 2-(Diphénylphosphino)éthyltriéthoxysilane (DPPETES) et de résine époxy (diglycidyl éther du bisphénol A). L'amélioration de la stabilité thermique de l'hybride élaboré provient de l'incorporation « synergique » du silicium, du phosphore et de l'azote dans les résines époxy [111]. La température de

décomposition des hybrides obtenus est plus élevée que celle de l'époxy pur. La stabilité thermique de ces hybrides augmente avec la teneur des composants inorganiques.

Opuroglu et al. [112] ont montré que le matériau hybride à base de (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane, diméthyltriméthoxysilane et diphenyldiméthoxysilane (DPDMS) a une stabilité thermique suffisamment élevée. La stabilité thermique est assurée jusqu'à une température de 280 °C sous air et la perte de masse a été estimée à environ 10%. Cette température est compatible avec les températures maximales atteintes par ces matériaux quand ils sont mis en œuvre dans le domaine de l'optoélectronique.

I.2.5 Applications

Aujourd'hui, en termes d'applications, certains matériaux hybrides organo-minéraux sont au niveau du développement de prototypes, d'autres sont déjà commercialisés. Néanmoins, leur nombre ne cesse de croître et quelques exemples parmi les nombreuses utilisations seront alors cités ici. Dans le domaine de l'automobile, des nanocomposites hybrides (de types silicates par exemple [113]) sont incorporés dans les pneus verts (résistance au roulement réduite), dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées, ce qui permet d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation [114].

Le procédé sol-gel est considéré par de grands industriels comme EADS ou Boeing comme une réponse possible à leurs besoins de traitement anti-corrosion pour les métaux [115]. En effet un revêtement anti-corrosion d'un film hybride a été élaboré par Van-Nhan Nguyen et al. à base de polymère acrylique et le butoxyde de titane [116].

De même la société PROTAVIC leader dans la technologie sol-gel depuis quelques années, a mis au point des couches hybrides pour la protection d'ustensiles de cuisine en verre contre l'attaque des solutions alcalines présentes dans les détergents. Plus largement, les matériaux hybrides organiques-inorganiques déposés en couches de quelques microns sur des substrats de nature variée (organiques, métalliques,...) sont utilisés comme traitements anticorrosion, anti-rayures, antireflets ou anti-salissures pour les domaines de la lunetterie et de l'automobile [117-119]. En effet, dans le domaine de la lunetterie, des produits des matériaux hybrides sont développés chez Essilor. Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines du textile, de la construction et de l'isolation thermique et phonique. Ils envahissent progressivement les domaines de la micro-optique, de la micro-électronique et de la photonique. Les composants de circuits imprimés, microlentilles, guides d'onde, cristaux photoniques, miroir pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation [114].

D'autres hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous forme de composants pour batteries flexibles, cellules photovoltaïques hybrides, membranes pour piles à combustibles. Les sciences environnementales ont déjà été impactées par les matériaux hybrides au travers des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs, la catalyse et biocatalyse, les membranes sélectives et multifonctionnelles. Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés sous la forme d'implants et de ciments dentaires, de prothèses, pour les soins et la protection du cheveu et de la peau. Par ailleurs, la plupart des matériaux hybrides sont non-toxiques et peuvent servir de particules d'encapsulation pour le transport de composés médicamenteux dans un organisme vivant [120]. Ces derniers offrent notamment de belles perspectives pour des applications médicales. Des brevets ont aussi été déposés dans d'autres domaines comme les cosmétiques ou l'imagerie médicale [121, 122]. Ainsi, il semblerait que ces nouveaux matériaux puissent fournir autant d'applications que l'imagination humaine puisse en concevoir.

I.3 Conclusion

En guise de feuille de route de la problématique des matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel, ce premier chapitre a consisté à énoncer des généralités sur la chimie du matériau, les méthodes de son élaboration, ses propriétés ainsi que les applications qui en découlent. Les réactions chimiques mises en jeu impliquent deux mécanismes, l'hydrolyse et la condensation. Ces réactions dépendent de plusieurs paramètres (nature du précurseur, sa concentration, pH, etc.). Dans un souci de choix du meilleur procédé pour élaborer le film hybride une comparaison des méthodes d'élaboration a été effectuée. Bien que les études portant sur les propriétés du matériau, quand il est utilisé dans le domaine de l'emballage, ne soient pas nombreuses dans la littérature, nous avons tenu à résumer les rares résultats trouvés.

Il est important de souligner que l'application des couches minces hybrides dans le domaine de l'emballage a pour but majeur de produire un revêtement étanche aux gaz, stable thermiquement et capable de résister à des déformations importantes sans perdre ses propriétés barrière. Ainsi, notre contribution consistera à élaborer un matériau capable de répondre à ces exigences. Plusieurs combinaisons de précurseurs seront réalisées et les hybrides résultants seront caractérisés en mettant en œuvre un grand panel de techniques.

Références

- [1] B. Wang et G.L.Wilkes.J.M.S. –Pure Appl. Chem 31 (1994) 249.
- [2] H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhart et G. Wagner, A.C.S. 30 (1994) 347.
- [3] LIVAGE (J.), HENRY (M.) et SANCHEZ (C.). – Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progress in solid state chemistry, 18, p. 259-342 (1988).
- [4] C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem. 18 (1994) 1007.
- [5] Babonneau F., hybrid siloxane-oxyde materials via sol-gel processing: structural characterization, Polyhedron, Vol.13 (8), p. 1123-1130, 1994.
- [6] C. Sanchez, G. J. d. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, Chem. Mater. 13 (2001) 3061.
- [7] S. Frings, H.A. Meinema, C.F. Van Nostrum et R. Vander-Linde, Prog. Org. Coat. 33 (1998) 126.
- [8] J. Malzbender, G. de With et J.M.J. den Toonder, Thin Solid Films 372 (2000) 134.
- [9] P. Etienne, J. Phalippou et R. Sempere, Journal of Materials Science 33 (1998) 3999.
- [10] H. Bach, D. Krause, Thin Films on Glass, Springer, Berlin (1997).
- [11] G.L. Smay, Glass Technol. 26 (1985) 46.
- [12] W.U. Huynh, J.J. Dittmer et A.P. Alivisatos, Science 295 (2002) 2425.
- [13] T.W. Lee, O. Park, J. Yoon et J.J. Kim, Advances Materials 3 (2001) 211.
- [14] L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri and C. Sanchez, *Monatshefte für Chemie* 137 (2006), p. 501.
- [15] C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chemistry of Materials* 20 (2008), p. 682.
- [16] Okada A, Usuki A. The chemistry of polymer–clay hybrids. Mater Sci Engng 1995;C3:109–15.
- [17] Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. Appl Clay Sci 1999;15:31–49.
- [18] Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr. R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Flammability properties of polymer-layered silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. Chem Mater 2000 ;12 : 1866–73.
- [19] Porter D, Metcalfe E, Thomas MJK. Nanocomposite fire retardants—a review. Fire Mater 2000;24:45–52.

- [20] Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Engng* 2000;279:1–9.
- [21] Armes SP. Electrically conducting polymer colloids. *Polym News* 1995;20:233–7.
- [22] Godovski DY. Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites. *Adv Polym Sci* 1995;119:79–122.
- [23] B. Wang et G. L. Wilkes. *J. M. S. –Pure Appl. Chem* 31 (1994) 249.
- [24] H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhart et G. Wagner, *A.C.S.* 30 (1994) 347.
- [25] E. P. Plueddemann in *Silane Coupling Agents*, Plenum Press New York (1982).
- [26] J. Comyn, *Polymer Permeability*, J. Comyn Ed., Elsevier Applied Science, New York, 1988.
- [27] I. F. Gavitt, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 36th Annu. Tech. Conf.*, 445 (1993).
- [28] W. Prins, and J. J. Hermans, *J. Phys.Chem.* 63, 716 (1959).
- [29] R. M. Marsh, *Pap. Film Foil Converter*, February, 37 (1994).
- [30] Wagner, J., *Food Eng. Intl.*, December 11, 1989.
- [31] Rooney, M.L, *Active Food Packaging*, Ed. *Blackie Academic and Professional*, Glasgow, UK, 1995.
- [32] Smith, J.P., Ramaswanay, H.S. et Simpson, B.K., 1990, *Trends in Food Science & Technology*, 1990, 1, 111-118.
- [33] Mannheim C.H., Miltz, J., Passy, N., *Food and Packaging Interactions*, J. Hotchkiss Ed., *American Chemical Society*, 1989, 68-82.
- [34] Guilbert S., Gontard N., Gorris L.G.M., Prolongation of the shelf-life perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 1996, 29, 10–17.
- [35] Thèse Ziad DAMAJ, Reims 2008.
- [36] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988), p. 259.
- [37] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, (1985).
- [38] Jérôme Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1998.
- [39] J. Livage « De l’art du feu à la chimie douce », Academie des Sciences, 2002, http://www.academiesciences.fr/conferences/seances_solennelles/pdf/discours_Livage_17_06_02.pdf
- [40] P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* , 6 (4), pp.511-525, 1996
- [41] C. Sanchez *J. Mater. Chem*, 15, pp. 3557-3558, 2005
- [42] SANCHEZ (C.) et RIBOT (F.). – *New. J. Chem.* 18, p. 1007 (1994).

- [43] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Mater. Sci. Eng. R* **37** (4-6) (2002), p 129-281.
- [44] L. Demuyne, J.C. Arnault, R. Polini and F. Le Normand, « CVD diamond nucleation and growth on scratched and virgin Si (100) surfaces investigated by in-situ electron spectroscopy ». *Surf. Sci.* **377-379** (1997), p 871-875.
- [45] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoît, R. Erre, V. Serin and J. Sevely, « Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys ». *Thin Solid Films* **270** (1995), p 177-183.
- [46] K.W. Gilkes, S. Praver, K.W. Nugent, J. Robertson, H.S. Sands, Y. Lifshitz and X. Shi, « Direct quantitative detection of the sp^3 bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy ». *J. Appl. Phys.* **87** (10) (2000), p 7283-7289.
- [47] Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Nakamura, K.M. Geib and C.W. Wilmsen, « The C *KLL* first-derivative x-ray photoelectron spectroscopy spectra as a fingerprint of the carbon state and the characterization of diamondlike carbon films ». *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (5) (1987), p 2809-2813
- [48] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, « Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation ». *Appl. Phys. A* **71** (2000), p 433-439.
- [49] Q. Wei, J. Sankar and J. Narayan, « Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation », *Surf. Coat. Technol.* **146-147** (2001), p 250-257.
- [50] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. « Pulsed laser deposition of thin films ». John Wiley & Sons, Inc., 1994. 613 pages. ISBN 0-471-59218-8.
- [51] A. Richardt et A.-M. Durand. « Les interactions ions énergétiques-solides ». PARIS : IN FINE, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.
- [52] C. Brinker and G. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press Boston, 1990.
- [53] C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- [54] Hench, L.L.; J.K. West (1990). "The Sol-Gel Process". *Chemical Reviews* **90**: 33.
- [55] Bourget, L., Corriu, R.J.P., Leclercq, D., Mutin, P.H., Vioux A. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, **242**, 81 and references therein.
- [56] Thèse Niki BACCILE : Contribution à l'état des interactions tensioactif silice au sein de poudres mésostructurées, 18 septembre 2006, Univ. Pierre et Marie Curie.

- [57] Ponton A., Warlus S., Griesmar P., 2002, Rheological study of the sol gel transition in silica alkoxides, *J Colloidal Interface Science*, 249, 209.
- [58] Phalippou J, Kocon L, 2004, Élaboration des gels et des aérogels, J2230, techniques de l'ingénieur.
- [59] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung und H. Schmidt, SPIE 2288 „Sol-Gel Optics III“, Editor: J. D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/ Washington, 1994, 130 – 139.
- [60] C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- [61] F. D. Osterholz and E. R. Pohl; *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review*, in *Silanes and Other Coupling Agents* (1992) K. L. Mittal, Utrecht, 119-141.
- [62] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie; *Sol-Gel processing of silica II. The role of the catalyst*, *J. Non-Cryst. Sol.* (1986) 87; 185-198.
- [63] C. J. Brinker; *Hydrolysis and condensation of silicates : Effects on structure*, *J. Non-Cryst. Solids* (1988) 100; 31-50.
- [64] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; *Hydrolysis of ethyl silicate*, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) 72; 5705-5712.
- [65] BRINKER (C.J.). – *Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure*. *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p. 31-51 (1988).
- [66]. D.W. Schaefer and K.D. Keefer. *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), p. 1383.
- [67] R.K. Iler, in: *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [68] C.J. Brinker, G.W. Scherer, in: *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1989.
- [69] SANCHEZ (C.), LIVAGE (J.), HENRY (M.) et BABONNEAU (F.). – *Chemical modification of alkoxide precursors*. *J. Non-Cryst. Solids*, 100, p. 65-76 (1988).
- [70] F. D. Osterholtz et E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Techno.* 6 (1992) 127.
- [71] D.E. Bornside, C.W. Macoscko, and L.E. Scriven, *J. Imaging. Tech.* 13 (1987) 122
- [72] Thèse Fayna MAMMERI. *Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel*. 15 Décembre 2006, Univ. Pierre et Marie Curie.
- [73] P. Etienne, J. Phalippou et R. Sempere, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 3999.
- [74] J. Douce, J. P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro et A. Jimenez, *Thin Solid Films* 466 (2004) 122.
- [75] M. A. Robertson, R. A. Rudkin, D. Parsonage et A. Atkinson, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 26 (2003) 291.

- [76] V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. Loos et G. de With, *Polymer* 23 (2002) 6169.
- [77] S. Etienne-Calas, A. Duri et P. Etienne, *J. Non- Cryst Solids* 344 (2004) 60.
- [78] F. Mammeri, L. Rozes, E. Le Bourhis et C. Sanchez, *J. Eur.Ceram. Soc.* (2005).
- [79] C. Sanchez et M. In, *J. Non Cryst. Solids* 147 (1992) 1.
- [80] S. Frings, H.A. Meinema, C.F. Van Nostrum et R. Vander-Linde, *Prog. Org. Coat.* 33 (1998) 126.
- [81] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende et G. de With, *Mat. Sci. and Eng.* R36 (2002) 47.
- [82] *Introduction to Barrier Polymer Performance*, No. 190-333-1084, The Dow Chemical Co, Midland, MI (1984).
- [83] Mayers CL, Jenke DR. Stabilization of oxygen-sensitive formulations via a secondary oxygen scavenger. *Pharm Res* 1993;10:445.
- [84] Walther M, Heming M, Spallek M. Multilayer barrier coating system produced by plasma-impulse chemical vapor deposition (PICVD). *Surf Coat Technol* 1996;80:200.
- [85] Ryder LB. Oxygen-barrier containers: their design and cost. *Plast Eng* 1994; May: 41.
- [86] Stratton PF, Moore C. Sputtered PET bottles for high barrier. *Proc. Int. Packaging Conf*, Bristol, 1986.
- [87] Krug TG. Transparent barriers for food packaging. *Proc. 33th Soc. Vacuum coaters annual conf.*, SVC, 163, 1990.
- [88] Felts JT. Plasma deposited transparent high gas barriers. *Proc. 3rd Int. Conf. Vacuum Web Coating*. San Antonio: TX; 1989.
- [89] Finson E, Felts J. Transparent SiO₂ barrier coatings—conversion and production status. *Tappi J* 1995;78:161.
- [90] Sesarco P, Loebig G, Ludwig R, Kukla R, Hoffmann G, Steiniger G. Transparent barrier coatings by electron beam evaporation—an update. *Proc. 41st Society of Vacuum Coaters Annual Conference*, Boston, April. 18–23, 424, 1998.
- [91] Chatham H. Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. *Surf Coat Technol* 1996;78:1.
- [92] Moosheimer U, Bichler C. Plasma pretreatment of polymer-films as a key issue for high barrier food packagings. *Surf Coat Technol* 1999;119:812.
- [93] Miller KS, Krochta JM. Oxygen and aroma barrier properties of edible films—a review. *Trends Food Sci Technol* 1997;8:228.

- [94] Pauly S. In: Brandrup J, Immergut EH, editors. Polymer handbook 4th ed. New York: Wiley, 1999.
- [95] Sanchez-Valdes S, Orona-Villarreal F, Lopez-Quintanilla M, Yanez-Flores I, RamosdeValle L F, Guerrero-Salazar C. Performance of multilayer films using maleated linear low-density polyethylene blends. *Polym Eng Sci* 1998;38:150.
- [96] Koulouri EG, Kallitsis JK. Miscibility behavior of poly(vinyl-alcohol) nylon-6 blends and their reactive blending with poly(ethylene-co-ethyl-acrylate). *Polymer* 1998; 2373:39.
- [97] Lee SY, Kim SC. Laminar morphology development and oxygen permeability of LDPE/EVOH blends. *Polym Eng Sci* 1997;37:463.
- [98] Lee SY, Kim SC. Laminar morphology development using hybrid EVOH-nylon blends. *J Appl Polym Sci* 1998;67:2001.
- [99] Sekelik DJ, Stepanov EV, Nazarenko S, Schiraldi HDA, Baer E. Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci B Polym Phys* 1999;37:847.
- [100] Fischer, H. 2003. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C* 23: 763–772
- [101] Taeseon Hwang, Lyongsun Pu, Seong Woo Kim, Yong-Soo Oh, Jae-Do Nam, Synthesis and barrier properties of poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)/SiO₂ hybrid composites by sol-gel process. *Journal of Membrane Science* Volume 345, Issues 1-2, 1 December 2009, Pages 90-96.
- [102] Y.S. Lipatov, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1721–1801.
- [103] J. Sun, E.K. Akdogan, L.C. Klein, A. Safari, *J. Non-Crystal. Solids* 353 (2007) 2807–2812.
- [104] Y.-L. Liu, W.-L. Wei, K.-Y. Hsu, W.-H. Ho, *Thermochim. Acta* 412 (2004) 139–147.
- [105] K.-H. Lubert, N. Bari´e, M. Rapp, *Sens. Actuators B* 123 (2007) 218–226.
- [106] S.D. Bhagat, C.-S. Oh, Y.-H. Kim, Y.-S. Ahm, J.-G. Yeo, *Micropor. Mesopor. Mater.* 100 (2007) 350–355.
- [107] Y.T. Wang, T.C. Chang, Y.S. Hong, H.B. Chen, *Thermochim. Acta* 397 (2003) 219–226.
- [108] F. Wang, J. Liu, Z. Luo, Q. Zhang, P. Wang, X. Liang, C. Li, J. Chen, *J. Non-Crystal. Solids* 353 (2007) 321–326.
- [109] Rodrigo Brambilla, João H.Z. dos Santos, M´arcia S.L. Miranda, Ray L. Frost. *Thermochimica Acta* Volume 469, Issues 1-2, 5 March 2008, Pages 91-97.

- [110] C. L. Chiang, R.C. Chang, Y. C. Chiu, *Thermochimica Acta* Volume 453, Issue 2, 1 February 2007, Pages 97-104
- [111] Y.L. Liu, C.I. Chou, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 515.
- [112] Mehmet C. opuroglu, Shane O'Brien, Gabriel M. Crean. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3185-3190
- [113] Gacitua et coll., *Maderas. Ciencia y tecnología* 7(3): 159-178, 2005
- [114] Mori, Tomohiko; Suzuki, Motofumi; Tokito, Shizuo; Taga, Yasunori, *Organic Light-Emitting Materials and Devices III*, Proc. SPIE Vol. 3797, p. 367-374.
- [115] E. Campazzi, communication EADS « Revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des alliages aéronautiques légers » Tours 16 janvier 2006
- [116] V. Nguyen, F. X. Perrin* and J. L. Vernet, *Materials and Corrosion* 2004, 55, No.9
- [117] B. Sahut, P. Roy, « Protavic SGFP : des sol-gels pour couches minces photochrome rapides », revue verre, vol 6 n°5 octobre 2000
- [118] Audebert (P.), Roux (S.), Pagetti (J.) et Roche (M.). – *J. Mater. Chem.* 11, p. 3360 (2001).
- [119] Voevodin (N.N.), Grebush (N.T.), Soto (W.S.), Arnold (F.E.) et Donely (M.S.). – *Surface and Coatings Tech.* 140, p. 24 (2001).
- [120] Langer, R., *Control J. Release* 1999, 62, 7–11; (b) Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T. J., *Biomed. Mater. Res.* 1990, 24, 721–734.
- [121] Organic/inorganic hybrid nanoparticules made from iron carboxylates,
- [122] <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Hybrid-nanoparticulates-made-from-iron/WO2009077670.html>

Chapitre II : Techniques de caractérisation

II.1 Techniques de caractérisation structurale

Dans ce chapitre, nous décrirons les techniques d'observation (MEB) et de caractérisation (microanalyse X, FTIR, ATR, ATG, XPS, Nanoindentation) mises en œuvre au cours de ce travail ainsi que les instruments associés. Il ne s'agit pas, ici, de décrire dans le détail chaque technique mais d'en donner les grandes lignes ayant servi à l'obtention et l'interprétation des résultats. Les techniques énumérées ont permis d'analyser la morphologie, les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des matériaux hybrides en couches minces.

II.1.1 Microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X

L'observation d'un matériau à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), consiste à balayer sa surface avec un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération (ou énergie primaire) de quelques kV. Le matériau cible ainsi bombardé émet, entre autres signaux, des électrons secondaires dont l'énergie est inférieure à 50 eV (i.e. limite conventionnelle) et des électrons rétrodiffusés d'énergie comprise entre 50 eV et l'énergie primaire. Notre laboratoire est doté d'un MEB de type JEOL JSM-6460LA équipé de plusieurs détecteurs, un détecteur de type Torneley pour collecter les électrons secondaires et d'un détecteur à quatre cadrans pour collecter les électrons rétrodiffusés. Pour la détection et l'analyse des rayons X émis par l'échantillon, ce microscope dispose également d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de type SiLi capable de détecter des éléments dont le numéro atomique est $Z > 4$ avec une résolution énergétique de l'ordre de 138 eV.

L'imagerie basée sur les électrons secondaires donne le contraste topographique de l'échantillon (morphologie) alors que celle basée sur les électrons rétrodiffusés fournit le contraste chimique (composition) de l'échantillon. Dans ce travail, seules des images en mode secondaire ont été utilisées. Ces images permettent non seulement d'étudier la morphologie de surface de l'échantillon mais également d'évaluer sa rugosité et de détecter la présence éventuelle de défauts et de macropores. D'autre part en observant des coupes de dépôts il est possible de visualiser l'interface, entre le dépôt et le substrat, et d'estimer l'épaisseur du dépôt.

Le système EDS permet aussi bien une analyse qualitative que quantitative. La première étape consiste souvent à identifier les éléments chimiques composant l'échantillon et la seconde à déterminer leur composition chimique. Pour s'assurer de l'homogénéité en composition de

l'échantillon, il est possible d'acquérir des cartographies caractéristiques (images en mode rayons X caractéristiques) des différents éléments qu'il contient.

Les échantillons étudiés, étant non conducteurs électriques, sont susceptibles de piéger les électrons au cours de leur irradiation et par conséquent accumulent une charge électrique qui peut perturber l'observation et l'analyse (effets de charge). Pour remédier à ce problème, les échantillons sont préalablement métallisés par pulvérisation cathodique ou par évaporation d'une cible métallique (i.e. Ag, Au etc.).

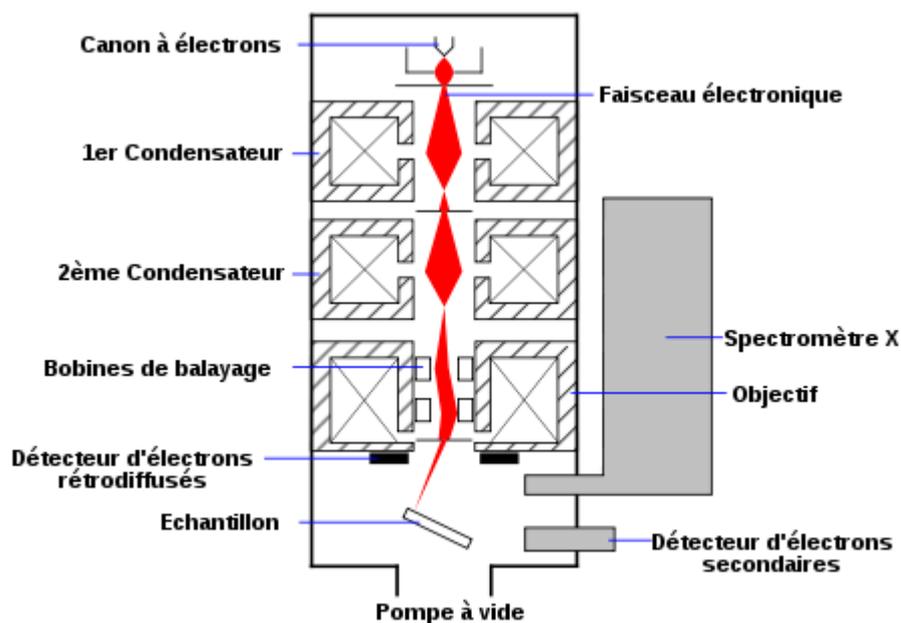


Figure 8 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie)

II.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ITRF)

Introduction

Le principe de base de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Le but de

cette spectroscopie est d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette technique non destructive est simple à mettre en oeuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Les montages expérimentaux associés sont nombreux pour permettre la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon et ce, quel que soit leur état physique ou de surface. On distingue :

- **Le montage en transmission** pour les couches déposées sur un substrat transparent à l'infrarouge et pour des films polymères minces (i.e. épaisseur faible $<10\mu\text{m}$). Ce montage peut également analyser des gels dispersés dans une pastille de KBr. Dans ce montage, l'absorption du rayonnement incident est responsable de la diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre principalement composé d'un interféromètre de Michelson et d'un détecteur du rayonnement infra-rouge (IR) (i.e. pyroélectrique). L'interféromètre de Michelson est constitué d'une séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. La figure 9 décrit le schéma de principe d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier.

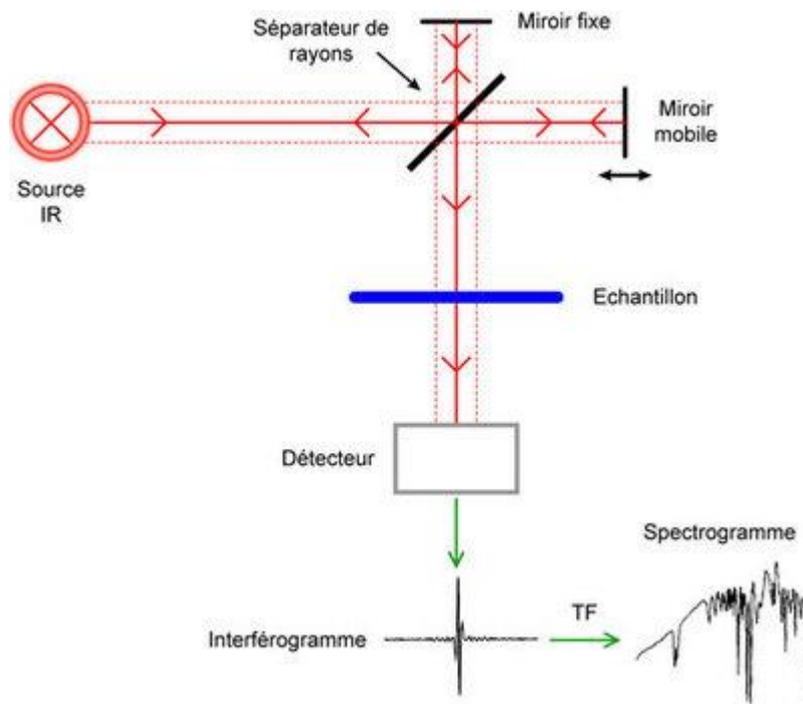


Figure 9 : Schéma de principe du spectromètre infrarouge.

La source IR génère un faisceau infrarouge qui se dirige vers l'interféromètre de Michelson. Ce dernier permet la modulation de chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Quand le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, la moitié réfléchie arrive sur le miroir fixe, l'autre moitié qui passe à travers la séparatrice est dirigée sur le miroir mobile. Des interférences destructives ou constructives, entre les deux faisceaux, apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé en provenance des deux miroirs est absorbé par l'échantillon ensuite détecté pour être transformé en signal électrique. Ce signal apparaît comme un interférogramme (signature de l'intensité en fonction de la position du miroir : interférogramme dans le domaine temporel) converti ensuite en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Le spectre fournit essentiellement deux types d'information :

- **Informations qualitative et quantitative**

Il s'agit d'identifier des groupes chimiques présents dans le matériau analysé car les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon, sont caractéristiques de ces groupes.

Il existe des tables de données qui permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau 4 donne quelques exemples de bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Notons toutefois, qu'un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi dans le cas du silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice, la liaison Si – O donne trois pics d'absorption dues aux : vibrations de valence ou stretching ν (1080 cm^{-1}), vibration de déformation ou bending δ (805 cm^{-1}), vibration de balancement ou rocking (450 cm^{-1}).

L'identification des groupes chimiques est basée sur la déconvolution des spectres obtenus en utilisant des logiciels spécialisés (i.e. Fityk [1]). Ce logiciel permet de décomposer les raies du spectre en différentes fonctions connues (gaussienne, exponentielle, etc.) afin d'en obtenir un modèle mathématique.

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane saturé	CH _x stretching	2950-2850
	CH _x déformation	1500-1400
Alcane insaturé	CH _x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	1 ^{aire} < 2 ^{aire} < 3 ^{aire} < Phénol
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O stretching	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH déformation	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ stretching antisymétrique	1615-1650
	COO ⁻ stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH stretching	3400-3300 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom)
	C-N stretching	1350-1250 (1 ^{aire} > 2 ^{aire} > Arom)
Amide	NH stretching	3350-3070 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1 ^{aire} > 2 ^{aire})
	C-N stretching	1180-1040 (1 ^{aire} < 2 ^{aire})
Nitrile	C=N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S stretching	740-690
Halogénure	SO ₂	1380-1300
	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Tableau 4 : Fréquences de vibration de quelques fonctions rencontrées dans les composés organiques [2-5]

L'intensité des bandes d'absorption dépend essentiellement de l'ampleur du changement du moment dipolaire de la molécule associée à la vibration. Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule donnent lieu à une adsorption dans l'infrarouge. Il s'agit de déterminer la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption grâce à la relation qui existe entre l'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, et cette concentration. L'intensité est déterminée en mesurant l'aire du pic d'absorption. Pour pouvoir procéder à l'analyse quantitative des bandes d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la représentation des spectres en absorbance. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est définie par la relation:

$$A = \text{Ln}_{10} (I_0/I) = \epsilon.c.l \quad (1)$$

I_0 et I étant respectivement, les intensités du faisceau incident et transmis.

A est proportionnelle au coefficient d'adsorption ϵ , à la concentration c du groupe chimique et au chemin optique l .

En pratique, toutefois, la loi de Beer-Lambert est, le plus souvent sujette à des écarts pour plusieurs raisons : la condition de monochromaticité, la lumière diffuse (parasite) dans le monochromateur, la planéité et le parallélisme des fenêtres, etc.

La limite de détection de la spectrométrie infrarouge est difficile à définir car l'absorbance variant énormément d'une vibration à l'autre. Certaines molécules peuvent être détectées à des concentrations de quelques dizaines de p.p.m. (partie par million) alors que d'autres ne sont pas décelables à moins de quelques pour-cent.

- **Le montage de réflexion totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflexion)**

Ce montage est propre à l'étude des couches déposées sur un substrat non-transparent à l'infrarouge et pour les films polymères. Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée (en anglais : Attenuated Total Reflection - ATR) et la réflexion diffuse. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels. Pour les besoins de cette étude nous allons nous contenter de rappeler le principe de base de l'ATR.

Le principe du dispositif ATR est schématisé sur la figure 10.

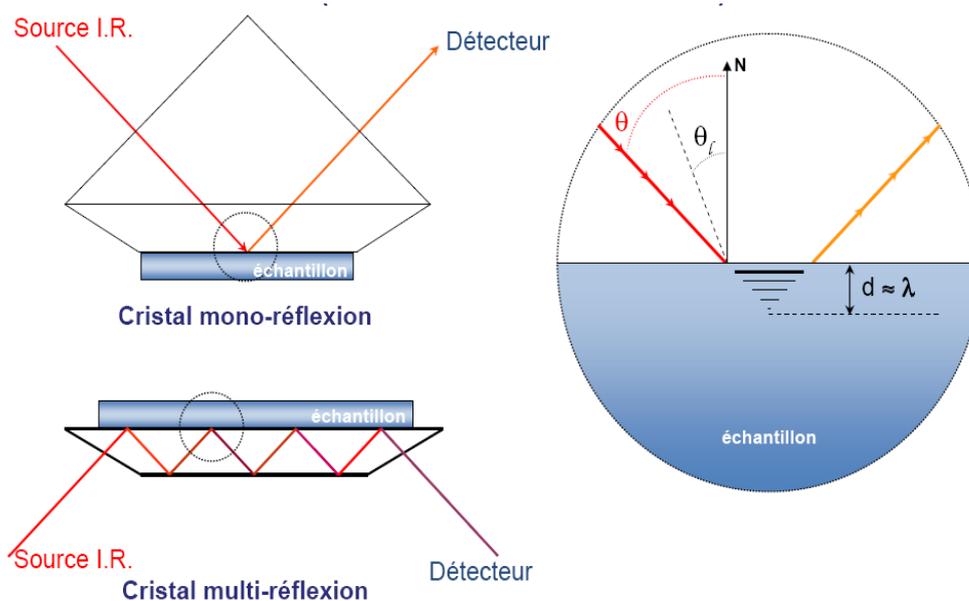


Figure 10 : Schéma de principe de l'analyse par réflexion totale atténuée.

Il consiste à faire subir au faisceau IR plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (typiquement 25x10x2mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant, etc) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR incident d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur. Cette réflexion a lieu pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique tel que : $\sin(\theta_c) = n_2/n_1$. En réalité le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive évanescente dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement. La profondeur de pénétration δ (profondeur pour laquelle l'amplitude du champ électrique subit une atténuation de $1/e$: e est la base du logarithme Népérien) est de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et l'onde peut donc être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 , l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance R (pourcentage de réflexion) est $R = I_R/I_0$. En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (Figure 10). Les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques μm . La technique ATR est idéale pour les échantillons épais ou très

absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface. Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

- **Appareil de mesure**

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR de type SHIMADZU -8400S (figure 11a) dans la gamme spectrale $4000-400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . L'acquisition des spectres est réalisée avec 40 balayages par spectre. Ces derniers sont analysés après soustraction du spectre des pastilles de KBr.



Figure 11a : Appareil FTIR utilisé

Le dispositif ATR utilisé dans cette étude est de type PIKE Technologies MIRacle représenté sur la figure 11b.



Figure 11b : Dispositif ATR utilisé

II.1.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie X.P.S. (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surface non destructive. Cette technique repose sur le principe de l'excitation des éléments constituant le matériau par des photons X monochromatiques et de la détection des électrons (i.e. photoélectrons) émis. Le dispositif expérimental (Figure 12) associé est constitué d'un bâti ultravide (10^{-10} Torr au minimum) avec essentiellement une source d'excitation et un analyseur d'électrons. La source de photons X utilisée est souvent constituée d'une cible d'aluminium (AlK_{α}) ou de magnésium (MgK_{α}). L'analyseur est un analyseur hémisphérique avec une résolution énergétique de quelques dixièmes d'eV.

Sous l'impact du faisceau primaire de photons X d'énergie, $h\nu_0$, les atomes de surface en absorbant ces photons, sont ionisés et produisent des photoélectrons. L'analyse de l'énergie cinétique, E_C , des photoélectrons émis permet de déterminer les énergies de liaison, E_L , des niveaux ionisés dans le matériau et identifier par conséquent les éléments composant ce dernier :

$$E_L = h\nu_0 - E_C \quad (2)$$

Puisque le libre parcours moyen des électrons émis est faible, cette technique ne permet une caractérisation que des premières couches atomiques et par conséquent l'analyse permet donc de déterminer la nature des éléments constituant la surface du matériau étudié à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène.

La manière dont les atomes sont arrangés les uns par rapport aux autres et donc la nature des liaisons chimiques est déterminée grâce à ce qu'on appelle le glissement chimique (déplacement en énergie des raies dans le spectre). La technique est capable de donner notamment l'état d'hybridation du carbone sp^3 ou sp^2 au sein d'un matériau. Cependant, les énergies de liaison des carbones hybridés sp^2 et sp^3 étant très proches (284,6 et 285,2 eV respectivement), une séparation correcte nécessite un traitement des spectres (déconvolution).

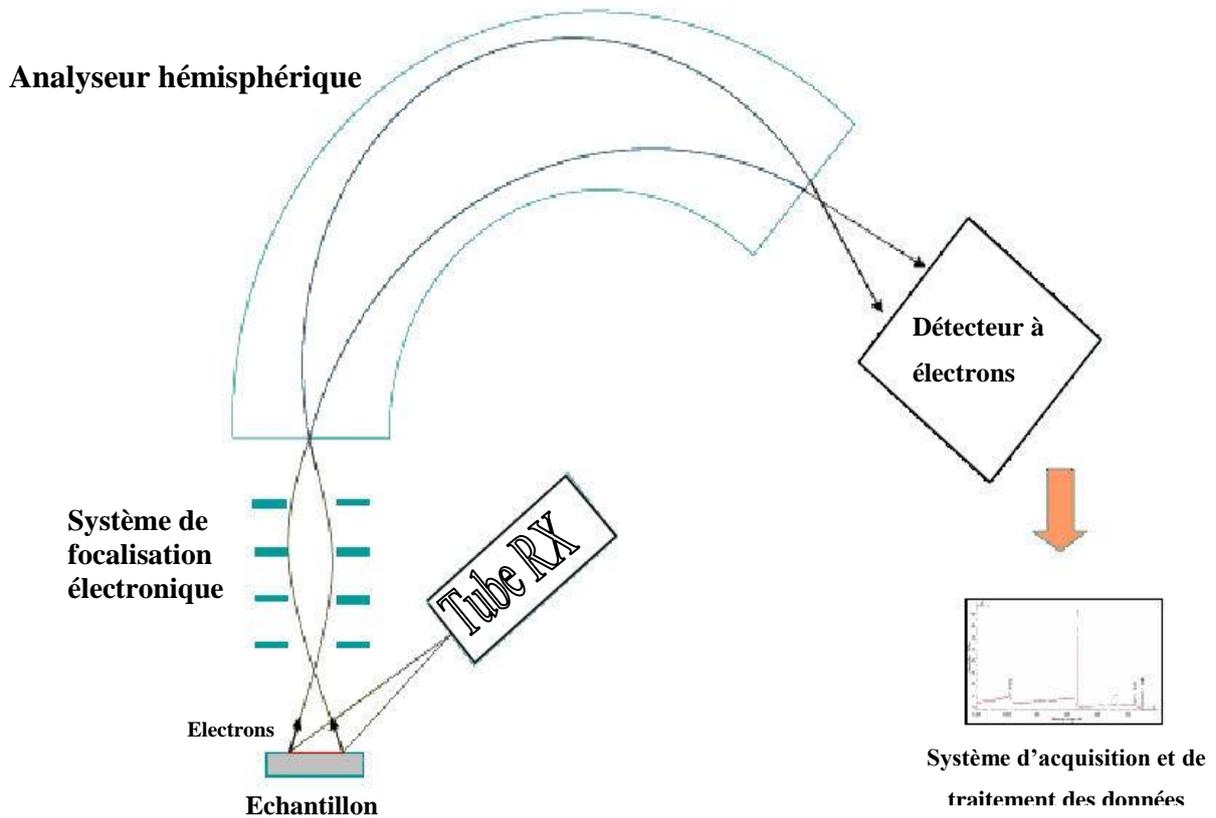


Figure 12 : Schéma de principe de spectrométrie de photoélectrons X.

II.1.4 Spectroscopie d'émission X induite par électrons

L'émission X caractéristique est due à la transition radiative d'un état ionisé en couche interne d'un atome (Figure 13). En effet, un électron d'une couche supérieure de l'atome vient combler la lacune de cœur et l'excès d'énergie est relaxé par émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu. Les niveaux d'énergie étant caractéristiques de l'atome, les transitions entre ces niveaux le sont aussi, ce qui explique que les émissions X émises par un atome sont caractéristiques de celui-ci. Cette particularité permet d'utiliser la spectroscopie d'émission X à des fins d'analyse, c'est-à-dire pour identifier les différents éléments présents dans un matériau inconnu.

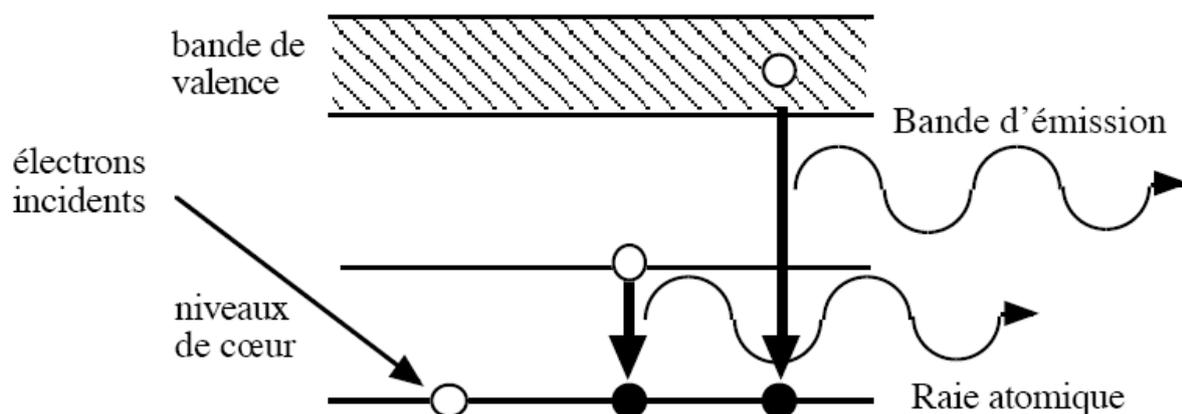


Figure 13 : Schéma de principe de l'émission X.

Suivant la réorganisation du cortège électronique qui peut prendre place à partir d'un niveau de coeur ou à partir de la bande de valence (Figure 13), on observe respectivement une raie atomique ou une bande d'émission. Les électrons de valence étant les moins liés à l'atome, leur distribution en énergie est très sensible à l'environnement chimique de l'atome. Par conséquent, la forme et la largeur de la bande d'émission reflètent les liaisons chimiques formées par l'atome émetteur. La spectroscopie d'émission X induite par électrons (XES) est une technique d'analyse non destructive qui permet de sonder en volume la composition chimique des matériaux. La profondeur analysée dépend de la pénétration des électrons incidents, conditionnée par leurs interactions élastiques et inélastiques dans le milieu.

Nous avons fait appel à cette technique dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de P. Jonnard du laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement (Université Pierre et Marie Curie). Le montage expérimental IRIS (Instrument de Recherche sur les Interfaces et Surfaces) [6] a été mis en œuvre. Ce montage, dispose de plusieurs chambres (photo ci dessous).

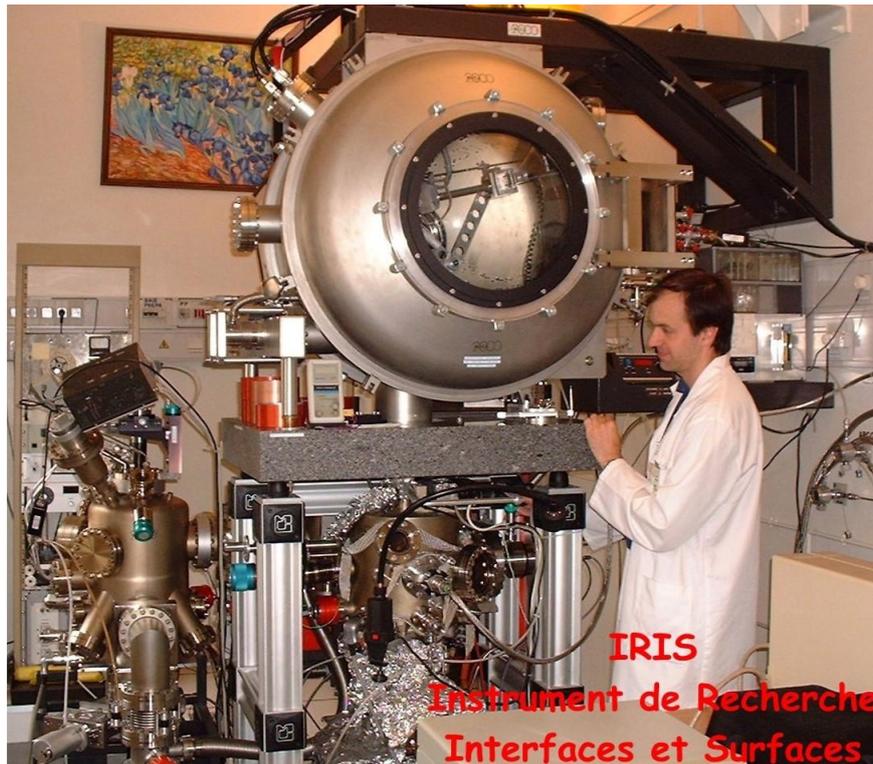


Photo 1 : Montage expérimental IRIS

Dans la première se trouve l'échantillon et un canon à électrons qui sert à produire les ionisations dans les atomes de l'échantillon. L'angle d'incidence du faisceau d'électrons influe sur la profondeur de pénétration des électrons dans l'échantillon et sur l'absorption des photons sortant de l'échantillon. Le choix de la valeur de l'angle d'inclinaison de l'échantillon est le résultat d'un compromis entre la maximisation de l'épaisseur sondée et la minimisation du phénomène de réabsorption. La seconde chambre sert à analyser le rayonnement X produit sous l'effet du bombardement électronique. Elle est équipée d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde à cristal courbé fonctionnant en réflexion (type Johann) et d'un compteur à flux gazeux fonctionnant dans le domaine de Geiger.

Pour résumer, cet appareillage permet d'analyser les rayons X produit par un échantillon soumis à un bombardement électronique. L'analyse des rayons X renseigne sur l'environnement physico-chimique (type de liaison chimique, nature des atomes voisins, phase cristalline, présence de défauts etc.) des atomes émetteurs. En choisissant convenablement l'énergie des électrons incidents, il est possible d'obtenir cette information physico-chimique dans l'échantillon massif, à sa surface ou bien à une interface solide-solide.

II.2 Techniques de caractérisation thermique

II.2.1 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage, sous air ou sous atmosphère inerte, d'un échantillon. Elle permet de déterminer les différentes teneurs en eau, en alcool et en matières organiques du matériau étudié. Grâce à un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température on obtient alors une courbe de variation de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. A chaque saut, on sait qu'il y a eu transformation de l'échantillon (Figure 14). Les résultats peuvent aussi être représentés sous forme de courbe thermogravimétrique dérivée représentant la dérivée première de la courbe TG en fonction de la température ou du temps. Cette analyse sert à étudier la stabilité thermique des matériaux.

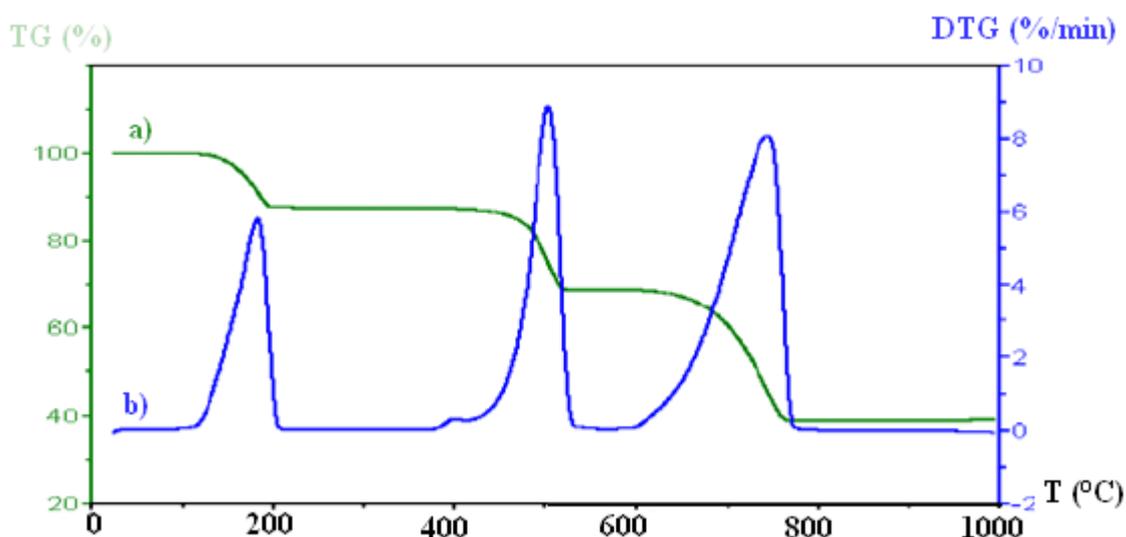


Figure 14 : a) TG (%) : perte de masse absolue (g)/masse de l'échantillon (g) et b) DTG (%/min) : dérivée du signal TG par rapport au temps.

Les facteurs qui peuvent influencer cette technique peuvent être soit d'origine instrumentale (vitesse de chauffe, atmosphère du four, géométrie de la nacelle contenant l'échantillon) soit liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même (masse, tailles des particules, cristallinité etc.).

Appareillage

L'instrument d'analyse thermique utilisé dans ce travail est de type Tarsus, Netzsch Co modèle TG 209 F3 pouvant travailler en atmosphère d'azote (Figure 16). Cet instrument est représenté schématiquement sur la figure 15. Il est doté d'une plage de température de

chauffage allant de 20°C à 1000°C avec une vitesse de chauffage variable de 0,001 à 100°C/min. La température précise de l'échantillon est mesurée par un thermocouple en contact direct avec le creuset échantillon.

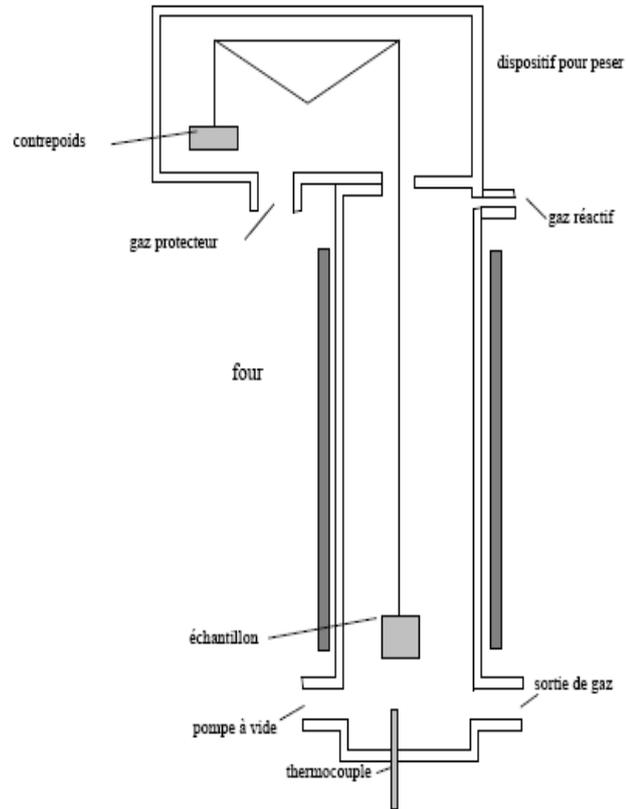


Figure 15 : Principe de base du dispositif expérimental ATG

Cet appareil possède une large gamme de mesure pouvant aller jusqu'à 2 g avec une résolution de 0,1 µg. Un ajustement précis des débits des gaz via des frittés intégrés (2 gaz de balayage avec 20 ml/min chacun, un gaz de protection avec 10 ml/min) est garanti dans le TG 209 F3.



Figure 16 : L'appareil utilisé dans notre laboratoire (TG 209 F3 Tarsus)

II.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry :DSC) est une technique d'analyse thermique qui sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère (i.e. fusion d'un polymère cristallin ou transition vitreuse) au cours de son échauffement. Le dispositif expérimental associé à la DSC est représenté schématiquement sur la figure 17 :

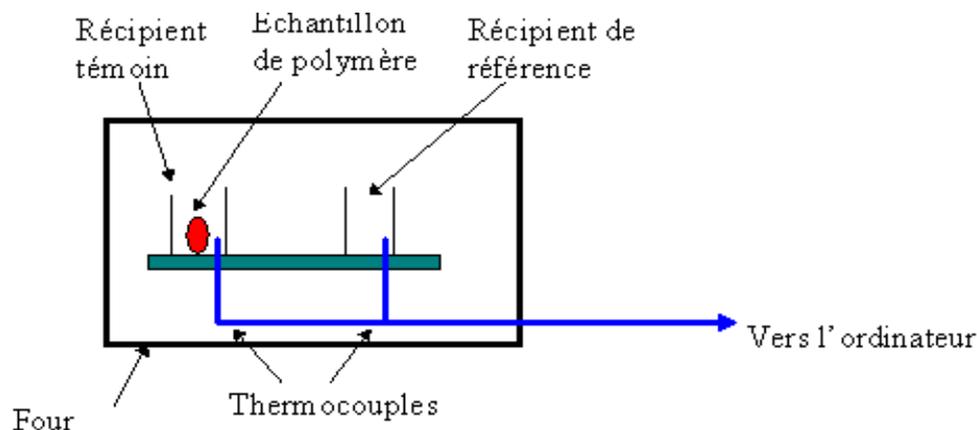


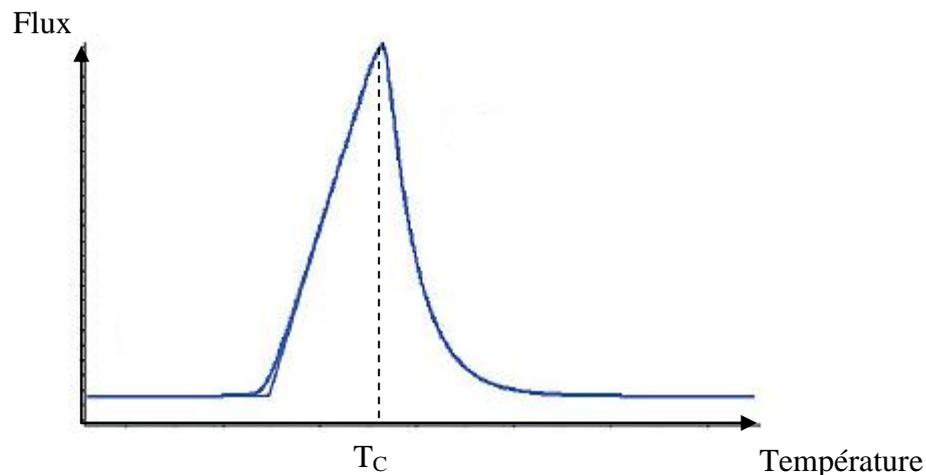
Figure 17 : Principe de base du dispositif expérimental DSC

Le dispositif est constitué de deux creusets placés dans un four. L'un contenant l'échantillon de polymère. L'autre, qui est vide, est le creuset de référence. La vitesse de chauffage habituellement utilisée est de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Les températures des deux creusets sont relevées à l'aide de thermocouples reliés à un ordinateur. La différence entre la température de l'échantillon et celle de référence est transformée en flux de chaleur. Autrement dit, la DSC mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au creuset échantillon par rapport au creuset de référence. En pratique, la courbe DSC consiste à représenter le flux de chaleur en fonction de la température. On définit le flux de chaleur par : $F = q/t$, q étant la quantité de chaleur supplémentaire à fournir à l'échantillon. La division du flux de chaleur par la vitesse de chauffage $\Delta T/t$ aboutit à la capacité calorifique C_p :

$$C_p = q/\Delta T \quad (3)$$

La première information déduite de la courbe DSC est la capacité calorifique du polymère. L'autre information importante est la température de transition vitreuse, T_g , qui caractérise la tenue en température du matériau ou encore le passage d'un état vitreux (rigide) à un état viscoélastique (souple). Cette température est localisée grâce au changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse. En effet, les polymères ont une capacité de chaleur

plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Ce changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g . Au-dessus de cette température, les molécules du polymère sont très mobiles et quand le polymère atteint une certaine température, T_c , il a gagné assez d'énergie pour entrer dans un arrangement très ordonné appelé cristal. Ceci se traduit par un dégagement de chaleur, que le thermocouple du récipient échantillon peut mesurer ou et qui se manifeste par un pic dans la courbe DSC. (schéma ci-dessous).



La position du pic permet d'accéder à la température de cristallisation du polymère T_c , alors que l'aire de ce pic donne la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère. Le dégagement de chaleur quand le polymère se cristallise indique que la cristallisation est une transition exothermique. Notons que dans le cas d'un polymère 100% amorphe un tel pic ne peut pas être observé. L'appareil mis en œuvre pour déterminer les températures caractéristiques des hybrides élaborés dans cette étude est de type DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch Co (Fig 11). Cet appareil est conçu pour recevoir plusieurs systèmes de refroidissements. La gamme de température de -180°C à 700°C peut être couverte. Une large gamme de creusets (platine, acier inoxydable pour les applications sous pression, etc.) est disponible pour la plupart des applications et matériaux possibles.



Figure 18 : L'appareil utilisé dans notre laboratoire (DSC 204 F1 Phoenix)

II.3 Technique de caractérisation mécanique

La nanoindentation est une technique largement employée pour évaluer les caractéristiques mécaniques des matériaux à l'échelle nanométrique, tels que la dureté et le module d'Young. Les appareils associés à cette technique se doivent d'être très sensibles et précis et la mesure par nanoindentation nécessite d'appliquer et de contrôler des charges aussi faibles que quelques dizaines de microNewtons (μN) [7]. L'avantage de l'instrument de nanoindentation est sa capacité à mesurer avec une résolution nanométrique, la profondeur de pénétration allant jusqu'à quelques micromètres. Les indentations, à cette échelle, permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des films minces, sans qu'elles soient influencées par le substrat.

La procédure de mesure largement répandue consiste à utiliser la pointe d'un indenteur de géométrie bien définie positionnée à la verticale de l'échantillon et qui pénètre de façon contrôlée (utilisation de capteurs capacitifs différentiels) dans la matière en appliquant une charge croissante jusqu'à une charge prédéfinie. La charge est alors progressivement réduite jusqu'à obtenir une relaxation partielle ou totale du matériau. Cette procédure est réalisée de manière répétitive. Pour chaque cycle de charge et de décharge, la force appliquée est exprimée en fonction de la position correspondante de l'indenteur. Une courbe typique de force/déplacement $F(h)$ est présentée sur la figure 19 :

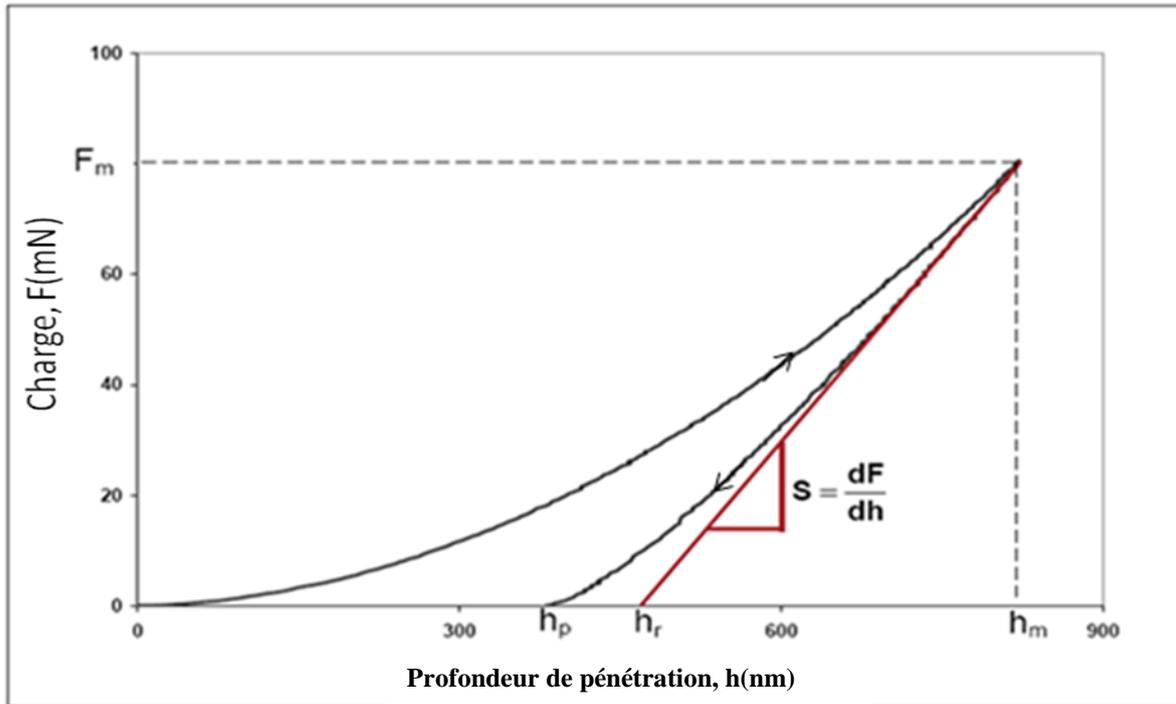


Figure 19 : Courbe d'indentation

L'analyse de cette courbe fournit des données spécifiques sur les propriétés mécaniques du matériau, notamment la dureté H_{IT} et le module d'élasticité E_{IT} [8, 9]. En effet, pour déterminer la dureté et le module élastique du matériau étudié, nous utilisons le modèle d'Oliver & Pharr décrivant la courbe de décharge par la loi en puissance de m suivante:

$$F = F_m \left(\frac{h - h_p}{h_m - h_p} \right)^m \quad (4)$$

Avec F la charge appliquée, F_m la charge maximale appliquée, h la profondeur d'indentation sous la charge appliquée, h_p est la profondeur d'indentation permanente après relaxation du matériau, h_m est la profondeur d'indentation maximale à F_m , m est une constante déterminée par la méthode des moindres carrés et fonction de la géométrie de l'indenteur. Le prolongement à l'abscisse de la courbe de coefficient directeur S est donné par h_r :

$$h_r = h_m - \frac{F_m}{S} \quad (5)$$

Le coefficient directeur S , appelé raideur de contact de l'indenteur est donnée par la relation suivante:

$$S = \left(\frac{dF}{dh} \right)_{\max} = m \cdot F_m (h_m - h_p)^{-1} \quad (6)$$

Dureté H_{IT} :

La dureté H_{IT} est donnée par :

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p(h_c)} \quad (7)$$

Avec A_p la surface de contact projetée et h_c la profondeur de contact entre l'indenteur et le matériau. Cette dernière est donnée par:

$$h_c = h_m - \varepsilon(h_m - h_r) \quad (8)$$

ε est une constante qui dépend de l'exposant m de l'équation (4).

Module élastique E_{IT} :

Le module d'Young, H_{IT} , est déduit du module réduit E_r en utilisant la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_{IT}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (9)$$

où E_i et ν_i sont respectivement le module élastique et le coefficient de Poisson de l'indenteur et ν_s le coefficient de Poisson du matériau.

Le module réduit, E_r , est donné par :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}} \quad (10)$$

où β est le facteur de forme de l'extrémité de l'indenteur (circulaire: $\beta = 1$, triangulaire : $\beta = 1.034$, carré: $\beta = 1.012$) [4, 5].



Photo 2 : Schéma de l'appareil UNHT

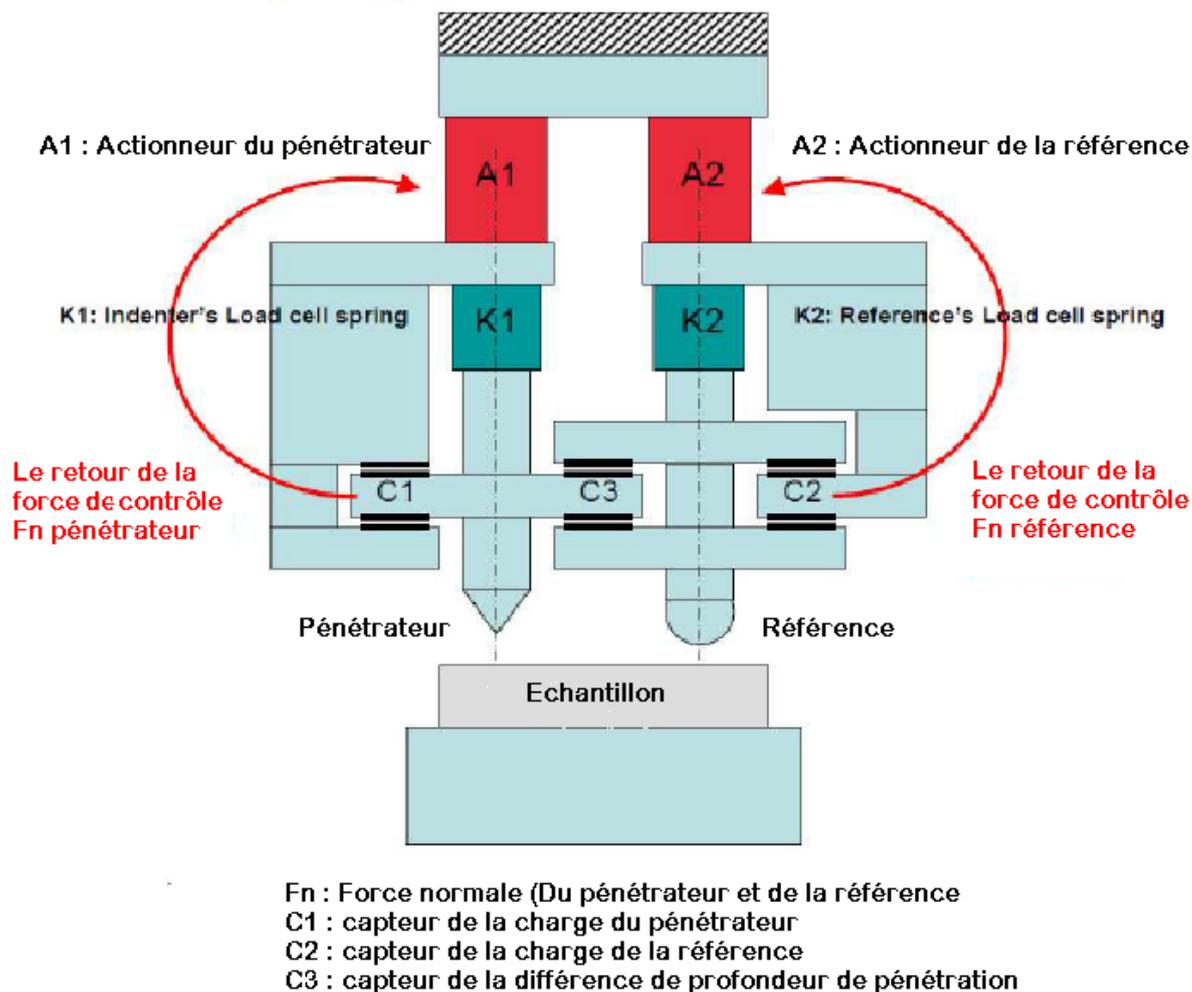


Figure 20 : Schéma du nano-indenteur

Le nanoindenteur utilisé dans le cadre d'une collaboration avec Monsieur G. Berthout de la société suisse CSM instruments est de type ultra nano-indenteur UNHT. Ce nano-indenteur est représenté sur la figure 20 ainsi qu'une coupe schématique de la tête du nanoindenteur. Il est équipé d'une tête de mesure de type Berkovich. Il s'agit d'une pointe ayant une géométrie pyramidale à base triangulaire. L'UNHT est particulièrement adapté à la mesure de la dureté et du module élastique à des épaisseurs de quelques micromètres et moins. L'instrument assure le contrôle asservi de la charge appliquée ainsi que la mesure de la profondeur de pénétration dans le matériau tout en minimisant l'influence du substrat lors de la mesure. La méthode de mesure est le mode CMC (Continuous multi cycles) a été utilisée pour accéder à la raideur de contact S [10, 11]. L'instrument est calibré à l'aide d'un étalon en silice. La tête UNHT dispose de deux axes, l'un dédié à l'indenteur et l'autre à la référence de surface permettant de pallier aux effets de dérive thermique lors de la mesure. Chaque axe

dispose d'une cellule de force C1 et C2 ainsi que son actionneur piézoélectrique A1 et A2. L'asservissement de force également appliqué sur l'axe de la référence permet l'apposition de cette dernière sur une surface molle sans risque d'enfoncement. Le capteur capacitif C3 permet d'assurer une mesure différentielle entre l'axe de la référence et celle de l'indenteur.

Le logiciel de l'instrument comprend les codes nécessaires au calcul de ces grandeurs. Le tableau 5 regroupe les caractéristiques du nano-indenteur mis en œuvre.

Gamme de la charge	0 – 50 mN
Résolution de la charge	1 nN, bruit de fond $\approx 0,1 \mu\text{N}$ *
Charge minimale utilisable	25 μN
Charge maximale	50 mN
La force de contact minimale	0,1 μN (=bruit de fond)
Le temps de maintien de la force de contact	Illimité
profondeur d'indentation maximale	De 10 μm à 100 μm
Temps de mesure typique	Moins de 5 minutes
Taux de chargement	de 0 à 1000 mN / min
Charge utile	de 0,025 à 100 mN

Tableau 5 : Les caractéristiques du nano-indenteur mis en œuvre

II.4 Comparaison

Nous avons précédemment énuméré toutes les techniques auxquelles nous avons fait appel lors de la caractérisation des matériaux élaborés au cours de ce travail. Il est bien connu qu'aucune technique ne peut se considérer comme universelle et ne peut donc avoir accès à une caractérisation complète de l'échantillon. Autrement dit chaque technique a son domaine d'application et n'apporte par conséquent qu'un nombre restreint d'informations permettant une connaissance partielle de l'échantillon. Pour compléter cette connaissance on a souvent recours à plusieurs techniques. Ce paragraphe consiste donc d'une part à synthétiser les apports des différentes techniques en comparant leurs performances et d'autre part à préciser leurs limites.

Grâce à ses performances, la technique FTIR est devenue incontournable et routinière dans le domaine de l'élaboration des matériaux. Elle a donc joué un rôle capital pour mener à bien notre étude. Etant donné son caractère non destructif, les échantillons ont été caractérisés en évitant toute modification significative de leur composition chimique. Un des points forts de la FTIR est la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques du matériau analysé ainsi que le suivi de la cinétique de réaction des précurseurs utilisés pour élaborer nos hybrides via l'évolution des pics associés aux liaisons chimiques. Cette technique peut être étendue à l'analyse de couches minces déposées sur un substrat grâce à l'adjonction d'un dispositif permettant de mettre en œuvre l'ATR. Cette technique atteint ses limites de sensibilité et de détection quand l'épaisseur ne dépasse pas les 500 Å.

Pour remplir ce gap, d'autres techniques pourront prendre le relais notamment l'XPS qui est une technique de surface. Cette dernière pourra non seulement identifier les éléments chimiques composant la couche ainsi que l'environnement atomique via le glissement chimique mais également déterminer la composition chimique de chaque élément et l'épaisseur de la couche. Cependant, l'XPS, considérée comme complémentaire de la FTIR, peut avoir l'inconvénient de présenter des effets thermiques (effets d'irradiation) sur les matériaux fragiles (i.e. polymères) et des effets de charge sur les matériaux isolants (modification du potentiel de surface, de la chimie de surface...). Ces effets peuvent entraîner un déplacement énergétique notable des raies du spectre XPS et compliquent par conséquent l'interprétation de ce dernier. En revanche, pour faire une analyse qualitative et quantitative en volume (quelques micro-mètres), du matériau élaboré, l'EDS a été mise en œuvre. Cette technique comme l'XPS peut présenter des effets d'irradiation et de charge. Le remède souvent utilisé dans ce cas est la métallisation de l'échantillon.

L'ATG est une technique intéressante mais est destructive par principe. Elle est essentiellement utilisée pour connaître la pureté de certains matériaux et leur stabilité thermique. Elle peut également être utilisée pour connaître la composition des mélanges surtout ceux des polymères. Cependant, les informations données par l'ATG sont limitées aux expériences où la variation de la température doit entraîner une variation de masse. D'où la nécessité de compléter cette technique en faisant appel notamment à la spectroscopie infrarouge.

La DSC qui représente une technique complémentaire pour l'ATG, a été utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse de la couche mince. Cette valeur représente un paramètre critique qui régit les propriétés barrière et établit la température de service maximale de la couche mince.

II.5 Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux associés ont été exposés. Pour les besoins de nos études le principe de base de chaque technique a été rappelé et l'instrumentation correspondante a été décrite. Dans chaque cas, les facteurs aussi bien instrumentaux que ceux reliés à l'échantillon ont été spécifiés. Les performances ainsi que les limites ont été également mentionnées. Pour terminer, ce chapitre, une comparaison des caractéristiques de ces techniques a été faite et ce pour montrer d'une part les domaines d'excellence de chacune ainsi que leurs limites et d'autre part montrer leur complémentarité quand celle-ci existe.

Nous allons, maintenant présenter l'ensemble des résultats obtenus grâce à la mise en œuvre de l'ensemble des techniques mentionnées précédemment.

Références

- [1] <http://fityk.nieto.pl/>
- [2] L. G. BELLAMY. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Chapman and Hall, **1975**.
- [3] G. SOCRATES. Infrared Characteristic Group Frequencies. John Wiley & Sons Ltd., **1980**.
- [4] B. SCHRADER. Raman & Infrared Atlas of Organic Compounds. VCH, **1989**.
- [5] A. H. KUPTSOV and G. N. ZHIZHIN. Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers. Elsevier, **1998**.
- [6] C. Bonnelle, F. Vergand, P. Jonnard, J-M André, P. Avila, P. Chargelègue, M-F. Fontaine, D. Laporte, P. Paquir, A. Ringuenet, B. Rodriguez, Rev. Sci. Instrum. 1994, 65, 3466.
- [7] S. Bec, A. Tonck, J. L. Loubet, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 356 (1995), p.657-662.
- [8] E. W.C. Oliver and G.M. Pharr J. Mater. Res., Vol. 19, No. 1, Jan 2004
- [9] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, J. Mater. Res., 14 (1999), p.292
- [10] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res., 7(6) (1992), p.1564-1580.]
- [11] X. Li, B. Bhushan, Materials Characterization, 48 (2002), p.11-36.

Chapitre III : Elaboration et caractérisation des hybrides

III.1 Introduction

Après avoir décrit les méthodes d'élaboration et de dépôt de films hybrides de façon générale ainsi que la méthode sol-gel associé au procédé spin-coating en particulier, nous allons maintenant consacrer ce chapitre à l'étude des films hybrides, obtenus à l'aide de cette dernière. Pour élaborer les films hybrides plusieurs types de précurseurs ont été combinés. Les précurseurs choisis sont au nombre de cinq, l'un est purement organique alors que les quatre autres sont à base de silicium. Ce choix est basé sur l'existence d'une liaison forte de nature covalente entre les composantes organiques et inorganiques du précurseur.

La méthodologie suivie au cours de ce travail comporte trois volets. Le premier consiste à étudier la cinétique de réaction liée à la formation de l'hybride ainsi que les paramètres (rapport molaire, température,...) qui peuvent la conditionner. Le deuxième volet porte sur l'optimisation des conditions de dépôts des films hybrides notamment le temps et la vitesse de rotation. Le troisième et dernier volet est consacré à l'étude des propriétés physicochimiques, thermiques et mécaniques des films hybrides.

III.2 Elaboration

III.2.1 Réactions chimiques

Généralement, la synthèse des matériaux hybrides se fait par le procédé sol-gel qui consiste à faire l'hydrolyse et la condensation de précurseurs hybrides hétérofonctionnels de formule générale $R_n'Si(OR)_{4-n}$. La nature du groupement R' conditionne le rôle qu'il peut jouer au cours de cette synthèse. R' peut se comporter soit comme modificateur de réseau soit comme formateur de réseau (Figure 21) [1]. Dans le cas d'une modification du réseau, R' est un groupement organique non polymérisable (tel qu'un groupement méthyle, phényle ...) qui abaisse le degré de réticulation en occupant certains sites de l'atome de silicium. Cela permet de synthétiser des produits denses sans traitement thermique élevé. En revanche, dans le cas de la formation du réseau, le groupement R' est une entité polymérisable, soit purement organique, soit mixte (composé inorganique possédant un groupement organique fonctionnel). Les fonctions méthacrylate, époxyde, vinyle, etc. constituent des exemples de ce dernier groupement polymérisable [2].

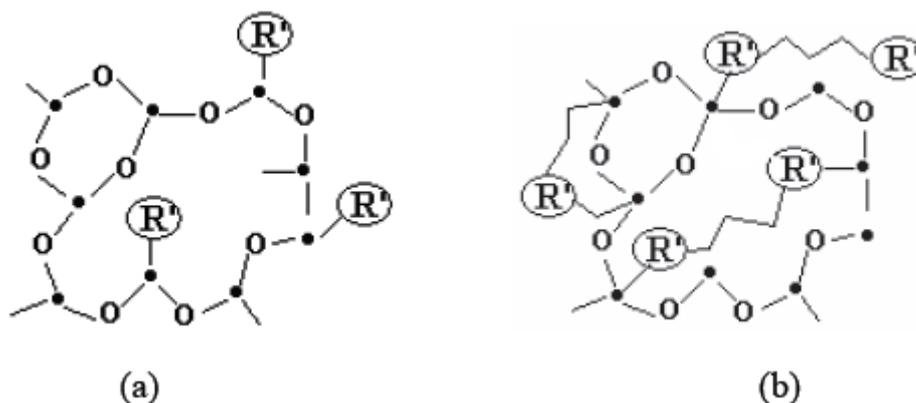


Figure 21 : Schéma de structure d'un matériau hybride de classe II dans le cas de groupements R' (a) modificateurs ou (b) formateurs de réseau.

Les précurseurs de type formateurs de réseau ont été retenus pour la synthèse des hybrides. Cette synthèse est basée sur les réactions chimiques indiquées sur la figure 22. L'édification de la structure est réalisée à l'état liquide par l'intermédiaire d'hydrolyses et de polycondensations qui conduisent à l'obtention d'un gel.

Dans nos préparations nous avons utilisé de l'eau doublement distillée et le peroxyde de benzoyle (Aldrich) comme amorceur générateur de radicaux libres (polymérisation radicalaire). Les précurseurs proposés par le fournisseur, étant purs, n'ont pas subi de purification supplémentaire. En contact avec l'eau, non seulement les alcoxysilanes s'hydrolysent pour former les silanols correspondants, mais aussi se condensent pour constituer le réseau du siloxane. L'étape de condensation est un mécanisme très important car elle conditionne la formation du réseau siloxane polymère. Cependant, au cours de la réaction sol-gel, il est très difficile de déterminer exactement le début de la condensation car les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent presque simultanément et de surcroît en compétition [3].

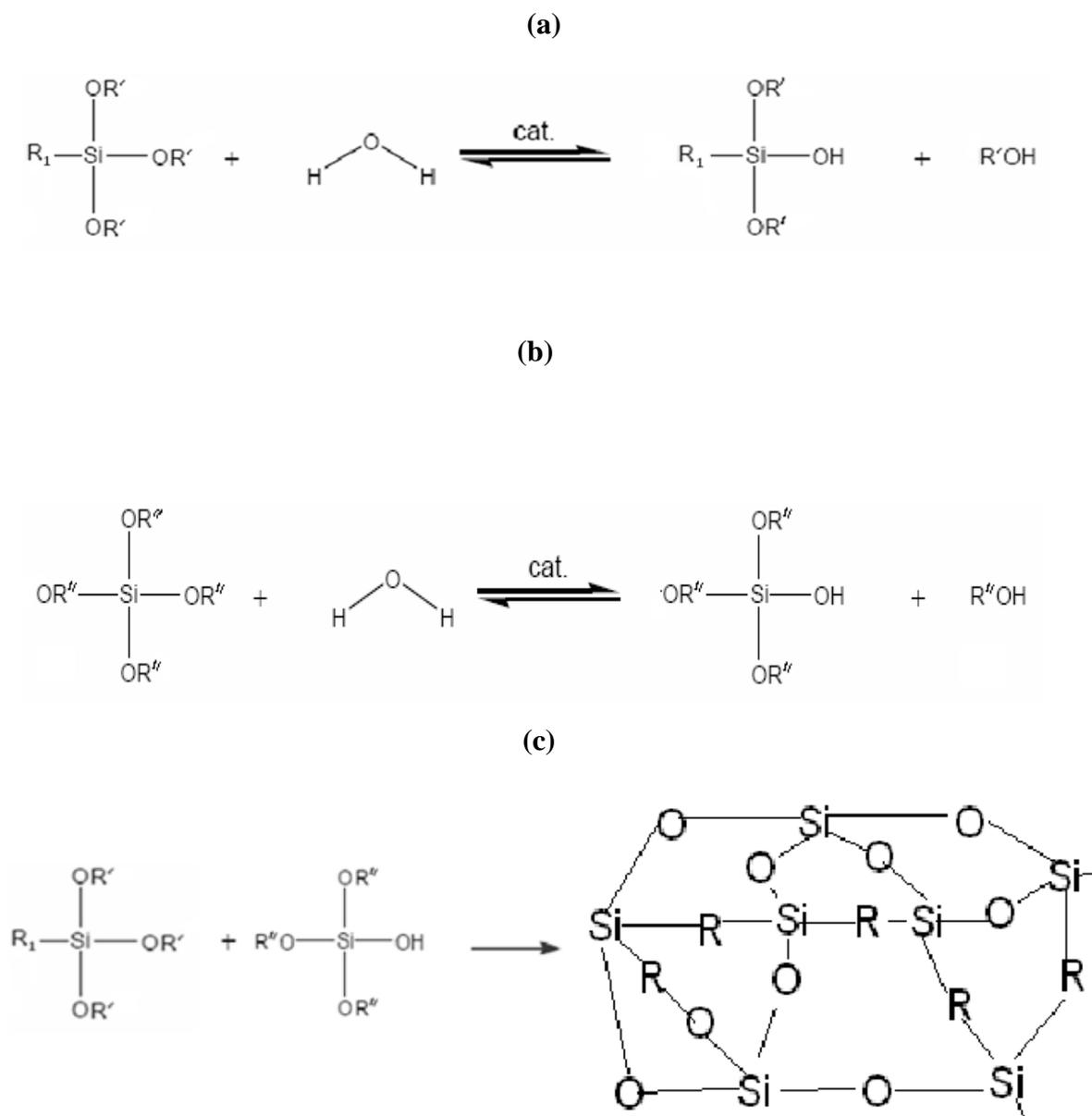


Figure 22 : Réactions d'hydrolyse (a) et (b) et de condensation des alcoxyasilanes (c)

R_1 : $\text{CH}=\text{CH}_2$; R' : $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$; R'' : C_2H_5 ; R : C_xH_y

III.2.2 Choix des précurseurs

Les matériaux hybrides que nous avons élaborés résultent de la combinaison de deux précurseurs ou un précurseur et un monomère. Les précurseurs utilisés, fournis par Aldrich, sont : le tétraéthoxysilane (TEOS, 98%) $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, le vinyltriacétoxysilane (VTAS, 98%) $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, le glycidyloxypropyl triméthoxysilane (GPTMS) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ et le 3-aminopropyl triméthoxysilane (APTMS) $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$. Leurs formules chimiques sont données dans la figure 23.

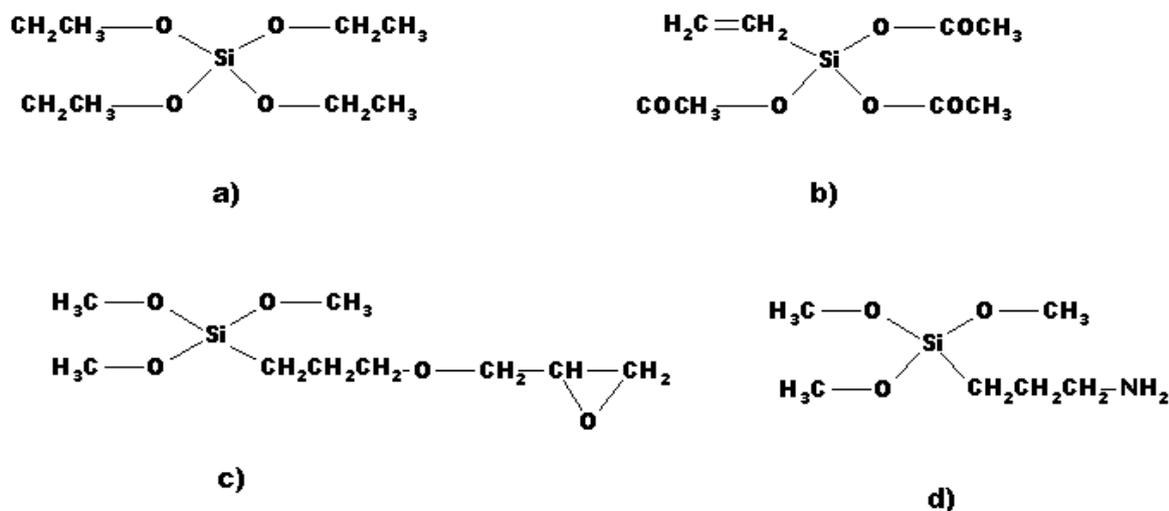


Figure 23 : Précurseurs hybrides utilisés a) TEOS b) TVAS, c) GPTMS et d) APTMS

Ces précurseurs sont de type organosiloxanes de formule R'_nSiX_{4-n} ($n = 1, 2, 3$) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxyde, halogénure, carboxylate, etc), et R' un groupement organique. L'indice n lié au terme de fonctionnalité désigne le nombre de groupements hydrolysables présents dans la molécule [4,5]. Dans les précurseurs GPTMS et APTMS de formule $R'_nSi(OR)_{4-n}$, les composantes organiques (R') et minérales (Si) sont liées chimiquement par une liaison forte de nature covalente. Les précurseurs TVAS et TEOS sont légèrement différents des deux autres, le groupement hydrolysable (X) du TVAS n'est pas un alcoxyde mais un carboxylate alors que la partie organique R' est absente dans le TEOS.

Le choix des précurseurs est guidé par la nature de l'hybride que l'on souhaite obtenir (classe I ou II) comme cela a été décrit dans le chapitre I. La classe II des hybrides que nous avons élaborés présente l'avantage, par rapport à la classe I, d'être issue d'un précurseur contenant lui-même une liaison forte entre sa partie minérale et sa partie organique. D'autre part et indépendamment de la nature du précurseur, il est nécessaire d'assurer au cours du processus de synthèse, la stabilité de l'interface organominérale initialement établie par la liaison chimique Si-R'. Cette propriété, qui dépend de la nature de l'élément non organique et du groupement organique, est réalisée dans le cas des précurseurs que nous avons choisis. En effet, pour les éléments chimiques peu électropositifs tels que le silicium, des liaisons

covalentes de type Si-C, stables à l'hydrolyse, permettront de synthétiser des matériaux hybrides de classe II [6]. La stabilité des groupements organiques liés au réseau inorganique permet d'éviter un inconvénient des composés hybrides de classe I : le possible départ des entités organiques au cours de l'utilisation du matériau [6].

L'autre avantage des précurseurs choisis est de conduire à des hybrides ayant une meilleure définition de l'interface organique-inorganique et par conséquent une meilleure compréhension du matériau et de la relation microstructure-propriétés mécaniques, ainsi qu'à un ajustement plus aisé du caractère hydrophile ou hydrophobe. [7]

III.2.3 Substrats

La réalisation d'emballages barrière exige des substrats aptes à recevoir les matériaux hybrides assurant cette fonction. Un des substrats les plus couramment utilisés est le PET. Ce polymère est un polyester qui appartient aux "polymères techniques". Découvert en 1941, il a été initialement commercialisé en 1952 par Dupont de Nemours sous l'appellation Mylar.

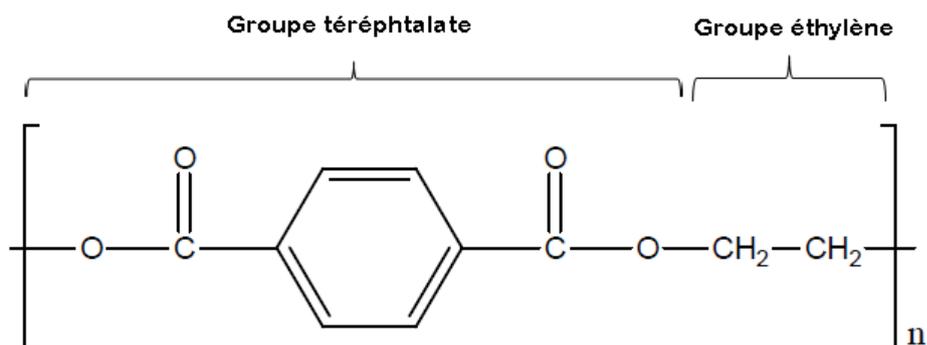


Figure 24 : Formule chimique du polytéréphtalate d'éthylène.

Ce polymère est abondamment utilisé pour la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses, mais on le retrouve principalement sous forme de films minces. Le PET est notamment apprécié pour sa relative bonne tenue en température (-70° à 150° C), sa transparence, sa faible densité (d=1,39), mais surtout pour sa résistance au passage des gaz, qui le porte au premier rang des films polymère pour l'emballage de denrées alimentaires périssables. Nous avons utilisé du PET de RAMAPET N1 (S) de 450 µm d'épaisseur.

Pour des raisons d'ordre pratique liées essentiellement au dépôt et à la caractérisation des hybrides élaborés (observation au MEB et microanalyse X), le choix s'est porté dans un premier temps sur des substrats en cuivre. En effet, le cuivre ne présente aucune interaction film-substrat qui pourrait altérer les propriétés intrinsèques du film. Sa surface, quand elle est bien polie, favorise non seulement l'obtention de films uniformes mais également une bonne

adhérence. D'autre part, sous irradiation électronique, le matériau hybride (isolant électrique) présente des effets de charge qui peuvent perturber son observation et son analyse dans un MEB. Le rôle du substrat de cuivre réside alors dans l'évacuation de la charge accumulée par l'hybride contrairement au cas du PET qui nécessite une métallisation préalable.

Pour recevoir le dépôt, le substrat de cuivre doit être précautionneusement préparé afin d'éviter les problèmes liés à la pollution de surface et à une mauvaise adhérence. Cette préparation comprend les opérations de dégraissage, polissage, nettoyage, rinçage et séchage (voir tableau 6). L'étape la plus importante est surtout celle du polissage de la surface pour obtenir une surface lisse et brillante.

Les substrats en cuivre utilisés proviennent d'une même barre de cuivre. Après découpage, ils subissent d'abord un premier usinage afin d'ajuster la planéité et d'obtenir un état de surface standard. En vue d'obtenir une surface lisse et brillante (miroir), le procédé de polissage employé est un polissage mécanique utilisant un disque tournant dont la vitesse de rotation est réglable. Ce procédé consiste à polir successivement le substrat à l'aide de papiers abrasifs avec des tailles de grain de 600, 1000, 1200 et 4000. Pour finir le polissage (aspect miroir), un tissu feutre imbibé d'une solution d'eau contenant des grains d'alumine de taille micrométrique a été utilisé.

N°	Etape de préparation	Milieu
1	Dégraissage	Solution alcaline chauffée avec ultrasons
2	Premier Rinçage	Eau ultrapure
3	Traitement de surface (polissage mécanique)	Eau pure
4	Nettoyage sous ultrasons	Acétone puis éthanol
5	Deuxième Rinçage	Ethanol
6	Séchage.	

Tableau 6 : Etapes de préparation des surfaces du cuivre

III.2.4 Conditions expérimentales

III.2.4.1 Description des combinaisons de précurseurs

Les hybrides élaborés dans ce travail sont issus de trois combinaisons différentes de précurseurs en solution dans l'eau ayant différents rapports molaires : TEOS/TVAS, EM/

TVAS et GPTMS/APTMS. Pour assurer une hydrolyse complète, il est nécessaire de travailler avec une solution respectant un rapport molaire R_w égal à n (voir II.3.3 du chapitre I). Les éléments utiles pour le calcul de la quantité d'eau ajoutée pour hydrolyser chacun des précurseurs sont donnés dans l'annexe 1. Les rapports molaires étudiés sont donnés dans le tableau 7.

Système	Rapports molaires		
TEOS:TVAS	1:3	1:1	3:1
EM:TVAS	1:2	1:1	2:1
GPTMS:APTMS	9:1	4:1	7:3

Tableau 7 : Les différents rapports molaires étudiés

Combinaison 1 :

La combinaison TEOS et TVAS présente l'avantage de produire des gels sans ajout de solvant indispensable à l'homogénéisation de la solution. En effet, l'alcool libéré en tant que le sous-produit de la réaction de condensation du TEOS est suffisant pour garantir cette homogénéisation [8]. Le caractère hybride du matériau obtenu provient exclusivement du TVAS $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$) qui présente un groupe vinyle $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Afin d'amorcer la polymérisation radicalaire des groupes vinyles, le peroxyde de benzoyle a été ajouté au mélange (0,5% en masse).

Combinaison 2 :

Dans ce système, on a utilisé l'alcoxysilane TVAS et le monomère éthyle méthacrylate (EM) (figure 25).

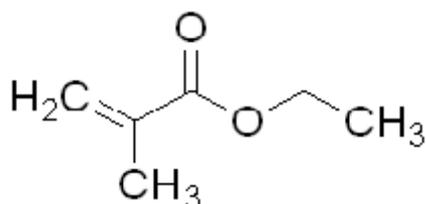


Figure 25 : Ethyl méthacrylate

Le monomère EM à la base de la formation d'un polymère acrylique peut conduire à des films ayant de bonnes propriétés optiques, mécaniques et chimiques [9, 10]. Dans cette

combinaison l'ajout du solvant est indispensable à l'homogénéisation de la solution. Le solvant utilisé est l'éthanol.

Combinaison 3 :

Cette combinaison se caractérise par une hydrolyse rapide de l'APTMS qui produit du méthanol et des trisilanol. Cependant, la liaison stable Si-C n'est pas hydrolysée et le groupe aminopropyle ne subit par conséquent pas de scission.

Généralement, l'APTMS sert comme agent permettant une bonne adhésion avec des teneurs inférieures à 1% alors qu'il sert comme réticulant quand les teneurs utilisées sont beaucoup élevées [11]. Les matériaux hybrides, préparés à partir d'époxy fonctionnalisés (comme le GPTMS) résistent à l'abrasion et présentent des revêtements solides avec une bonne adhérence sur le verre et les polymères.

III.2.4.2 Protocole

Concernant le protocole utilisé, on doit passer par trois étapes : préparation du sol, son dépôt sur le substrat par la méthode « spin coating » suivi du séchage et de la densification du film hybride. La préparation des sols consiste à mélanger les organosilanes en proportions choisies (Tableau 8) et à travailler en milieu acide. Le choix du pH du milieu réactionnel est important car il gouverne le déroulement de la réaction sol-gel. En effet, en tenant compte du graphe représentant les cinétiques de réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH (figure 4 du chapitre I), le pH qui nous permet d'avoir des matériaux hybrides denses a été fixé dans la plage 2 à 3. Le mélange préparé est maintenu sous agitation jusqu'à obtention d'un produit homogène et transparent. Le choix de la température d'agitation est basé sur l'obtention des conditions d'une hydrolyse totale des deux précurseurs sans formation précoce du gel. Pour l'ensemble des combinaisons étudiées, cette température a été fixée à 70° C. Pour obtenir le dépôt hybride, environ cinq gouttes de sol sont déposées sur un substrat tournant à 150 tr/min pendant quelques secondes (environ 5 s) permettant un étalement homogène du sol. Cet étalement est suivi d'une rotation du substrat à une vitesse de 1500 tr/min pendant une durée de 20 s. L'opération de séchage se fait à température ambiante pendant 24 h pour permettre l'évaporation du solvant. Le séchage lent à température ambiante permet d'éviter l'effet des tensions internes et des contraintes dues au substrat (fissures, décollement du film etc.) qui ont lieu dans le cas d'un séchage brutal.

Enfin, ce film séché subit un traitement thermique permettant de densifier le réseau hybride. En effet, ce traitement permet non seulement de réactiver les groupements OH pour

continuer la condensation des silanols (Si-OH) restants mais également de consolider mécaniquement le réseau.

L'optimisation du temps et de la température du traitement thermique, qui constituent les paramètres les plus importants pour assurer une bonne densification, a été réalisée à l'aide des techniques (ATG) et ATR-FTIR. Ainsi, pour déterminer la température maximale admissible évitant la destruction des groupements organiques, les produits hybrides résultant des trois combinaisons étudiées ont été soumis à l'analyse ATG dont les résultats sont présentés sur la figure 26 :

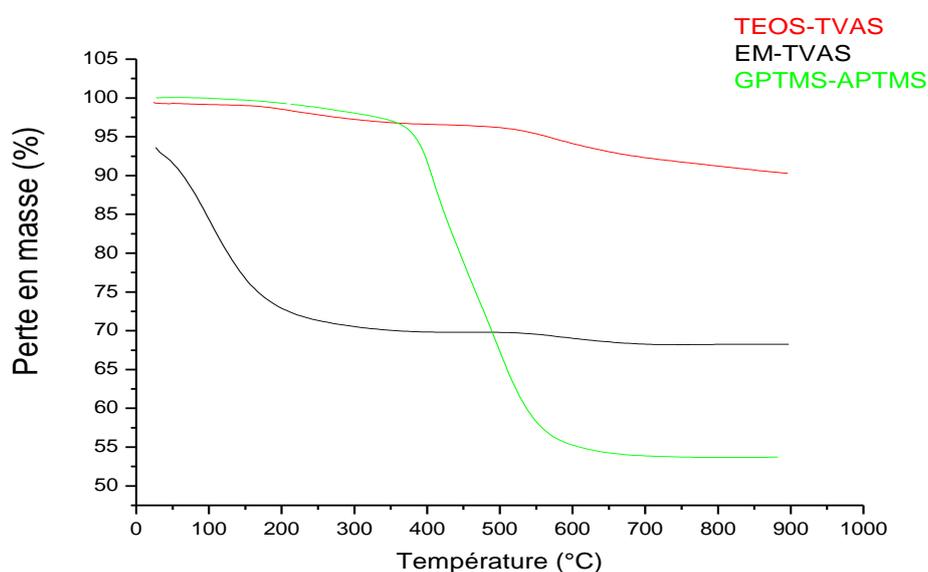


Figure 26 : Analyse thermogravimétrique des différents sols

Seul le début de chaque courbe présente un intérêt pour déterminer la température maximale admissible correspondant à chaque hybride, le reste de la courbe, lié à la décomposition et la dégradation des groupements organiques, servira ultérieurement pour une caractérisation thermique complète des hybrides (voir paragraphe I.6). Pour l'ensemble des hybrides étudiés, la perte en masse observée se situe dans l'intervalle de température compris entre environ 60 et 150°C. Cette perte est très importante dans le cas du système EM-TVAS. La perte de masse correspond très probablement, au départ d'abord des alcools, puis de l'eau présents dans les hybrides. Cette perte de masse s'achève à 100 °C pour les systèmes TEOS/TVAS et GPTMS/APTMS alors qu'elle continue pour le système EM/TVAS jusqu'à 150°C. Il apparaît donc clairement qu'il y a une perte d'EM dans le système EM/TVAS lors

de la montée en température (figure 26). Un traitement thermique doit donc se faire à une température supérieure à 100°C pour tous les systèmes. Pour vérifier l'état de densification des hybrides aux températures déterminées nous avons comparé les valeurs de l'extrait sec théorique qui représente la concentration finale en solide (voir annexe 2) à celles obtenues expérimentalement à partir de la perte en masse (figure 26). Cette comparaison est donnée dans le tableau 8.

Système	Extrait sec	Extrait sec
	Théorique (%)	Expérimental (%)
TEOS:TVAS (1:1)	26,04	89,06
TEOS:TVAS (3:1)	25,21	92,07
TEOS:TVAS (1:3)	24,66	87,70
EM:TVAS (1:1)	37,87	70,51
EM:TVAS (2:1)	53,63	68,24
EM:TVAS (1:2)	39,84	72,43
GPTMS:APTMS (9:1)	44,71	55,42
GPTMS:APTMS (4:1)	44	56,1
GPTMS:APTMS (7:3)	50,72	57,21

Tableau 8 : comparaison d'extraits sec théoriques et expérimentaux

Extrait expérimental = 100 - % perte en masse (déduite des figures de la section III.3.1). On constate que l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales pour certains systèmes est significatif. Cet écart peut s'expliquer d'une part par la durée du traitement et d'autre part par la difficulté d'éliminer tous les produits résiduels fortement emprisonnés dans le réseau. En effet le traitement thermique à 100 et 150°C n'est probablement pas suffisant pour obtenir des systèmes entièrement densifiés. Ce constat n'est pas étonnant quand on sait que la densification d'une silice poreuse (type aérogel par exemple) nécessite des températures supérieures à 600°C [12]. Toutefois, pour ne pas dégrader les composées organiques du réseau hybride, nous avons opté pour un traitement thermique à 100°C et à 150°C.

D'une manière générale, le traitement thermique des films « très » minces (d'épaisseur inférieure à 0,5 µm) n'est pas trop problématique. En revanche, des couches d'épaisseur supérieure à 1 µm se fissurent presque systématiquement lors d'un traitement thermique

brutal à cause des contraintes mécaniques dues en particulier au substrat et à l'évaporation brutale de l'alcool et de l'eau. Pour remédier à ce problème, la procédure illustrée sur la figure 27 a été suivie. Le four utilisé n'étant pas programmable en température, des rampes avec des gradients de température pas très importants ont été choisies. La montée de 60 à 100°C qui s'effectue en 4 minutes concerne l'ensemble des systèmes étudiés alors que celle de 100 à 150°C qui s'effectue en 5 minutes est propre au système EM-TVAS.

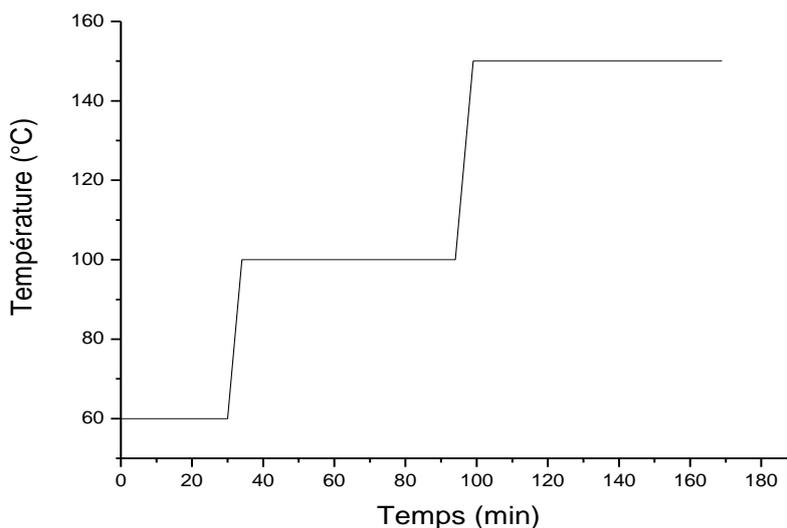


Figure 27 : Cycle de température appliqué pour la densification des hybrides

La durée du traitement thermique est déterminée à l'aide des techniques ATR-FTIR appliquées au film hybride obtenu après l'opération de séchage lent et ayant subi des traitements thermiques de durées différentes (1/2 h, 1h, 2h, 3h et 4h). En effet, les spectres correspondant aux films ayant subi un traitement thermique d'une durée supérieure ou égale à 1h montrent l'absence de pics de l'eau et du silanol dans le cas des systèmes TEOS/TVAS et GPTMS/APTMS alors que cette durée est supérieure ou égale à 2h dans le cas du système EM/TVAS.

III.2.5 Formation des hybrides

III.2.5.1 Spectres

Dans cette partie, à l'aide de la FTIR, nous allons identifier les groupements présents dans les différents sols préparés et étudier leur évolution au cours de la réaction. L'identification est basée sur la déconvolution des spectres IR obtenus à l'aide du logiciel

FITYK et des tables de données IR [13]. L'évolution temporelle de l'intensité des pics observés dans le spectre a été étudiée en déterminant l'aire sous ces pics.

- **Système TEOS/TVAS :**

Aussitôt le mélange préparé, une goutte est prélevée et déposée entre deux pastilles de KBr placée dans une cellule maintenue à une température de 70°C. Une acquisition séquentielle de spectres IR suit immédiatement cette préparation dont la durée ne dépasse guère une minute. Les spectres acquis et enregistrés toutes les dix minutes (0, 10, 20, 30 et 40 min de polymérisation) sont donnés dans la figure 28. Notons que le temps zéro correspond en principe au temps de la préparation.

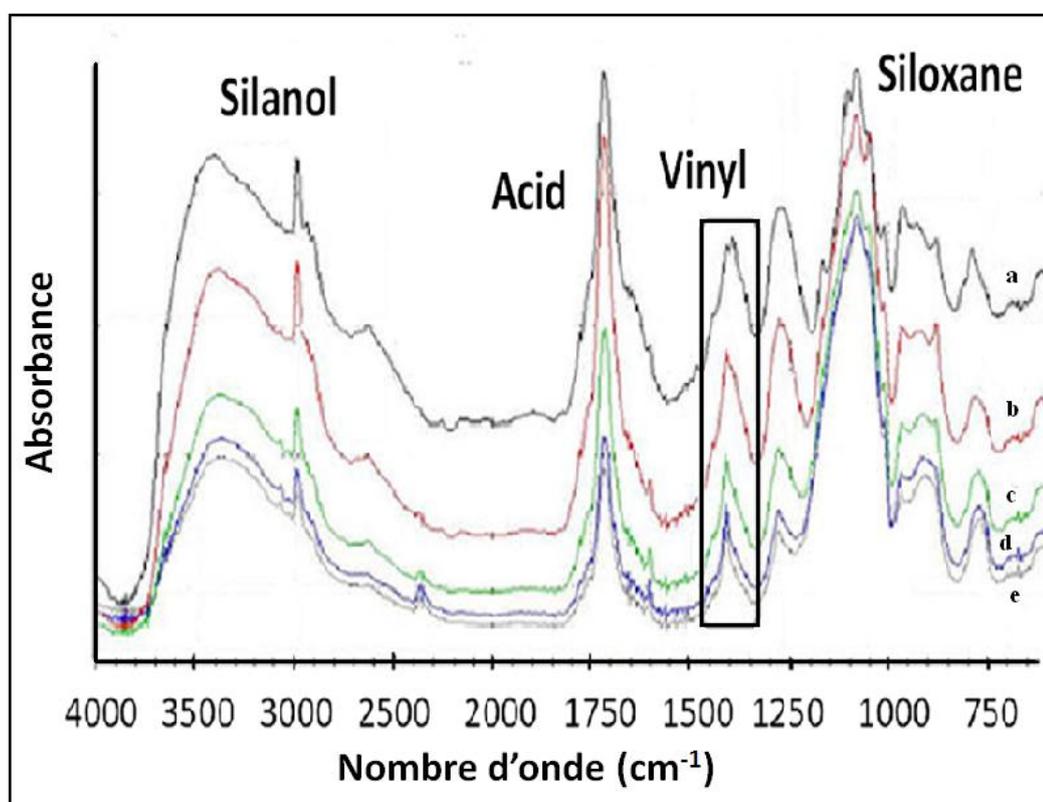


Figure 28 : Spectres FTIR du film hybride à différents temps de réaction à 70°C a) 0 min, b) 10 min, c) 20 min, d) 30 min et e) 40 min

Les spectres montrent clairement que la quasi-totalité des pics observés, en particulier ceux correspondants au groupement OH (correspondant à H₂O, Si-OH et alcool formé), le pic étroit à 2930 cm⁻¹ correspondant à CH₃, CH₂ et CH, l'acide et le groupe vinyle, ont subi une diminution en intensité au cours de la réaction tandis que les pics dus au siloxane ont subi une augmentation.

Pour déterminer la structure finale du produit de la réaction, les spectres FTIR des précurseurs TEOS et TVAS sont comparés, sur la figure 29, à celui de leur mélange après un temps de réaction de 20 min. *L'identification des pics se fait* en utilisant les données fournies dans le tableau 9.

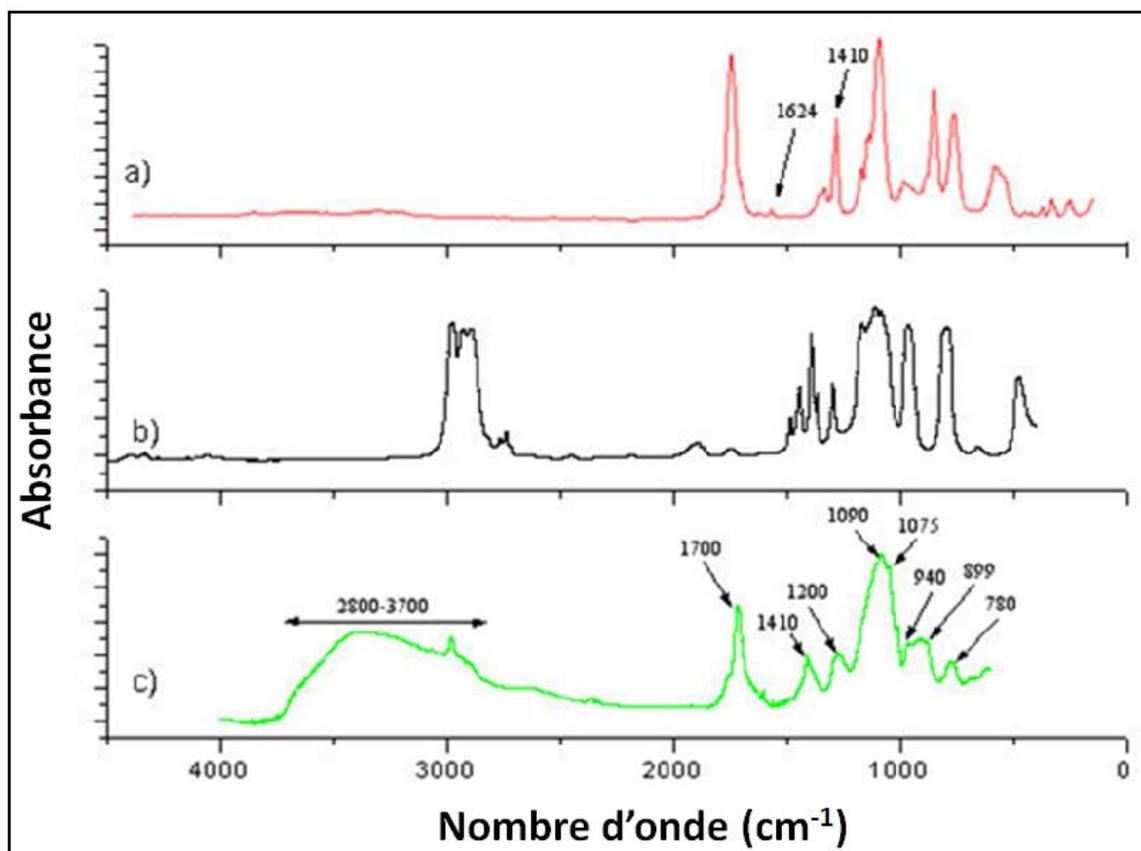


Figure 29 : Spectres FTIR de a) TVAS b) TEOS, c) Hybride (rapport molaire 1 :1) obtenu après 20 min à 70°C

Les pics à 1624 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} , observés dans le précurseur TVAS, correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons C=C et C-H dans le groupe =CH₂ [14, 15, 16, 26]. Le premier pic, faible dans le monomère, s'affaiblit et disparaît complètement à la fin de la réaction. Le second pic est moins intense que celui du précurseur seul, mais toujours présent dans le mélange, en raison de l'absorption du CH après l'ouverture de la double liaison dans le groupe -CH = CH₂. Ces résultats confirment la polymérisation des groupes vinyle. La bande d'absorption entre 1050 et 1100 cm^{-1} , présente dans les deux monomères et également observée dans le mélange, est affectée à la liaison Si-O [14, 17, 18]. Ces résultats montrent

clairement que la partie organique provient du TVAS tandis que la partie minérale est fournie par les deux précurseurs. Il est à noter également que l'entité organique provenant du précurseur TEOS (pic à 2980 cm^{-1}) ne contribue pas à la partie organique du mélange, car elle disparaît sous la forme d'alcool $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Le pic observé à 1719 cm^{-1} dans le précurseur TVAS et correspondant à $\text{C}=\text{O}$, passe à un plus faible nombre d'onde à 1700 cm^{-1} dans le mélange. Ce pic indique la présence d'acide acétique formé par hydrolyse du TVAS. Le pic à 940 cm^{-1} qui apparaît dans le mélange est associé à la vibration d'élongation asymétrique du Si-OH [19, 20, 21]. La présence de ce pic est expliquée par la condensation incomplète des liaisons Si-OH.

Nombres d'onde (cm^{-1})	Vibration	Attribution des pics d'absorption	Références
3700–2800	O–H	Elongation asymétrique (Si–H)	[8, 22, 23, 24, 32]
2980	C–H	Élongation ($-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$)	[31]
2920	C–H	Élongation ($-\text{CH}_2-\text{Si}-$)	[23, 25, 26]
1700	C=O	Elongation ($-\text{COOH}$)	[14, 29]
1624	C=C	Élongation ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)	[14, 25, 27, 28]
1410	C–H	Déformation asymétrique ($=\text{CH}_2$)	[26]
1200	CH_2	Élongation (Si– CH_2)	[14, 30]
1090	Si–O	Élongation (Si–O–C)	[14, 32]
1075	Si–O	Elongation asymétrique (Si–O–Si)	[17, 18]
940	Si–O	Élongation (Si–OH)	[19, 20, 21]
899	Si–O	Elongation symétrique ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)	[17, 18]
780	Si–C	Elongation (Si– OCH_2CH_3)	[23]

Tableau 9 : identification des différents pics présents dans l'hybride

Le pic observé à 780 cm^{-1} provient du groupe $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ due à l'hydrolyse incomplète du TEOS [17, 18]. La large bande Si-OH entre 2800 et 3700 cm^{-1} est formée pendant la réaction d'hydrolyse des groupes alcoxyde du TEOS ou du VTAS [8, 22, 23, 24].

III.2.5.2 Cinétique de polymérisation

- **Système TEOS/TVAS :**

Le but principal de l'étude de la cinétique de polymérisation est d'optimiser la température d'élaboration du sol-gel qui conditionne la vitesse de la réaction et le taux de

polymérisation. Cette étude est basée sur l'évolution au cours du temps de l'intensité du pic de vinyle (1410 cm^{-1}) à différentes températures (voir spectre donné sur la Fig. 8).

Pour chaque température, on constate que la vitesse de polymérisation est très rapide au début de la réaction et atteint ensuite un plateau. Dans tous les cas, ce plateau n'atteint pas 100%, indiquant logiquement que la réaction de polymérisation est incomplète. Cela peut être dû à l'encombrement stérique de la formation du réseau suite aux réactions de polycondensation inorganique et de polymérisation de la partie organique du précurseur et surtout à l'augmentation de la viscosité du milieu qui ralentit la diffusion des réactifs. En effet, comme la masse moléculaire et la densité de réticulation du réseau augmentent, la mobilité des molécules devient réduite, diminuant ainsi la probabilité d'une réaction ultérieure entre les silanols restants à cause de l'effet du gel.

La figure 30 donne l'évolution du rapport de conversion en fonction du temps pour les températures utilisées. Ce rapport a été calculé à partir de l'aire du pic (1410 cm^{-1}) utilisant la formule suivante:

$$P(t) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 \quad (1)$$

$P(t)$ est le rapport à l'instant t ($t = 10, 20, 30$ et 40 min) et A_0 et A_t sont les aires du pic à 1410 cm^{-1} à 0 min et t min, respectivement.

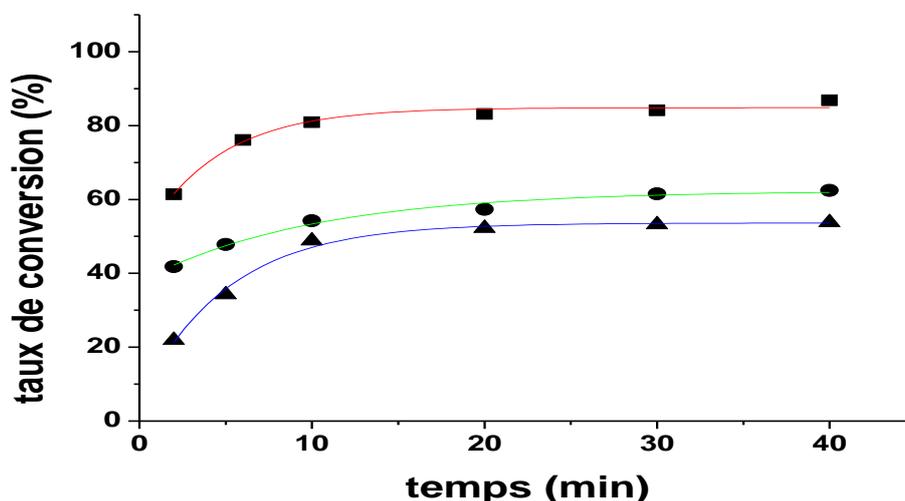


Figure 30: taux de conversion expérimental du groupe vinyle en fonction du temps à : 25 °C (▲), 70 °C (●) and 100 °C (■). Les lignes continues correspondent à un ajustement exponentiel des résultats expérimentaux.

Il est important de souligner que l'obtention d'un taux de conversion, qui ne dépasse pas 80%, ne signifie pas forcément que la réaction de polymérisation est incomplète. En effet, le pourcentage restant dû à la liaison C-H n'est pas seulement associé à une liaison insaturée C=C, mais aussi à une chaîne organique saturée formée après l'ouverture de la double liaison. Pour étudier la cinétique de polymérisation, les résultats de la figure 30 sont utilisés pour déduire la représentation d'Arrhenius qui donne le logarithme de la pente initiale de chaque courbe en fonction de l'inverse de la température (1/T) (figure 31).

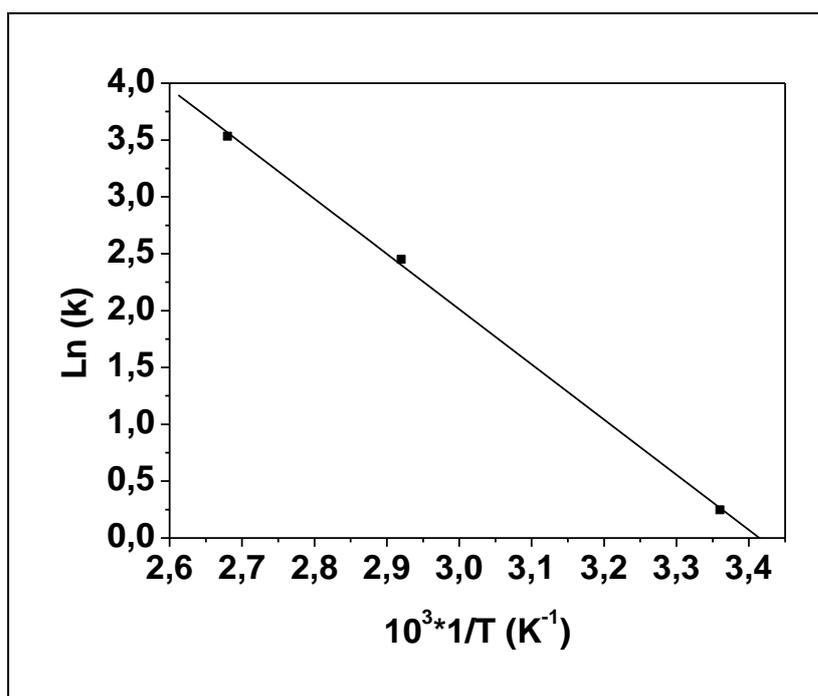


Figure 31 : Représentation d'Arrhenius du système TEOS/VTAS (1:1).

Cette figure montre que la cinétique de la réaction obéit bien à la loi d'Arrhenius qui s'exprime par :

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT)$$

k (pente initiale de la courbe) est la constante de vitesse de la réaction, A est le facteur de choc ou de fréquence, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en Kelvin.

La valeur de l'énergie d'activation E_a déduite de nos mesures est 41,50 kJ/mol. Des études antérieures [33] relatives à la cinétique du système TEOS: H₂O: C₂H₅OH ont conduit à une valeur de 49,74 kJ/mol. La différence est probablement due au fait que ce système est légèrement différent du notre. En effet, dans notre cas l'un des deux précurseurs (VTAS)

contient un groupe de vinyle, qui subit une polymérisation radicalaire en plus des réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes.

- **Système EM/TVAS :**

Concernant la préparation de l'échantillon à analyser la même procédure que précédemment a été suivie excepté les temps d'enregistrement des spectres successifs qui sont ici 0, 5, 20, 35, 50 min. Cet intervalle de temps plus grand par rapport au premier système est dû au fait que la réaction évolue plus lentement. Les spectres acquis et enregistrés toutes les quinze minutes sont présentés dans la figure 32. *L'identification des pics se fait* en utilisant les données fournies dans le tableau 10.

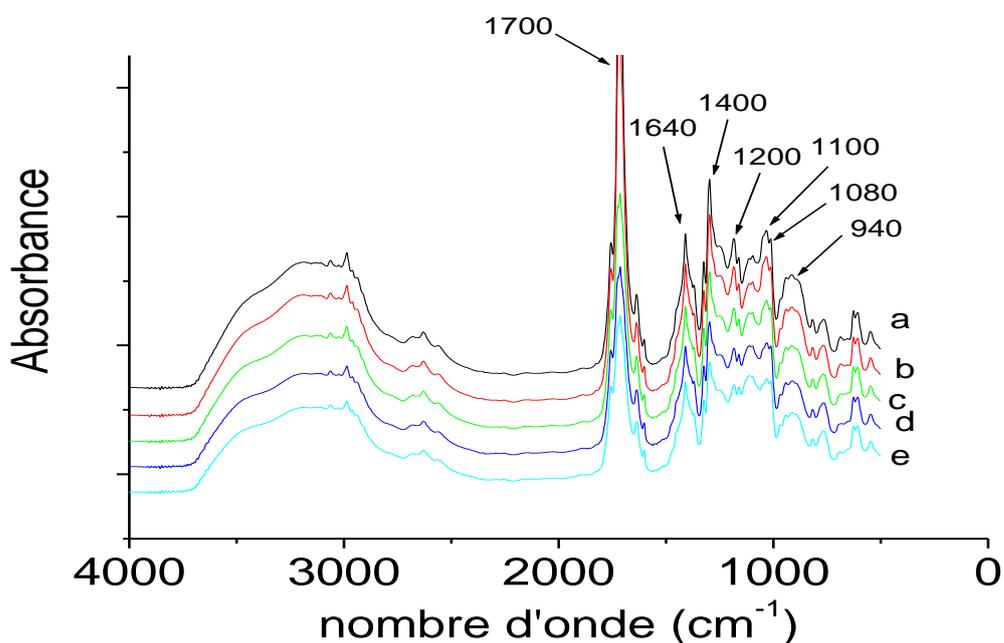


Figure 32 : Spectres FTIR du film hybride à différents temps de réaction à 70°C a) 0 min, b) 5 min, c) 20 min, d) 35 min et e) 50 min

On observe une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des groupements -OH vers 3300 cm⁻¹ (ou plus précisément entre 3100 et 3400 cm⁻¹). On constate également une diminution de l'intensité des pics des groupements acrylates à 1640 cm⁻¹ qui correspondent à la vibration élongationnelle des liaisons C=C et à 1400 cm⁻¹ qui correspondent à la déformation de la liaison C-H dans =C-H. Le pic à 1700 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison C=O montre la présence de l'acide acétique libéré par le précurseur et qui donne un pH de 2. Les spectres montrent clairement que la quasi-totalité des pics observés, en particulier ceux correspondants au silanol (entre 3100 et 3400 cm⁻¹ et 940 cm⁻¹) et à l'acide

(1700 cm^{-1}), ont subi une diminution en intensité (aire sous le pic) au cours de la réaction tandis que les pics dus au siloxane ainsi qu'à la polymérisation de l'acrylate ont subi une augmentation.

Pour déterminer la structure finale du produit de la réaction, les spectres FTIR du précurseur VTAS et du monomère EM sont comparés, sur la figure 33, à celui de leur mélange après un temps de réaction de 20 min.

Dans le film hybride, on peut voir l'apparition de différents pics d'absorption correspondant à différents types de vibration du groupement Si-O-Si. L'un à environ 806 cm^{-1} et l'autre à 1080 cm^{-1} . Le premier est dû à l'élongation symétrique de Si-O-Si alors que le second est attribué à l'élongation asymétrique de Si-O-Si (tableau 10). Un autre pic est observé à 1100 cm^{-1} représentant une élongation de Si-O-C et qui constitue la signature du réseau hybride. Ce groupement est formé grâce à la présence du TVAS dans le mélange [34].

D'autres pics d'absorption à 940 et à 3269 cm^{-1} correspondants aux groupes silanol (Si OH) ont été également observés. Ces groupements qui ne se sont pas totalement condensés sont restés emprisonnés dans le réseau.

Nombres d'onde (cm^{-1}).	Vibration	Attribution des pics d'absorption	Références
3100–3400	O–H	Elongation asymétrique (SiO–H)	[8, 22, 23, 24, 32]
2980	C–H	Élongation (–O–CH ₂ CH ₃)	[31]
2920	C–H	Élongation (–CH ₂ –Si–)	[23, 25, 26]
1700	C=O	Elongation (–COOH)	[14, 29]
1640	C=C	Élongation (–CH=CH ₂)	[14, 25, 27, 28]
1400	C–H	Déformation asymétrique (=CH ₂)	[26]
1200	CH ₂	Élongation (Si–CH ₂)	[14, 30]
1100	Si–O	Élongation (Si–O–C)	[14, 32, 34]
1080	Si–O	Elongation asymétrique (Si–O–Si)	[17, 18, 34]
940	Si–O	Élongation (Si–OH)	[19, 20, 21]
806	Si–O	Elongation symétrique (–Si–O–Si–)	[17, 18]

Tableau 10 : identification des différents pics présents dans l'hybride

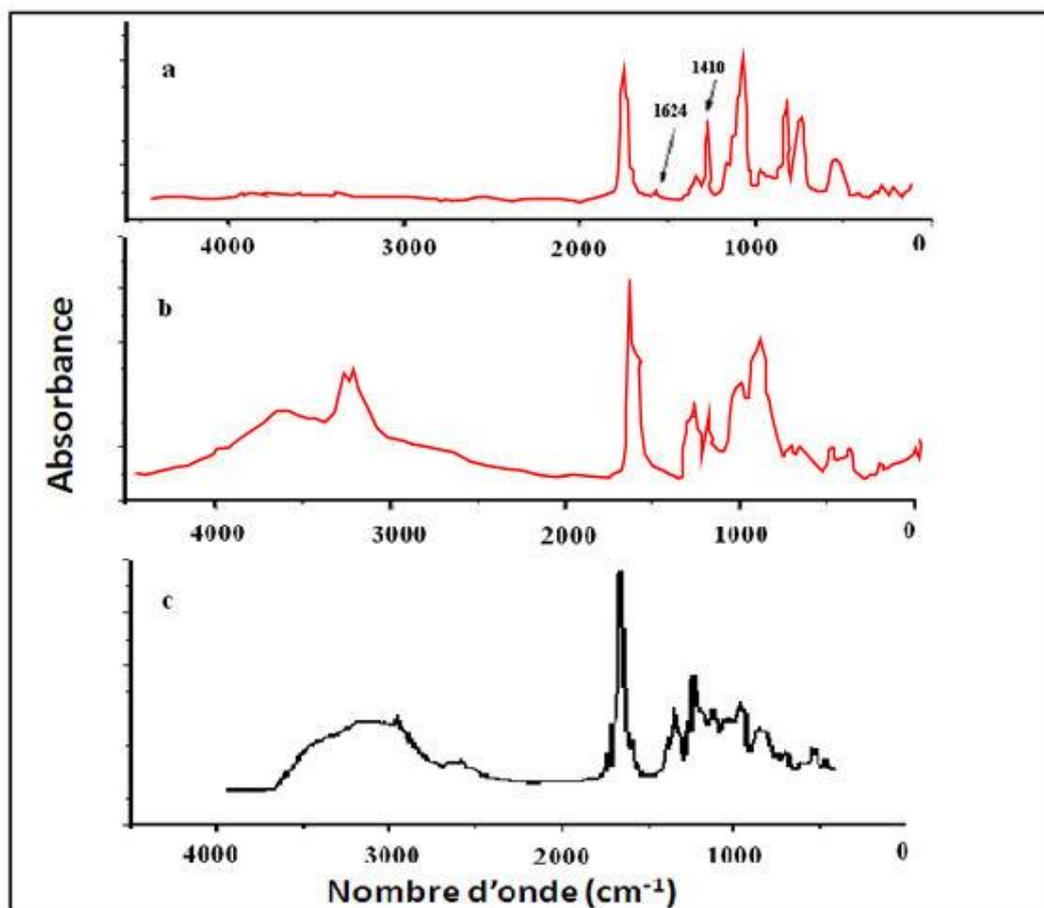


Figure 33 : Spectres FTIR de a) TVAS b) EM, c) Hybride (rapport molaire 1 :1) obtenu après 20 min à 70°C

Pour étudier la cinétique de polymérisation, nous nous intéressons au pic, représentant la liaison $C=C$, situé à 1640 cm^{-1} . Cette polymérisation qui se fait par ouverture des liaisons $C=C$, sous l'action de l'amorceur radicalaire va permettre, la formation du réseau.

La cinétique de polymérisation se traduit par une baisse d'intensité du pic $C=C$ au cours du temps. Cette baisse a été représentée sur la figure 34 (avec un zoom). La concentration en mono mères EM résiduels correspond à l'aire sous le pic situé à 1640 cm^{-1} .

Le rapport de conversion à l'instant t , défini comme le rapport de la concentration résiduelle à cet instant et de la concentration initiale ($t = 0$) est donné par l'équation (1).

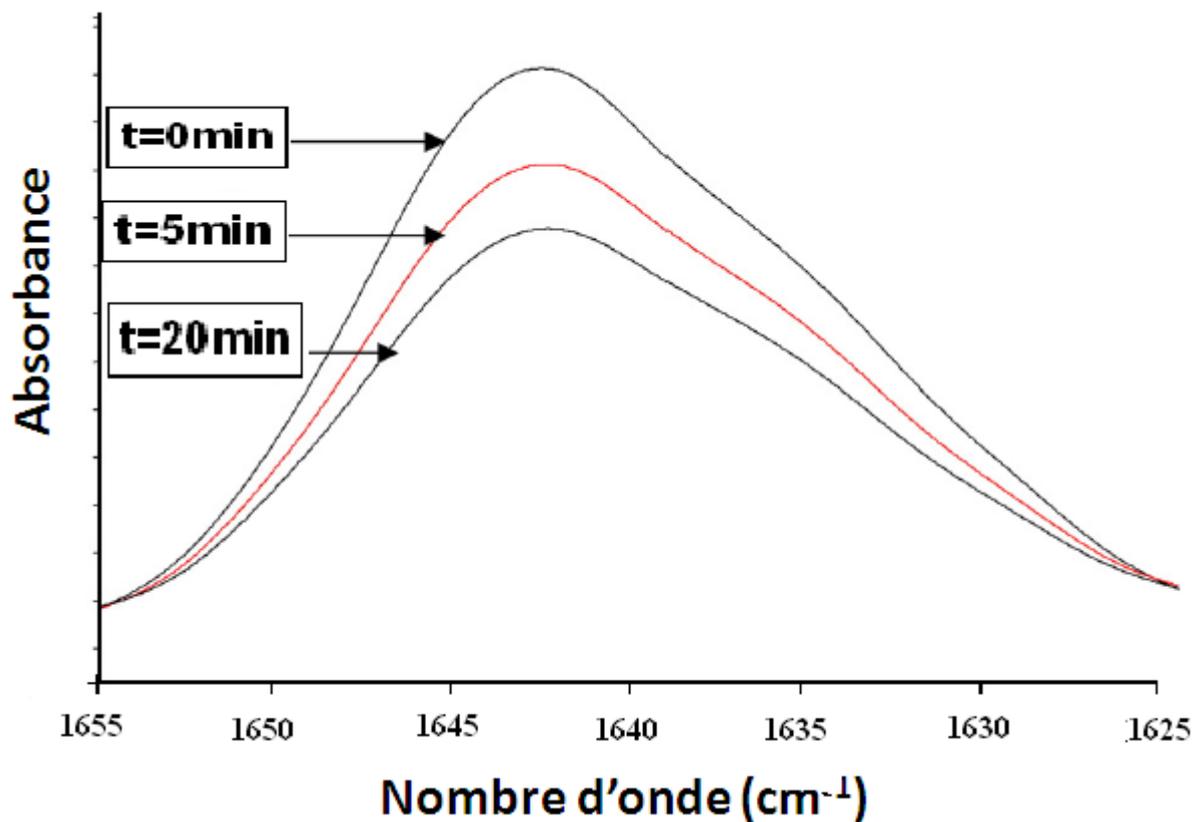


Figure 34 : Evolution temporelle de l'aire du pic C=C du système EM/TVAS

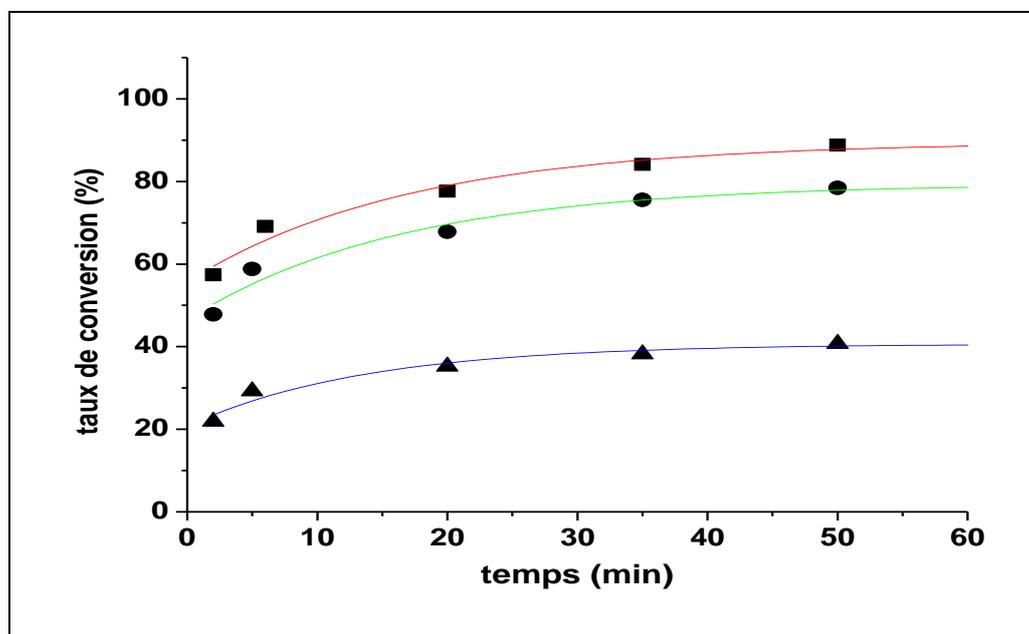


Figure 35: Taux de conversion du groupe vinyle (C=C) en fonction du temps à 25 °C (▲), 70 °C (●) and 100 °C (■). Les lignes continues correspondent à un ajustement exponentiel des résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus à différentes températures (25, 70 et 100°C) sont représentés sur la figure 35. L'augmentation du taux de polymérisation au début de la réaction s'explique ici par la grande efficacité de l'amorceur à dissocier la liaison C=C. En effet quand la concentration de l'amorceur augmente l'énergie d'activation de la réaction diminue [35]. Le taux de polymérisation atteint un plateau lorsque la mobilité des fractions polymérisables (i.e groupes C=C) est trop faible [36]. Les chaînes macromoléculaires ne peuvent plus réagir et restent donc piégées dans le réseau. Le taux de conversion n'atteint par conséquent jamais 100%.

L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de polymérisation montre clairement que cette cinétique est plus rapide à température plus élevée. En effet, pour un temps de réaction de 10 min, le taux de conversion atteint 35 % à 25°C, 60% à 70°C et 68% à 100°C.

Ces résultats montrent que la température idéale de travail est de 70°C. Ce choix découle d'un compromis entre un taux de conversion relativement élevé et une température de réaction modérée. La représentation d'Arrhenius pour le système étudié est donnée dans la (figure 36).

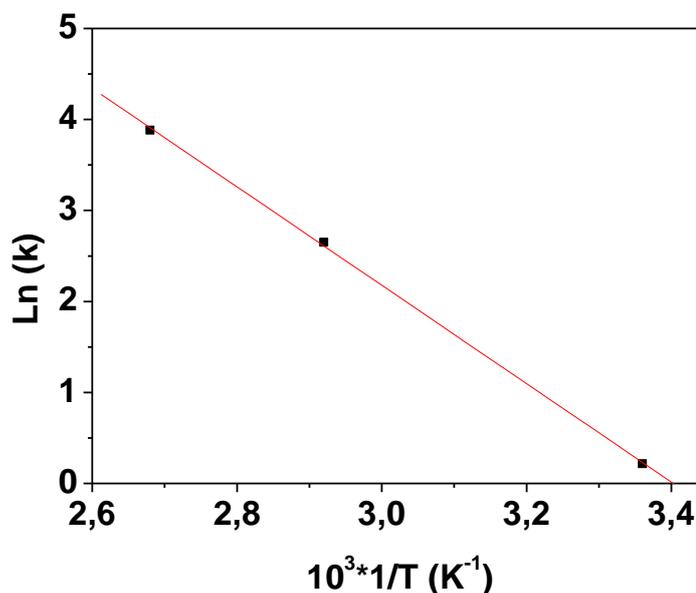


Figure 36 : Représentation d'Arrhenius du système EM/VTAS (1:1).

La cinétique de la réaction obéit bien à l'équation (2). La valeur de l'énergie d'activation, E_a , déduite de nos mesures est de 74,35 kJ / mol. Des études antérieures [35] relatives à la cinétique de réaction de polymérisation radicalaire du 2-hydroxy-éthyl-méthacrylate amorcée par le peroxyde de benzoyle, ont conduit à une valeur moyenne de

73,63 kJ / mol pour l'énergie d'activation. Bien que les deux monomères ne soient pas utilisés dans les mêmes conditions (mélange dans notre cas avec un précurseur et le monomère tout seul dans l'étude de Bandur et al.), on constate que les valeurs obtenues de l'énergie d'activation sont en très bon accord. Ceci est probablement dû au fait que c'est la seule liaison C=C du monomère qui est responsable de la réaction de polymérisation.

III.2.6 Fabrication des couches par spin coating

Nombreux sont les paramètres qui influencent les caractéristiques finales du film hybride. Il s'agit notamment de la viscosité du sol, l'accélération, la vitesse de rotation ainsi que la durée de la phase de rotation. Une étude systématique de l'influence de certains de ces paramètres sur l'épaisseur d'un film hybride obtenu par sol-gel et spin coating a été réalisée par Wang et al [37]. Avant de présenter l'étude concernant l'optimisation des conditions de dépôt de nos films hybrides, notamment le temps et leur vitesse de dépôt, nous allons d'abord donner une brève description de l'appareil que nous avons mis en œuvre.

III.2.6.1 Description de l'appareil

Les dépôts ont été réalisés à l'aide du « spin-coater » (ou tournette) de type Carl SUSS MicroTec RC8. Cet appareil est un prototype équipé d'un dispositif produisant un flux laminaire d'air permettant de chasser les poussières qui peuvent polluer la surface de l'échantillon au moment du dépôt (figure 37).

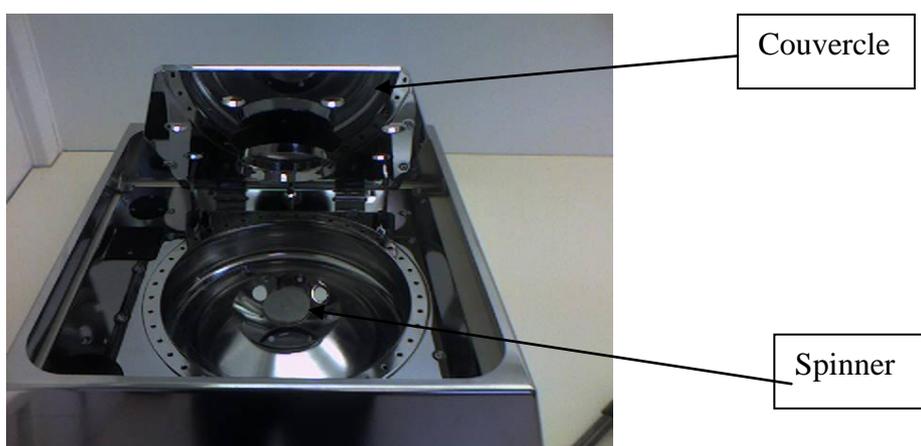
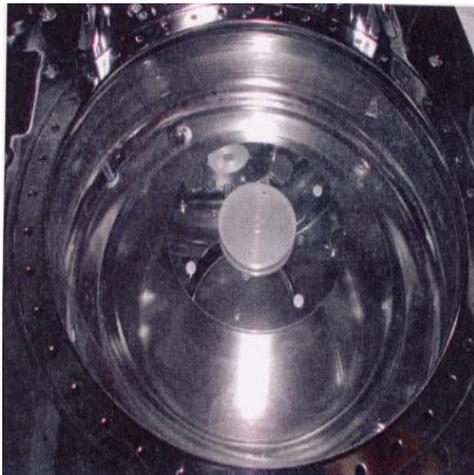


Figure 37 : Appareil spin coating

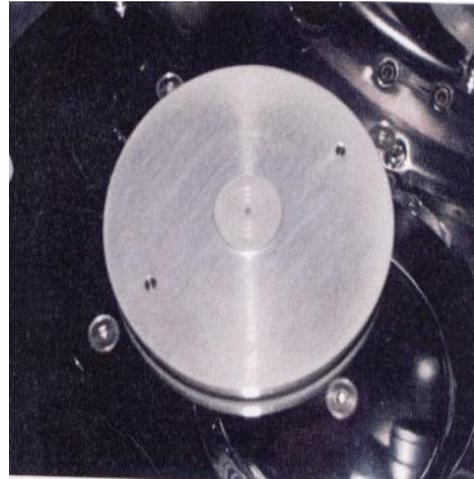
Le spin coater est composé de plusieurs parties (figures 38 a et b) qui sont :

- Le capot de protection qui permet de protéger le manipulateur lors des dépôts.
- Le plateau support des substrats

- Les déflecteurs qui permettent de guider la solution déposée dans le bol collecteur.
- Le bol collecteur qui permet de récupérer la solution déposée
- L'évacuation du surplus de solution.
- La chambre à vide qui permet de maintenir le substrat en place en l'aspirant par un orifice situé au centre du plateau tournant (figure 38b).
- Le système GYRSET (figure 39)



a)



b)

Figure 38 : Différentes parties du spin coater : a) la couronne du spin coater et b) le plateau où est posé le substrat

L'élément principal du spin coater est le système GYRSET (figure 39) qui permet d'obtenir des couches minces très uniformes en minimisant les frottements de l'air au cours de la rotation du substrat. Ainsi lors de la rotation, la poche d'air emprisonnée au dessus du substrat suit le mouvement de rotation du substrat, ce qui entraîne la diminution des frottements et une suppression de l'effet de vague.

La figure 40 illustre de façon schématique la comparaison entre les dépôts obtenus avec ou sans le système GYRSET. Pour que les substrats puissent tenir, par aspiration, sur le plateau tournant, nous les avons choisis sous forme de disques de 18 mm de diamètre et une épaisseur de 2 mm pour le cuivre ou de 26 mm de diamètre et une épaisseur de 0,5 mm pour le PET.

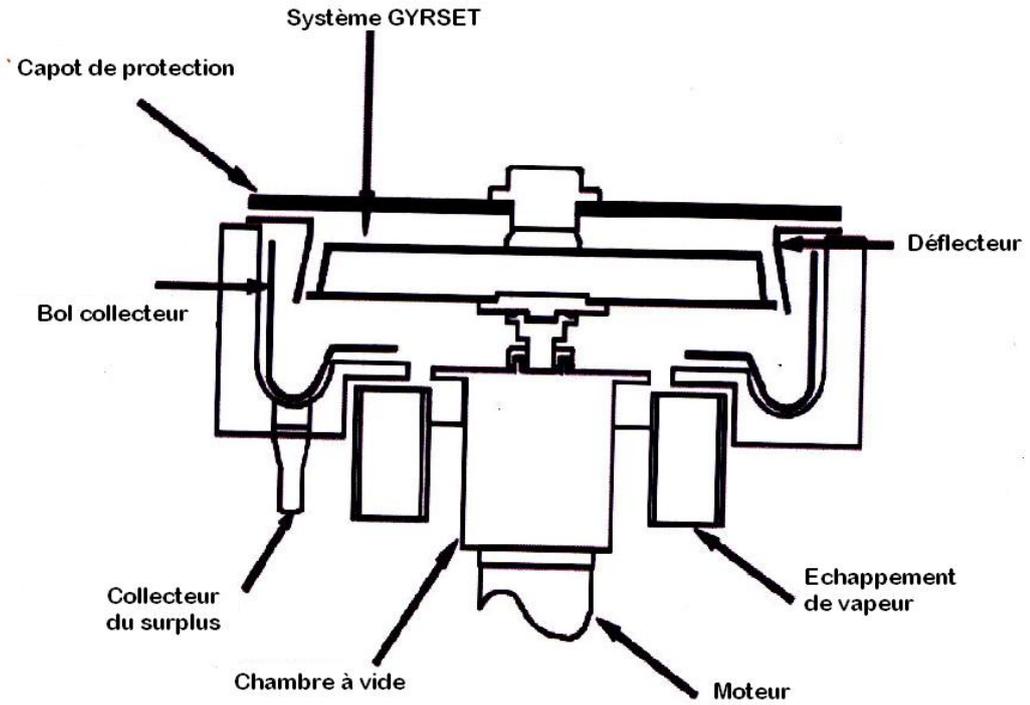


Figure 39 : Le système GYRSET dans le spin coater RC8

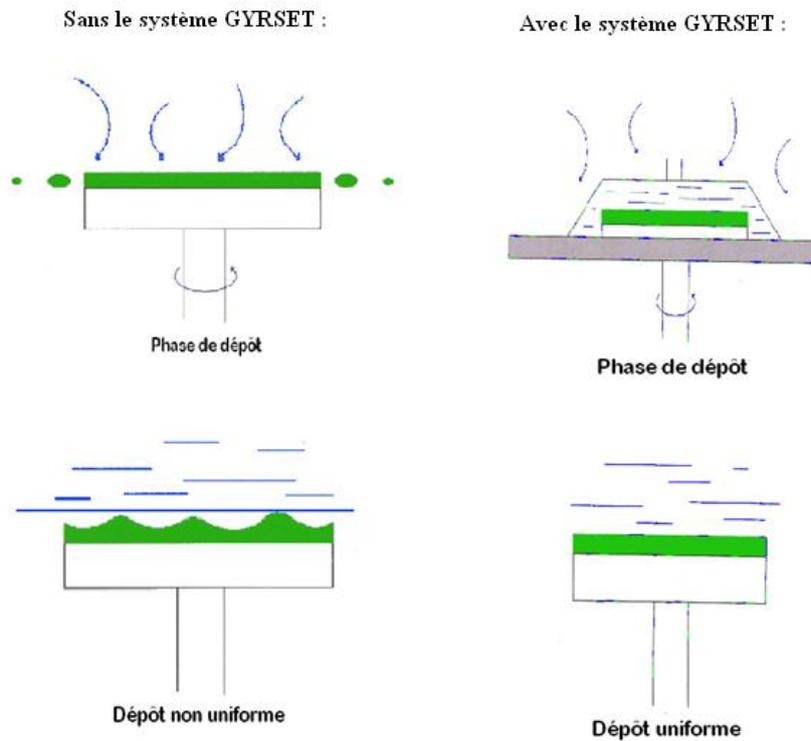


Figure 40 : dépôts obtenus avec ou sans le système GYRSET

III.2.6.2 Optimisation des conditions de dépôt

Le principe de la méthode de spin-coating est basée sur l'effet de la force centrifuge qui permet d'étaler une (des) goutte(s) de sol déposée(s) sur le substrat en cuivre. La mise en rotation de l'échantillon a donc pour effet d'étaler le sol, d'éjecter le surplus du substrat et d'augmenter la vitesse d'évaporation des solvants les plus volatils. De nombreux paramètres rentrent donc en jeu dans ce procédé. Il s'agit, tout d'abord des caractéristiques intrinsèques du sol tel que sa viscosité, sa densité, le solvant utilisé etc. Il existe également les paramètres tel que la vitesse de rotation de l'échantillon, le temps de rotation ou encore la phase de mise en rotation (étalement) qui conditionnent l'homogénéité et l'épaisseur des couches déposées.

- **Influence de l'accélération**

La phase d'accélération est caractérisée par un étalement radial brutal du sol à la surface du substrat. Cet étalement est d'autant plus rapide que l'accélération est grande. L'accélération agit d'une part sur la vitesse d'évaporation du solvant et d'autre part sur l'étalement du sol. Dans certaines conditions (i.e, épaisseur du sol importante), l'accélération peut générer des tourbillons dans le sol qui peuvent perturber son étalement. Ces tourbillons qui résultent de l'inertie des couches supérieures du sol quand le substrat tourne de plus en plus vite peuvent affecter l'uniformité des couches minces. Le choix de l'accélération s'appuie sur des essais faisant varier l'accélération pour une vitesse et un temps de rotation fixes. Le film le plus uniforme a été obtenu pour une accélération faible comme le montre la comparaison des images MEB donnée sur les figures 41 et 42.

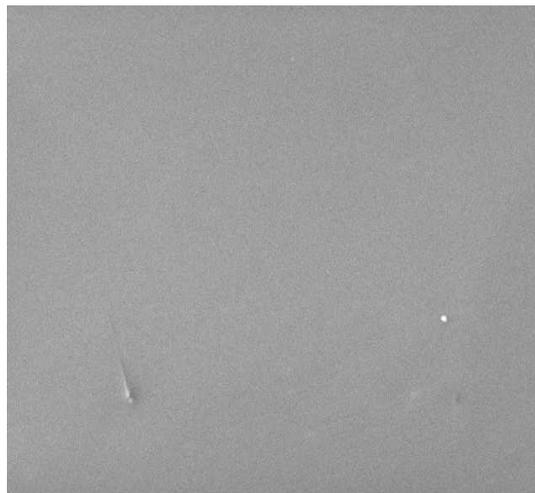


Figure 41 : films obtenus avec une accélération de 200 tpm (grossissement x12)

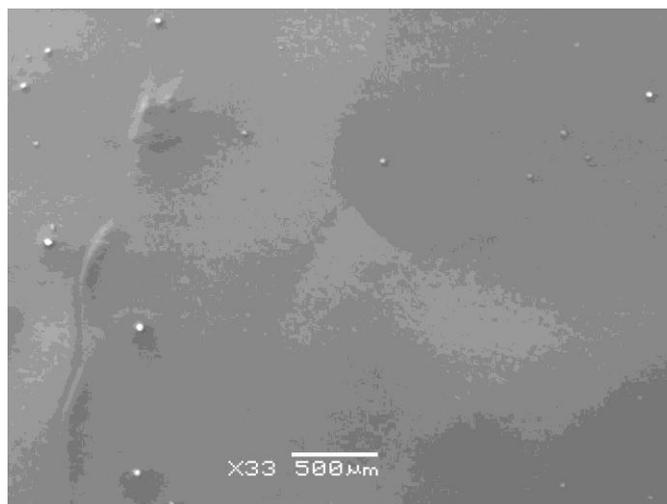


Figure 42 : films obtenus avec une accélération de 1000 tpm (grossissement x80)

- **Influence de la vitesse de rotation**

Pour un sol donné, l'épaisseur du film élaboré par spin-coating dépend essentiellement de deux paramètres : la vitesse et le temps de rotation. Pour étudier l'influence de la vitesse de rotation sur l'épaisseur du dépôt nous avons fixé l'accélération à 200 tpm/s et le temps de rotation à 20 secondes alors que les vitesses varient par pas de 500 tpm de 1000 à 2000 tpm. Les épaisseurs ont été mesurées à l'aide de la technique décrite dans le chapitre II (section II.1.1) et illustrée dans la partie III.3.6 de ce chapitre.

La figure 43 présente l'épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de rotation du substrat.

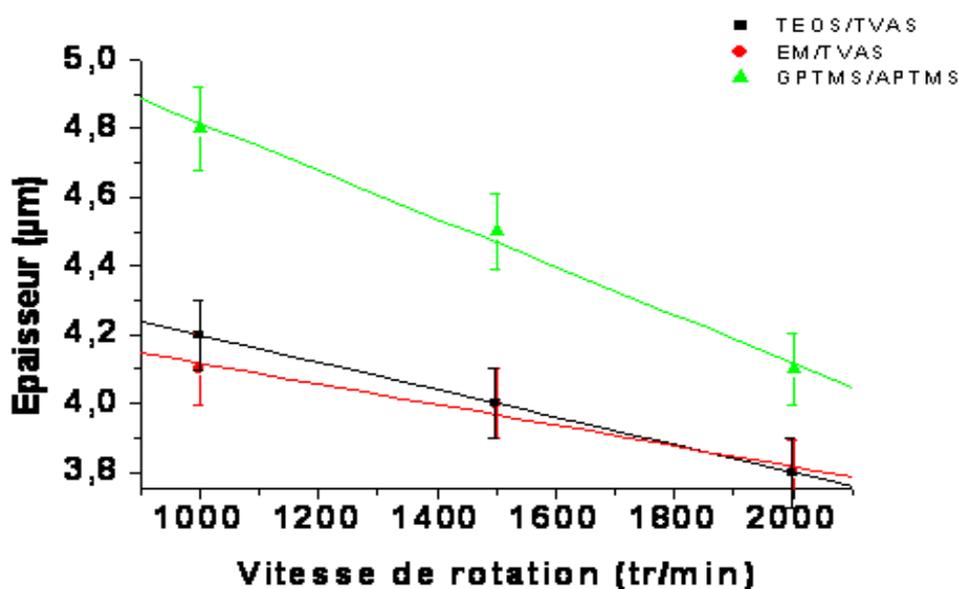


Figure 43 : Variation de l'épaisseur du film hybride en fonction de la vitesse de rotation

L'épaisseur du dépôt diminue quand la vitesse de rotation augmente. Ce phénomène s'explique par l'influence de la force centrifuge qui provoque une sorte de laminage du sol étalé sur le substrat. L'utilisation du modèle d'Emslie et al. (Voir section II.3.4 du chapitre I), basé sur une équation traduisant l'équilibre entre la force centrifuge et la viscosité, montre que les résultats expérimentaux suivent l'équation (2) (du chapitre I) résultant de ce modèle. Le paramètre ajustable étant la viscosité du sol, la comparaison des épaisseurs mesurées et celles calculées permettent donc d'estimer ce paramètre. Dans le cas du système TEOS/TVAS de masse volumique de 1570 kg/m^3 , la valeur trouvée de la viscosité est de 10^{-2} Pa.s . Cette valeur est proche de celle donnée par Yang et al [37] pour un système légèrement différent TEOS/ETOH.

III.2.6.3 Films hybrides obtenus

Il ressort finalement de l'étude préliminaire portant sur l'optimisation des conditions de dépôt que les paramètres à adopter sont : une accélération de 200 tpm/s, une vitesse de 1500 tpm et un temps de rotation de 20 secondes (voir figure 41). Le choix de l'accélération est motivé par l'uniformité de la couche alors que le choix de la vitesse et du temps par l'obtention de couches suffisamment épaisses, adaptées d'une part à l'étude de la nanoindentation et satisfaisant les propriétés barrière du film d'autre part.

Les épaisseurs de couches obtenues pour différents systèmes ayant différents rapports molaires sont rassemblées dans le tableau 11.

Système hybride	Epaisseur (μm)
TEOS – TVAS (3-1)	4,1 \pm 0,1
TEOS – TVAS (1-1)	3,8 \pm 0,1
TEOS – TVAS (1-3)	4 \pm 0,1
EM – TVAS (2-1)	4,2 \pm 0,1
EM – TVAS (1-1)	4 \pm 0,1
EM – TVAS (1-2)	3,9 \pm 0,1
GPTMS – APTMS (9-1)	4,4 \pm 0,1
GPTMS – APTMS (4-1)	4,5 \pm 0,1
GPTMS – APTMS (7-3)	5 \pm 0,1

Tableau 11 : Epaisseur des couches pour les différents systèmes étudiés

La densification étant différente pour chaque système étudié, les épaisseurs obtenues sont également différentes. Cependant, ces épaisseurs restent très proches l'une de l'autre car elles sont réalisées dans les mêmes conditions de dépôt.

III.3 Caractérisation des films hybrides

III.3.1 Etude de la stabilité thermique

Pour étudier la stabilité thermique des matériaux hybrides élaborés nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique (ATG). Pour s'affranchir des problèmes liés à l'oxydation, cette analyse a été effectuée sous atmosphère contrôlée en azote. L'analyse ATG se déroule dans une large gamme de températures allant de l'ambiante à une température de 900 °C pour observer les différentes transformations subies par l'hybride et qui, à la fin aboutissent à sa dégradation. Les courbes donnant la perte de masse en fonction de la température de l'échauffement de l'hybride ont été représentées pour chaque système et pour différents rapports molaires. La gamme de température associée à chaque étape est déterminée en utilisant la dérivée première de chacune de ces courbes. L'objectif de cette étude est de déterminer le meilleur rapport molaire qui aboutit à un hybride ayant la meilleure stabilité thermique.

- **Système TEOS/TVAS**

Les courbes de perte de masse de ce système pour trois rapports molaires sont représentées sur la figure 44. A titre d'illustration, l'encadré inclus dans cette figure montre la dérivée première de la courbe de perte de masse dans le cas de l'hybride de rapport molaire 1:1. Les courbes thermogravimétriques correspondant aux rapports 1:1 et 3:1 (courbes b et a) montrent trois étapes alors que celle correspondant au rapport 1:3 (Fig. 24 c) montre deux étapes. Concernant les rapports 1:1 et 3:1 les gammes de température des trois étapes sont identiques mais les pertes de masses sont légèrement différentes. Les gammes de température de ces étapes sont respectivement 50 - 150 °C, 150- 450 °C et 450 - 750 ° C. Les pertes de masse sont de 1% pour le rapport 3 :1 et 2% pour le rapport 1 :1 à la fin de la première étape. Ces pertes sont respectivement de 5 % et 6% à la fin de la deuxième étape. Pour la troisième étape la perte de masse est de 9 % pour le rapport 1 :1 et de 6% pour le rapport 3 :1. Pour ces deux rapports molaires, la première étape est probablement due à l'évaporation de l'alcool provenant du TEOS présent en quantité plus importante que dans le rapport 1:3. La perte liée à la deuxième étape, peut être attribuée à la déshydratation de l'échantillon (libération d'eau liée et d'eau adsorbée par la surface) et à l'évaporation des sous-produits des

précurseurs. La perte de masse de la troisième étape peut être associée à la décomposition et la disparition des groupes résiduels en vinyle et d'autres entités organiques.

En ce qui concerne le rapport molaire 1:3, la perte de masse est de 6% et comprise entre 50 °C et 250 °C pour la première étape. La deuxième étape, localisée entre 250 °C et 750 °C, présente une perte de masse d'environ 4%. L'interprétation donnée pour les pertes de masse des deuxième et troisième étapes des rapports molaires précédents (3 :1 et 1 :1) reste valable pour le rapport molaire 1 :3.

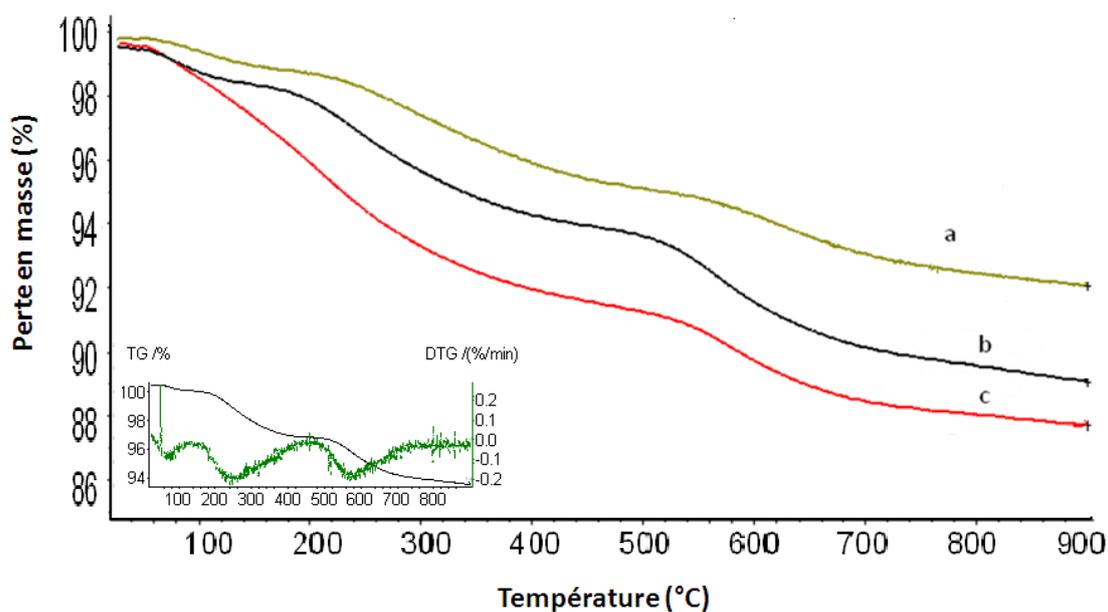


Figure 44 : Courbes thermogravimétriques du film hybride TEOS /VTAS pour différents rapports molaires a)3:1, b) 1:1 et c 1:3.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les hybrides sont stables thermiquement jusqu'à une température de 400° C et que la stabilité est meilleure pour le rapport 3 :1. La stabilité thermique de ces hybrides s'améliore par conséquent en diminuant la teneur de TVAS dans le mélange qui est responsable de l'apport de la fraction organique.

On constate que la dégradation des hybrides débute à une température supérieure à 400 °C. Les valeurs des résidus trouvées à 900°C pour l'ensemble des rapports molaires explorés sont données dans le Tableau 12. Comme on peut s'y attendre ces valeurs montrent que la masse des résidus diminue avec la quantité de TVAS présente dans le mélange, la dégradation étant moindre pour le l'hybride ayant le plus grand résidu.

Molar ratio (TEOS/TVAS)	Résidu (%)
1/3	87.70
1/1	89.06
3/1	92.07

Tableau 12 : résidus des différents hybrides à 900°C

- **Système EM/TVAS :**

Indépendamment du rapport molaire, les pertes de masse de ce système se déroulent en deux étapes (fig. 25). La première étape présentant une perte de masse de 25% correspond à une plage de température allant de 50 °C à 150 °C alors que la deuxième étape ayant une perte de masse d'environ 5% correspond à une plage de température allant de 150 °C à 700 °C.

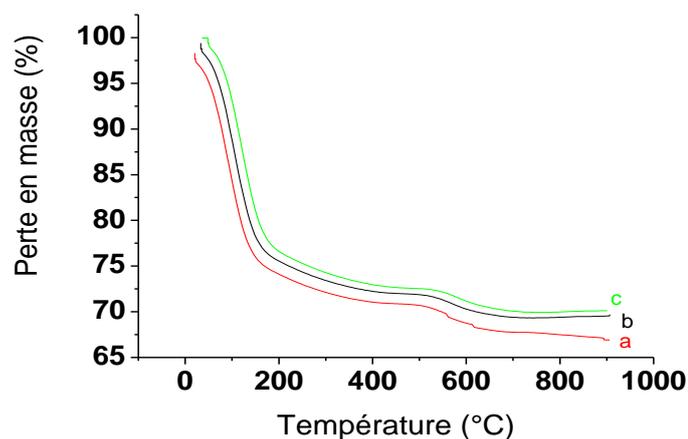


Figure 45 : Courbes thermogravimétriques du film hybride EM /VTAS pour différents rapports molaires a) 2:1, b) 1:1 et c) 1:2.

Comme pour le système TEOS/TVAS, la perte de masse liée à la première étape est probablement attribuée à la déshydratation de l'échantillon (libération d'eau liée et d'eau adsorbée par la surface), à l'évaporation des sous-produits des précurseurs et à l'évaporation éventuelle de AM résiduel. La perte de masse de la deuxième étape peut être associée à la décomposition et à la disparition des groupements organiques. Bien que la perte de masse soit plus importante par rapport au système TEOS/TVAS, l'hybride EM/TVAS apparaît aussi stable. La stabilité est meilleure pour le rapport 1:2. En conséquence, la stabilité thermique de ces hybrides s'améliore en augmentant la teneur de TVAS dans le mélange qui est responsable de l'apport de la fraction minérale. On constate également que la dégradation des

hybrides débute à une température supérieure à 400 °C. Les valeurs des résidus trouvées à 900°C pour l'ensemble des rapports molaires explorés sont données dans le Tableau 13. Comme on peut s'y attendre, les résultats montrent que la masse des résidus augmente légèrement avec l'augmentation de la quantité de TVAS dans le mélange et que la dégradation est moindre pour l'hybride ayant le plus grand résidu.

Molar ratio (EM/TVAS)	Residu (%)
1/2	70.78
1/1	70.28
2/1	67.46

Tableau 13 : résidus des différents hybrides

- **Système GPTMS/APTMS :**

Les pertes de masse pour différents rapports molaires sont données dans la figure 46.

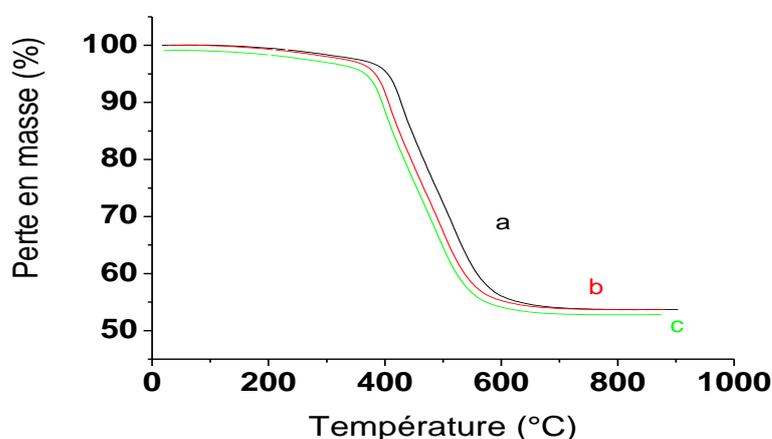


Figure 46 : Courbes thermogravimétriques des films hybrides GPTMS/APTMS pour différents rapports molaires a) 9:1, b) 4:1 et c) 7:3.

Indépendamment du rapport molaire, les pertes de masse de ce système se déroulent également en deux étapes (fig. 26). La perte de masse de la première qui se situe entre 25 et 100°C reste très faible et de l'ordre 1%. Cette perte est attribuée à la perte d'eau et de solvants restants dans le matériau hybride. La deuxième étape qui présente une perte de

masse plus importante s'élevant à 47% est observée dans la gamme de températures allant de 400 à 550°C. Cette perte est principalement due à la décomposition de la partie organique de l'hybride. Bien que la perte de masse soit plus importante par rapport aux deux premiers systèmes, l'hybride GPTMS/APTMS apparaît aussi stable. La stabilité est meilleure pour le rapport 9:1. La dégradation des hybrides débute à une température légèrement supérieure à 400 °C. Les valeurs des résidus trouvées à 900°C pour l'ensemble des rapports molaires explorés sont données dans le Tableau 14. Ces résultats montrent que la dégradation est moindre pour le l'hybride ayant le plus grand résidu.

Molar ratio (GPTMS/VTAS)	Résidu (%)
9/1	47.35
4/1	46.70
7/3	46.65

Tableau 14 : résidus des différents hybrides

Pour conclure cette partie, il est important de souligner que l'augmentation de la stabilité thermique peut être attribuée à la haute stabilité thermique du composant silicaté et l'existence d'une interaction de l'hybride forte entre le silicium et le polymère [38, 39]. Aussi l'obtention d'une température de dégradation élevée pour l'ensemble des hybrides étudiés est principalement due à la présence de liaisons Si-O-Si dans ces hybrides. [40].

III.3.2 Etude de la transition vitreuse

L'analyse DSC a été mise en œuvre pour déterminer la température de la transition vitreuse (T_g) de nos films hybrides. Cette température est un paramètre critique qui régit les propriétés thermo-mécaniques (passage d'un état vitreux (rigide) à un état viscoélastique (souple)) et caractérise donc la température maximale de service (tenue en température) des hybrides. Au lieu de déposer des morceaux solides de l'hybride dans la capsule DSC nous avons préféré utilisé le gel qui mouille entièrement la capsule auquel on fait subir le même protocole décrit dans la section II.4.2 avant de passer à l'analyse DSC. Cette procédure permet de faciliter les échanges thermiques entre l'hybride et la capsule.

Dans notre cas, l'analyse DSC, s'effectue en utilisant deux cycles de températures identiques consistant à chauffer l'hybride de 25 à 220 °C et ensuite à le refroidir de 220 à 25 °C. Le

premier cycle sert à éliminer les produits volatils résiduels alors que le deuxième cycle sert à analyser l'hybride débarrassé de ces produits.

Pour les trois systèmes étudiés les courbes DSC ne présentent pas de sauts représentant la température de transition vitreuse. L'absence de ces sauts pourrait être due à une diminution de la mobilité des chaînes moléculaires suite à la formation du réseau hybride. Ce réseau est par conséquent complètement réticulé avec un degré de cristallinité insignifiant.

III.3.3 Observation à la spectroscopie ATR

Pour déterminer la structure finale du film hybride après son traitement thermique de densification, nous avons eu recours à la spectroscopie ATR (section II.1.2 du chapitre II). Rappelons que pour le film hybride élaboré, les spectres ont été enregistrés dans la gamme spectrale allant de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La résolution choisie est de 4 cm^{-1} et le temps d'acquisition d'un spectre est de 50 s. Les spectres que nous allons présenter correspondent au même rapport molaire (1 :1) pour tous les systèmes. En effet nos mesures ont montré que le rapport molaire ne modifie pas la structure finale de l'hybride mais agit légèrement sur sa composition.

- **Système TEOS/TVAS :** Le spectre ATR de ce système est donné sur la figure 47a.

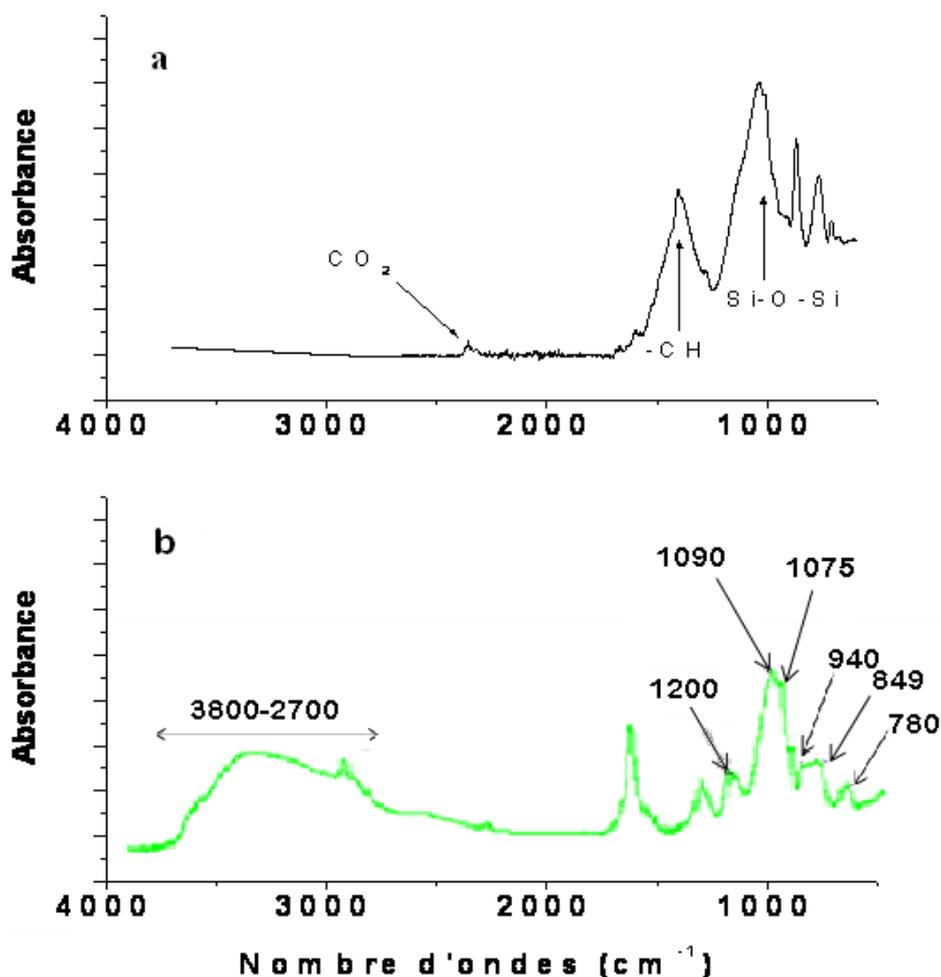


Figure 47: Spectres ATR et FTIR du a) film hybride final et b) matériau hybride obtenu après 20 min de réaction.

Pour s'assurer de la formation du réseau hybride, ce spectre est comparé au spectre FTIR du matériau hybride obtenu après un temps de réaction de 20 min (figure 47b). Cette comparaison montre que les pics correspondant à C = O (1700 cm^{-1}), CH = CH₂ (1624 cm^{-1}) et la bande de SiO-H entre $3700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ont totalement disparu dans le spectre ATR. Cependant des bandes de fréquences similaires sont observés dans les deux spectres. Il s'agit des pics Si-O-Si à 1075 cm^{-1} et C-H à 1410 cm^{-1} représentant respectivement les parties inorganique et organique.

La comparaison des spectres montre que l'intensité des raies dans la zone $850\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ est plus faible dans le cas de l'hybride. Ceci peut s'expliquer par la condensation des groupements silanols qui produit des liaisons Si-O-Si. La disparition de la bande SiO-H à cause d'une part de la condensation et de l'évaporation de l'alcool d'autre part, prouve que le réseau hybride est bien formé.

Le spectre ATR montre également que la partie organique est moins importante dans le réseau que la partie minérale. Ainsi, l'effet de la partie organique peut être considéré comme celui des modificateurs dans les réseaux de verre. La partie organique améliore essentiellement, entre autres choses, les propriétés mécaniques du réseau notamment sa flexibilité.

- **Système EM/TVAS :**

La même comparaison a été faite pour ce système comme le montre la figure 48. On constate que les pics correspondant à C = O (1700 cm^{-1}), -CH = CH₂ (1640 cm^{-1}) et la bande de SiO-H entre $3700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ n'apparaissent pas dans le spectre ATR. Cependant des bandes de fréquences similaires sont observées dans les deux spectres. Il s'agit des deux pics Si-O-Si à 1050 cm^{-1} et Si-O-C à 1100 cm^{-1} . Il faut noter qu'avant la cuisson (spectre FTIR) le premier pic était à 1030 cm^{-1} et le second à 1080 cm^{-1} . Ces déplacements sont synonymes d'un changement de l'environnement moléculaire des différents groupements. Le pic à 1050 cm^{-1} représente la partie inorganique et le pic à 1100 cm^{-1} représente la coexistence des parties organique et inorganique. Le pic de très faible intensité, à 1640 cm^{-1} , représentant le groupe -CH = CH₂, pouvant provenir du TVAS et de l'EM, montre qu'une très faible quantité de ce groupe ne s'est pas polymérisée. Néanmoins, la quantité non polymérisée pourrait être issue principalement du monomère EM puisque dans le spectre du système précédent (TEOS/TVAS) ce pic est absent. Le pic observé à 2930 cm^{-1} dans le spectre ATR représente la liaison -CH₂ acrylique. Cette analyse montre que la quasi-totalité des solvants indésirables (bande entre $3700\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) a été éliminée et que le réseau hybride a été bel et bien formé.

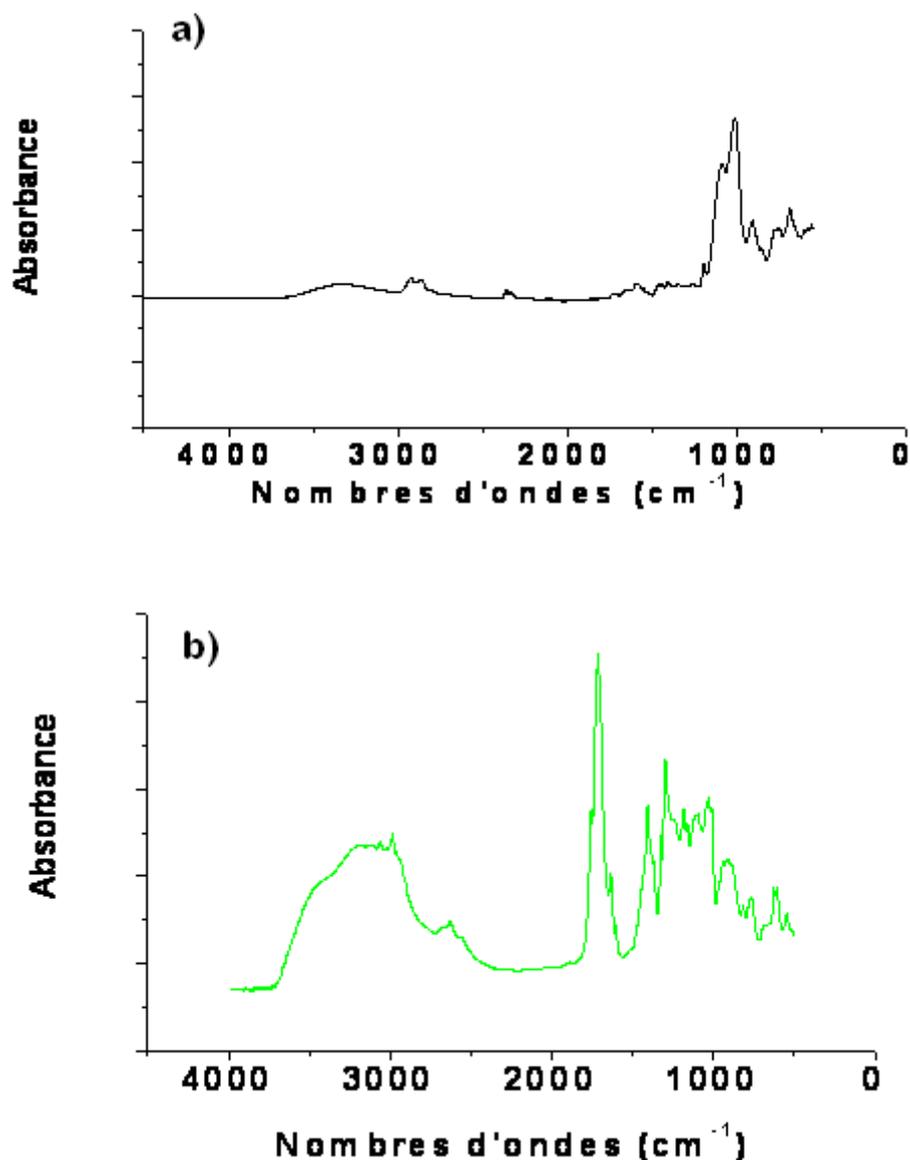


Figure 48: Spectres ATR et FTIR du a) film hybride final et b) matériau hybride obtenu après 20 min de réaction.

III.3.4 Spectroscopie d'émission X

Nos hybrides ont été analysés à l'aide de cette spectroscopie au sein du laboratoire LCPMR de l'université Pierre et Marie Curie. L'énergie primaire des électrons incidents a été fixée à 8 keV avec un flux électronique réduisant au maximum les effets d'irradiation (effets de charge et dégâts d'irradiation). Ce flux correspond à une densité de courant de l'ordre de $0,35 \text{ mA/cm}^2$. Les émissions sélectionnées et dont l'énergie est accessible avec le spectromètre utilisé sont Si K_{β} et O K_{α} . La première correspond à la transition 3p-1s et décrit la distribution des états de valence (occupé) à caractère Si 3p. La seconde correspond à la

transition 2p-1s et décrit la distribution des états de valence (occupé) à caractère O 2p. Dans la suite nous nous contenterons de présenter les résultats liés à l'émission du silicium en utilisant des spectres X de référence obtenus avec du silicium cristallin, du SiC, Si₃N₄ et SiO₂. Pour ces composés, le haut de la bande de valence (K_β) correspond aux états Si 3p hybridés aux états p de l'anion (C, N ou O) et le bas de la bande de valence (K_β') aux états Si 3p hybridés aux états s de l'anion.

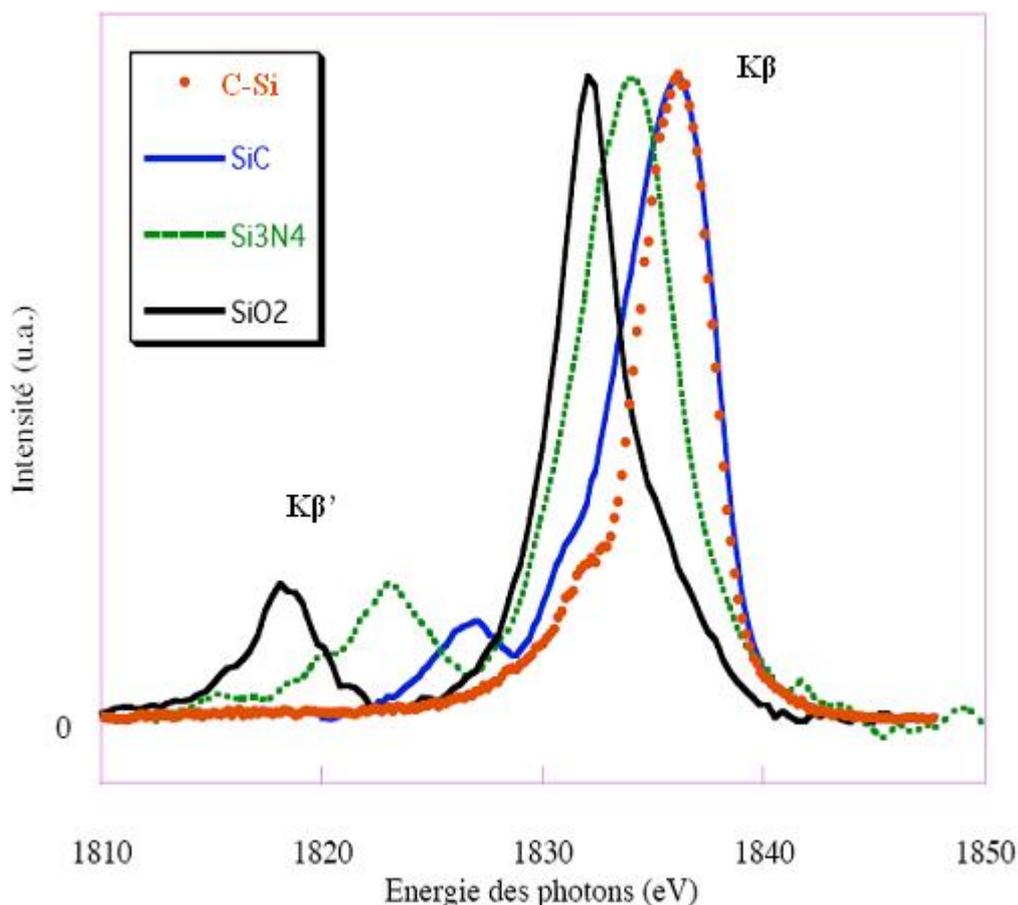


Figure 49 : Spectres X de référence

Les spectres de référence sont donnés dans la figure 49. On y remarque que la forme et la position des différents maxima varient avec l'atome faisant une liaison avec Si. En effet, le maximum se décale vers des énergies de photons plus petites quand l'électronégativité du ligand augmente. De même, la structure secondaire (K_β') s'écarte de plus en plus du pic principal (K_β) quand l'électronégativité augmente.

Nous comparons maintenant le spectre X du système TVAS/TEOS ayant un rapport molaire de 3 : 1, avec celui de la silice (figure 50). On constate que les deux spectres sont très proches, ce qui indique que les atomes de Si dans ce système sont pratiquement dans le même état

chimique que celui des atomes de Si dans la silice (au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène). Néanmoins du côté des grandes énergies de photons l'intensité du spectre X du système TEOS/TVAS est plus grande. Cette augmentation est très certainement due au fait que les atomes de Si ne sont pas tout à fait comme dans la silice. En effet en se référant aux deux précurseurs utilisés on peut considérer que:

- dans le TEOS, les quatre premiers voisins sont bien des atomes d'oxygène, mais les seconds voisins n'ont rien à voir avec ceux qu'on aurait trouvé dans la silice. Néanmoins, il faut signaler qu'en spectroscopie d'émission X les informations obtenues sont locales du fait du peu d'étendue spatiale de la fonction d'onde de la lacune créée sur le niveau de cœur. Autrement dit, cette spectroscopie est plus sensible aux premiers voisins qu'aux seconds.

- dans le TVAS, les premiers voisins sont trois atomes d'oxygène et un atome de carbone. On peut donc s'attendre dans ce cas à un spectre comprenant une composante qui ressemblerait au spectre de SiC où l'intensité est maximale entre 1835 et 1839 eV. C'est dans cette région qu'est observée l'augmentation d'intensité. Cette augmentation ne peut pas être affectée à la contribution du TEOS puisque ce dernier est identique à la silice après hydrolyse.

Ces considérations montrent que le spectre X est bien celui d'un matériau hybride dont la partie organique est apporté par le TVAS.

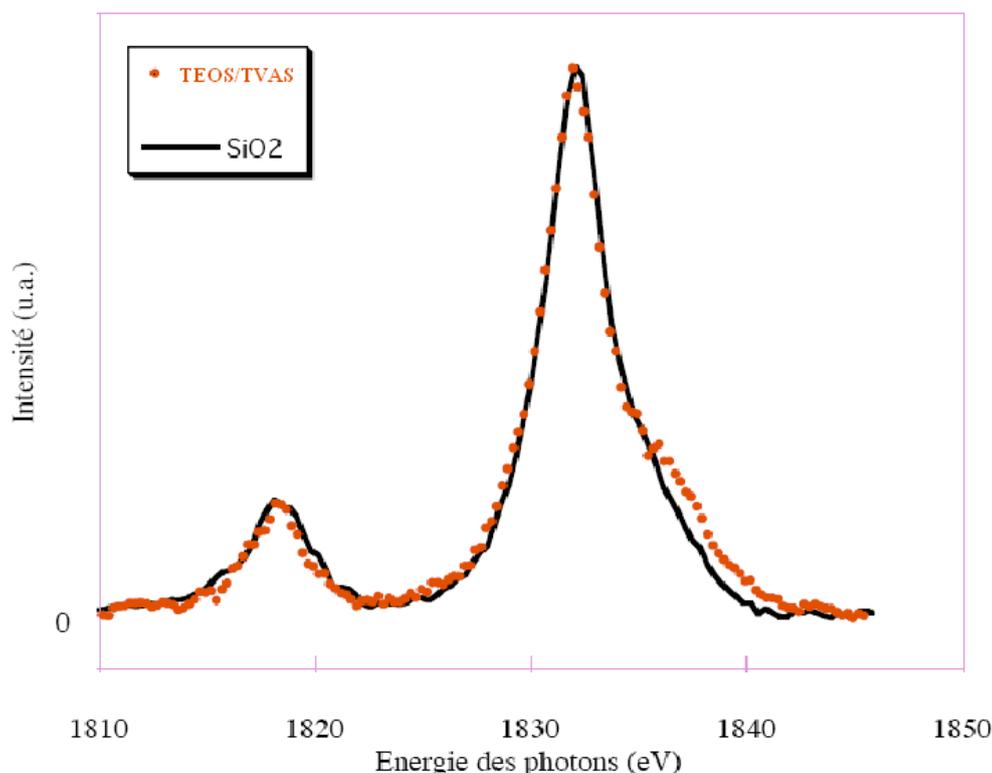


Figure 50 : Comparaison du spectre X de l'hybride TVAS/TEOS (3:1) avec celui de la silice

Nous comparons maintenant les spectres des systèmes TEOS/TVAS, EM/TVAS et AGPTMS/APTMS (figure 51). Les spectres de ces systèmes se ressemblent beaucoup et les atomes de Silicium doivent être dans un environnement semblable. Pour le système EM/TVAS, on observe un large surplus d'intensité du côté des grandes énergies des photons à l'endroit où est présent le maximum du spectre de SiC. En effet, ce surplus pourrait provenir du fait que le précurseur TVAS est combiné avec un monomère qui contribue fortement à l'obtention des liaisons Si-C. L'intensité de la structure secondaire ($K\beta'$) reste constante pour les trois systèmes.

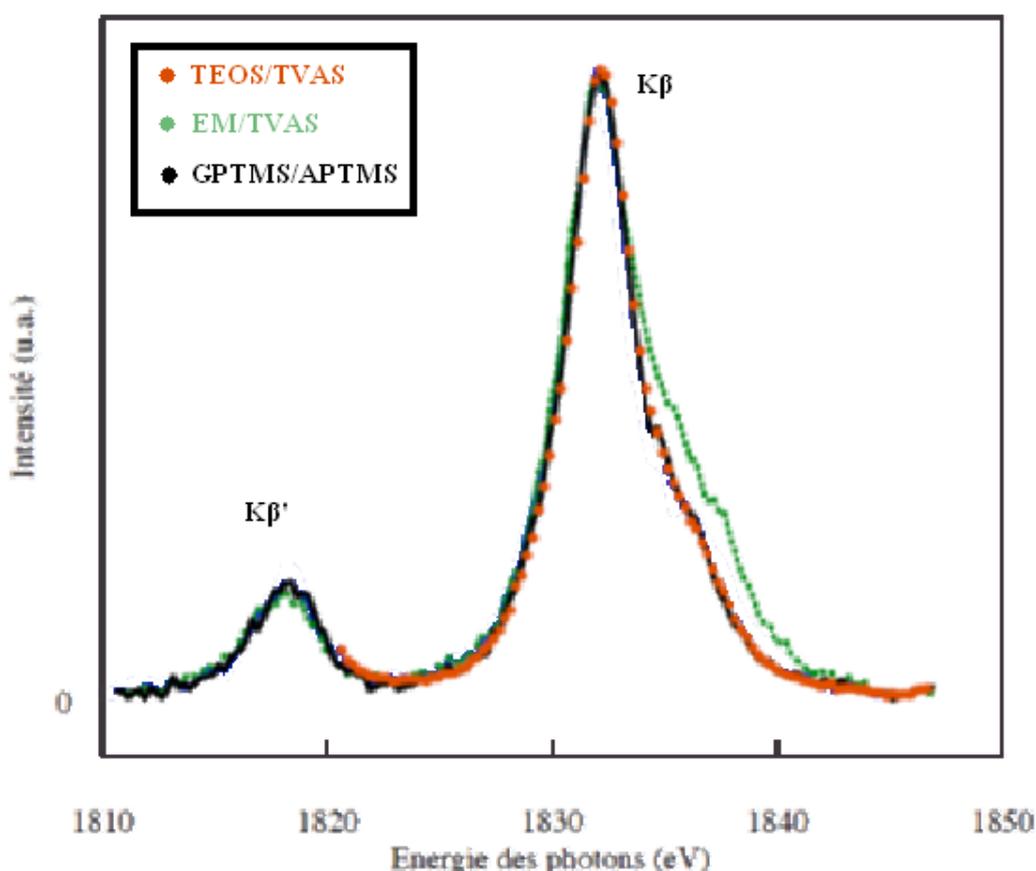


Figure 51 : Comparaison des spectres X des différents hybrides

III.3.5 Analyse XPS

L'atout majeur de cette méthode d'analyse superficielle est de déterminer la nature des liaisons chimiques grâce à ce qu'on appelle le glissement chimique (déplacement en énergie des raies dans le spectre). Pour analyser ce glissement, il est nécessaire de déconvoluer les différentes raies du spectre XPS acquis. La déconvolution a été réalisée à l'aide du logiciel

Fityk décrit succinctement dans la section I.2.1 du chapitre II. Les différentes composantes de chaque raie rendent compte des différents environnements chimiques des atomes analysés. Nos hybrides ont été analysés à l'aide de cette spectroscopie à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est. Les photons incidents proviennent d'un tube à rayons X équipé d'une anode de Mg dont les conditions de fonctionnement sont 10 keV et 15 mA. L'excitation se fait avec la raie monochromatique MgK_{α} d'énergie 1253.6 eV et de largeur à mi-hauteur 0.7 eV. La comparaison des zones de spectres XPS contenant les raies C 1s, Si 2p et O 1s pour les systèmes étudiés est représentée sur les figures 52- 54.

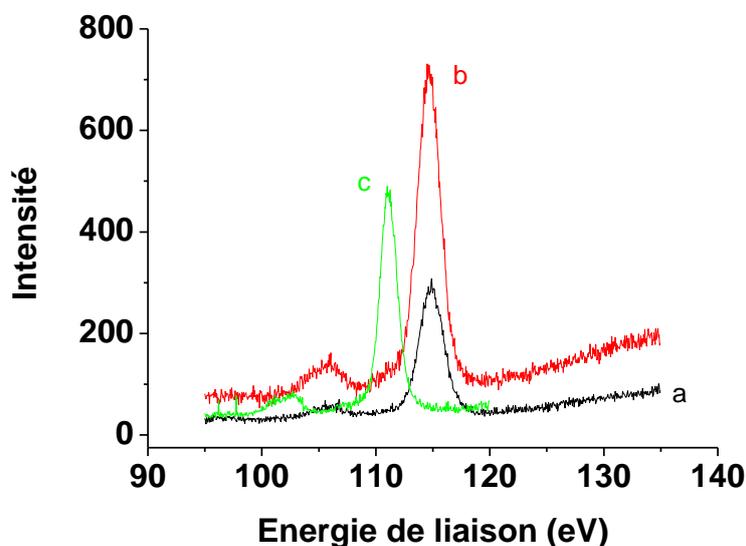


Figure 52 : Superposition des spectres XPS du Si 2p des différents systèmes étudiés :

a) TEOS/TVAS, b) EM/TVAS et c) GPTMS/APTMS

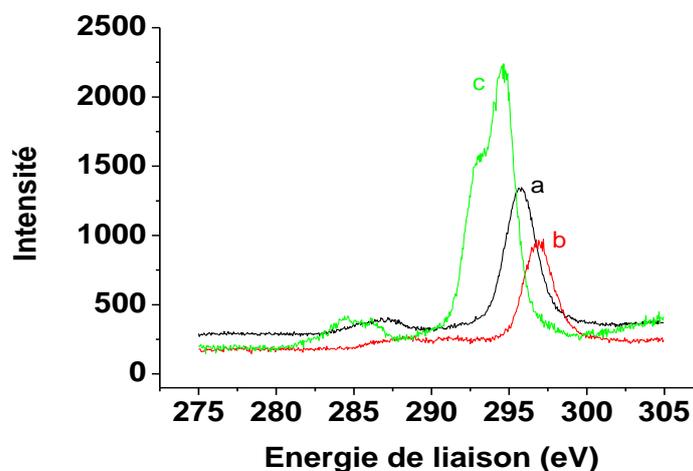


Figure 53 : superposition des spectres XPS du C 1s des différents systèmes étudiés :

a) TEOS/TVAS, b) EM/TVAS et c) GPTMS/APTMS

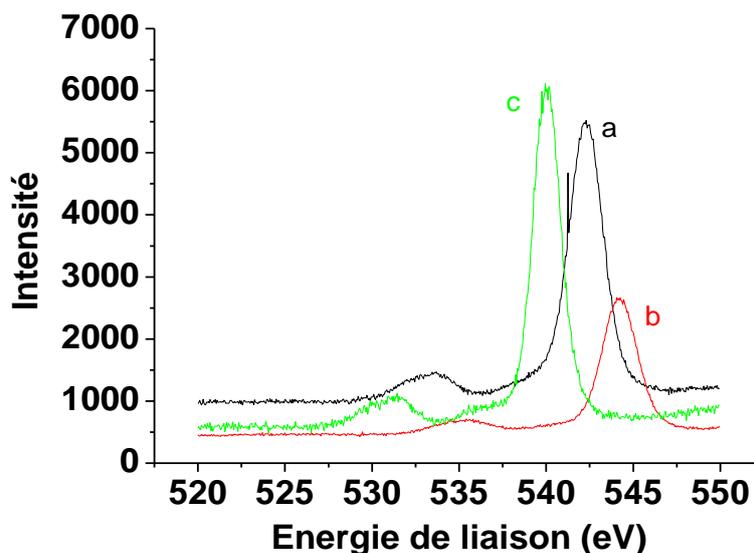


Figure 54 : superposition des courbes XPS du O 1s des différents systèmes étudiés :
a) TEOS/TVAS, b) EM/TVAS et c) GPTMS/APTMS

Indépendamment du système, on constate que l'échelle des énergies de liaison est décalée d'une bonne dizaine d'eV vers les grandes énergies de liaison par rapport à ce qu'on devrait obtenir. Ce décalage est très probablement dû aux effets de charge induits par le bombardement X. En effet, des électrons secondaires sont produits et quittent le polymère qui se charge alors positivement. Le potentiel de surface ainsi créé ralentit les photoélectrons émis qui acquièrent une énergie cinétique (de liaison) plus faible (plus grande) par rapport au cas d'un échantillon non chargé. Ainsi, pour recalibrer les spectres XPS obtenus, une référence est nécessaire. Le pic du carbone de contamination est en général utilisé (fixé à 285.0 eV) mais dans le cas de nos hybrides il est difficile de dire à quelle structure il correspond. Ainsi, pour corriger le décalage nous proposons de fixer l'échelle des énergies en utilisant le pic Si 2p de SiO₂ (celui de plus grande énergie de liaison).

- **Système TEOS/TVAS :**

La déconvolution des spectres XPS (figures 55 a-c) obtenus montre que le pic du carbone présente 3 composantes, celui du silicium 2 composantes, et celui de l'oxygène 3 composantes.

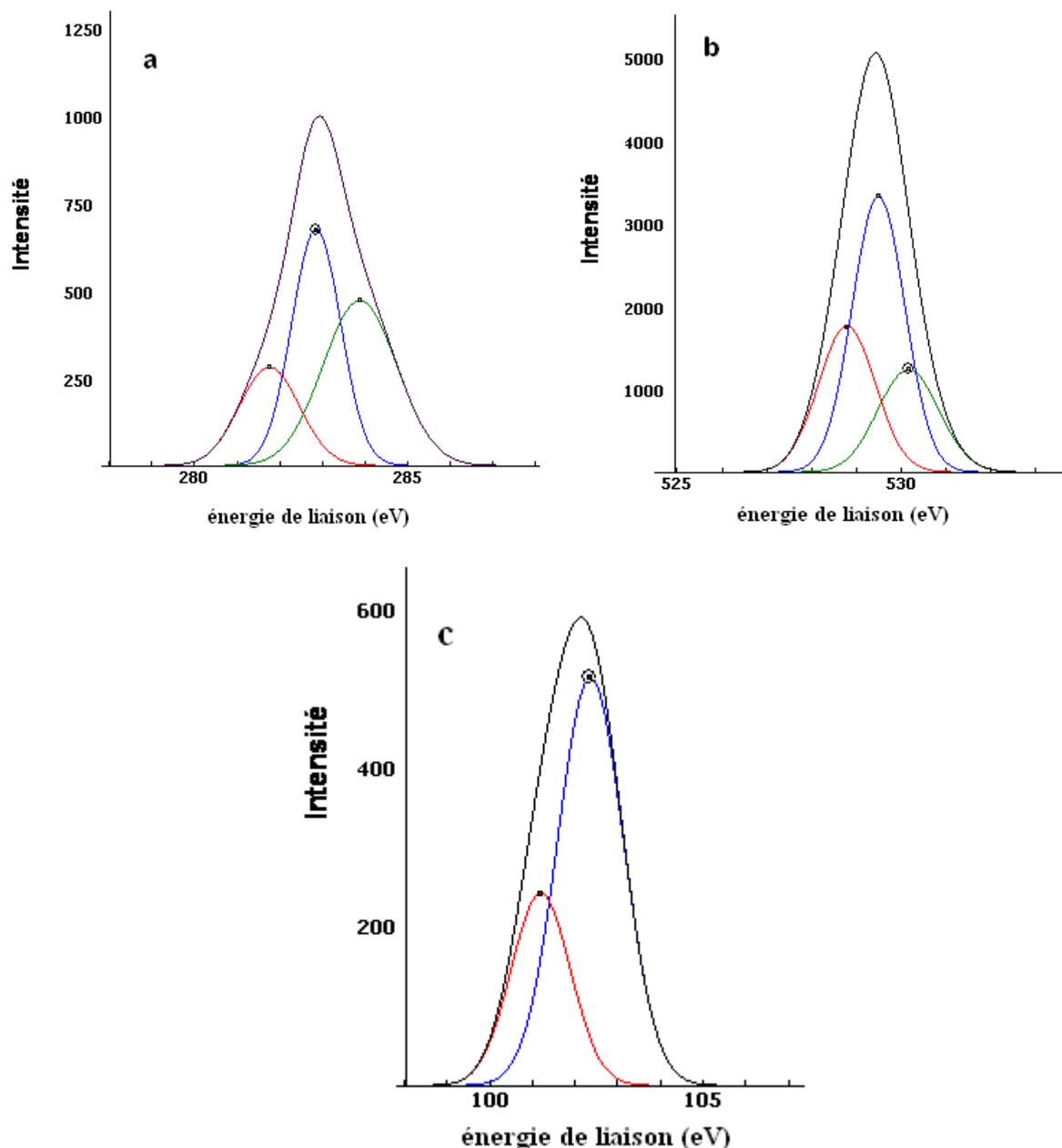


Figure 55 : spectres XPS : a) C 1s, b) O 1s et c) Si 2p pour l'hybride TEOS/TVAS (1:3) en couche mince sur le cuivre

Les trois composantes de la raie C1s ont des énergies de 281.7, 282.8 et 283.8 eV. Les pics à 281.7 et 282.8 eV correspondent respectivement au carbone lié à l'atome de silicium (C-Si) et au carbone lié au carbone et à l'hydrogène (C-C, C-H) alors que le pic à 283.8 eV est attribué au carbone faisant une simple liaison avec l'oxygène (C-O) [41-43].

Le pic O1s est large, indiquant différents états chimiques de l'oxygène. La déconvolution de ce pic donne trois pics positionnés à 528.8 eV, 529.5 eV et 531.4 eV. Le pic à 528.8 eV est attribué à l'oxygène faisant une double liaison avec le carbone (C=O) qui pourrait provenir de

l'acide formé au cours de la réaction et qui n'a pas totalement disparu après le traitement thermique de l'hybride [44, 45]. Le pic à 529.5 eV pourrait être attribué à la liaison simple de l'oxygène avec le carbone C-O [46, 47]. Le troisième pic ayant l'énergie de liaison la plus élevée à 531.4 eV est attribué à l'oxygène lié au silicium O-Si [46, 48].

Le pic de silicium 2p contient deux composantes situées aux énergies 101.1 eV et 102.3 eV. La composante à 102,2 eV est attribuée au groupement Si-O-Si dans le réseau [49] et le pic à 101,1 eV est attribué à la liaison Si-C [50].

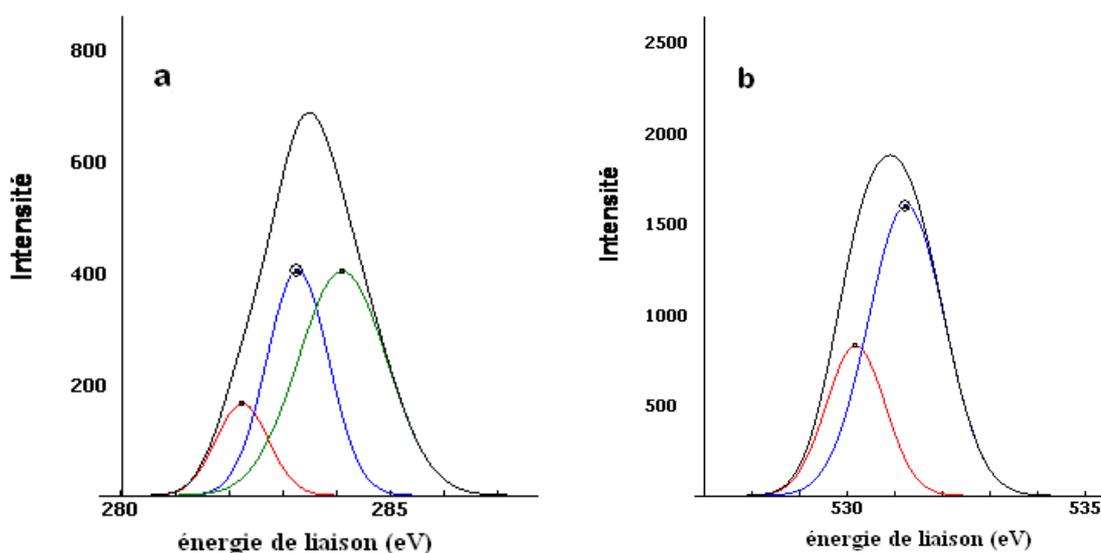
- **EM/TVAS :**

La déconvolution des spectres XPS obtenus (figures 56 a-c) montre que le pic du carbone présente 3 composantes, celui du silicium, 2, et celui de l'oxygène, 2.

Le pic C 1s présente trois pics centrés aux énergies 282.2, 283.2 et 284.1 eV. Les pics à 282.2 et 283.2 eV correspondent respectivement au carbone lié à l'atome de silicium (C-Si) et au carbone lié au carbone et à l'hydrogène (C-C, C-H) alors que le pic à 284.1eV est attribué au carbone faisant une simple liaison avec l'oxygène (C-O) [41-43].

Le pic O1s est large et indique les différents états chimiques de l'oxygène. Ce pic contient deux composantes positionnées à 530.1 eV et 531.2 eV correspondant respectivement à l'oxygène lié au carbone dans Si-O-C [51] et à l'oxygène lié au Silicium dans Si-O-Si [46, 48].

Les composantes du pic Si 2p sont centrées sur les énergies 102,9 eV et 101,3 eV. La première est typique du groupement Si-O-Si des matériaux hybrides à base de Si [51, 52]. La seconde correspond à la présence de liaisons covalentes Si-C [51, 53].



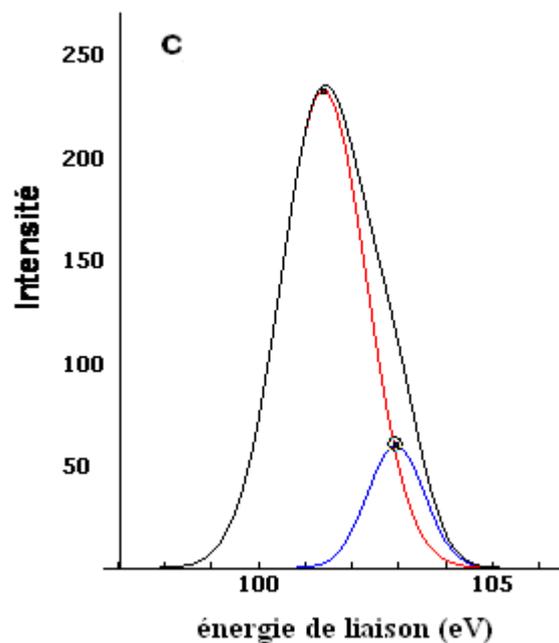
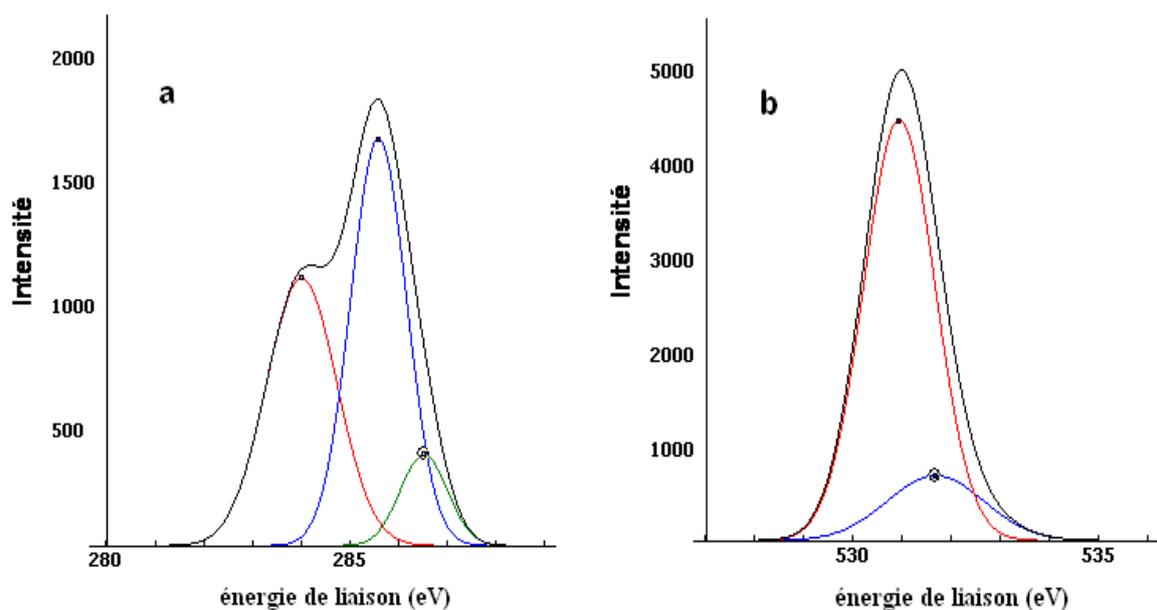


Figure 56 : spectres XPS : a) C 1s, b) O 1s et c) Si 2p pour l'hybride EM/TVAS (1:1) en couche mince sur le cuivre

- **GPTMS/APTMS :**

La déconvolution des spectres XPS (figures 57 a-c) obtenus montre que le pic du carbone présente 3 composantes, celui du silicium, 2, et celui de l'oxygène 2.



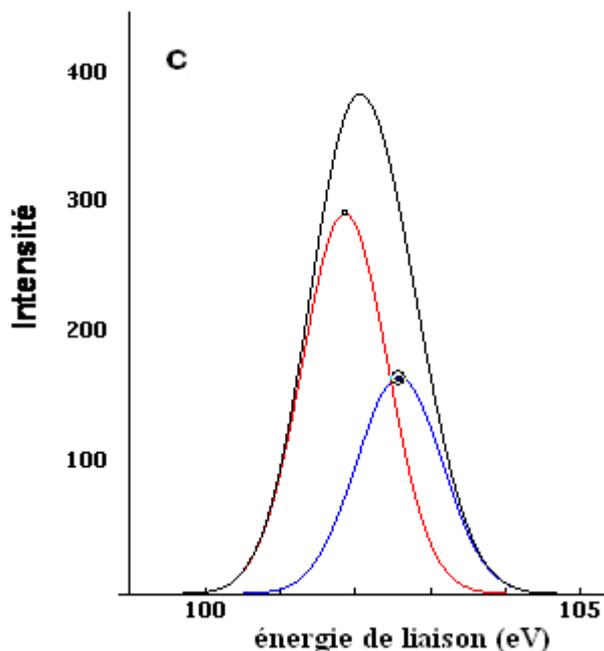


Figure 57 : spectres XPS : a) C 1s, b) O 1s et c) Si 2p pour l'hybride GPTMS/APTMS (9:1) en couche mince sur le cuivre

Les trois composantes de la raie C 1s ont des énergies de 284.0, 285.5 et 286.5 eV. Les pics à 284.0 et 285.5 eV correspondent respectivement au carbone lié à l'atome de silicium (C-Si) et au carbone lié au carbone et à l'hydrogène (C-C, C-H) alors que le pic à 286.5 eV est attribué au carbone faisant une simple liaison avec l'oxygène (C-O) [41-43].

Le pic O1s est large et indique les différents états chimiques de l'oxygène. Ce pic contient deux composantes positionnées à 530.9 eV et 531.6 eV correspondant respectivement à l'oxygène lié au carbone dans Si-O-Si [51] et à l'oxygène lié au Silicium dans Si-O-C [46, 54].

Les composantes du pic Si 2p sont centrées sur les énergies 102,5 eV et 101,8 eV. La première est typique du groupement Si-O-Si des matériaux hybrides à base de Si [51, 52]. La seconde correspond à la présence de liaisons covalentes Si-C [51, 53].

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus pour les trois systèmes en utilisant la spectroscopie XPS sont regroupés dans le tableau 15 conformes à ceux obtenus par la FTIR et l'ATR et confirment donc la formation du réseau hybride via les liaisons Si-O-Si et Si-O-C.

Pic	Energie de liaison (eV)		
	Système 1	Système 2	Système 3
C 1s	281.7	282.2	284.0
	282.8	283.2	285.5
	283.8	284.1	286.5
O 1s	528.8	530.1	530.9
	529.5	531.2	531.6
	531.4		
Si 2p	101.1	101.3	101,8
	102.3	102,9	102,5

Tableau 15 : Energies de liaison des différents pics observés dans les hybrides étudiés

III.3.6 Observation au MEB et analyse EDS

La morphologie et l'épaisseur du film hybride déposé sur un substrat de cuivre ont été caractérisées à l'aide du MEB. La morphologie est obtenue en utilisant l'image d'électrons secondaires donnée sur la figure 58a. A l'exception de certaines particules qu'on observe en raison de la contamination, une surface homogène et lisse a été obtenue. Pour mesurer l'épaisseur, l'échantillon subit une coupe transversale qu'on observe au microscope. A titre d'exemple l'image correspondant au film hybride TEOS/TVAS (1:1) est donnée sur la figure 58b. Les valeurs moyennes des épaisseurs obtenues pour l'ensemble des systèmes étudiés sont regroupées dans le tableau 11 de la section III.2.6.3 de ce chapitre.

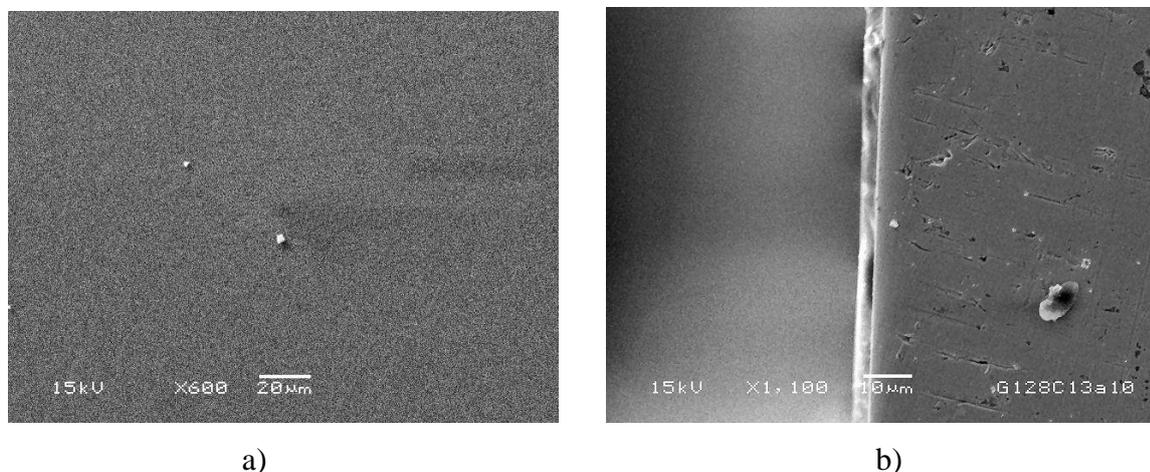


Figure 58 : Images MEB du film hybride a) surface, b) coupe

Pour évaluer la composition chimique du film hybride, l'analyse par spectrométrie X, EDS, a été effectuée. Plusieurs zones d'intérêt sur la surface de l'échantillon hybride ont été explorées et leurs spectres respectifs ont été acquis. Comme on peut s'y attendre, seules les raies X, CK_{α} , OK_{α} et SiK_{α} , ont été observées comme le montre la Figure 59. Par souci de simplification seuls les résultats du système TEOS/TVAS 1:3 ont été présentés dans le tableau 16. Ce dernier donne pour chaque région, la composition massique obtenue pour chaque élément composant le film hybride. Ces résultats montrent clairement que la composition élémentaire de l'échantillon est homogène sur toute sa surface. Ce constat reste valable pour l'ensemble des systèmes étudiés.

Surface	Si (%)	O (%)	C (%)
1	50.6	40.5	8.9
2	49.8	39.8	10.4
3	51.2	40.7	8.1
4	50.7	41.1	8.2
5	52.1	38.4	9.5
6	49.1	42.2	8.7

Table 16 : Composition chimique (% massique) des constituants de l'hybride (TEOS/VTAS) mesurée par MEB-EDS

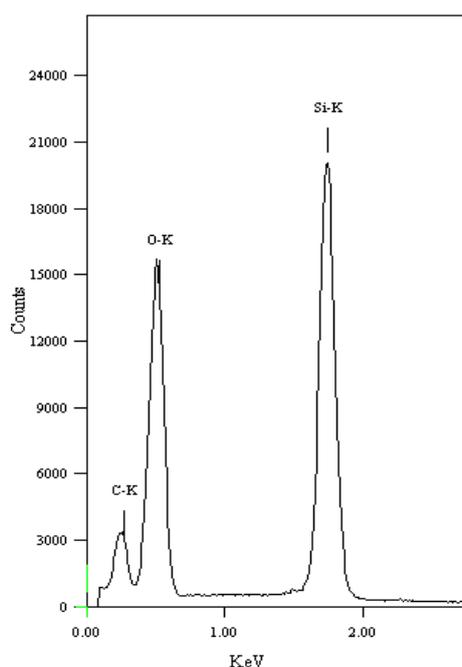


Figure 59 : Spectre EDS de l'hybride TEOS/TVAS (1:3)

III.3.7 Caractérisation mécanique

Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés mécaniques en utilisant l'ultrananointeur décrit dans le chapitre II (section I.6) qui permet de déterminer le module d'élasticité et la dureté du matériau. Pour obtenir, de manière reproductible, ces grandeurs, plusieurs tests ont été réalisés sur chaque échantillon. Les paramètres des cycles de charge-décharge utilisés pour la réalisation des indentations sont regroupés dans le tableau 17.

Paramètres	
Vitesse d'approche	3 $\mu\text{m}/\text{min}$
Type de charge :	mode CMC de 15 cycles
Vitesse de charge	20 secondes
Force maximale	entre 20 et 2000 μN
Force de contact	5 μm
Pause à charge maximale	10 secondes
Vitesse de décharge	10 secondes

Tableau 17 : Les paramètres d'indentation utilisés

Des mesures quasi statiques CMC (Continuous Multi Cycles) sont réalisées. Elles consistent à imposer des cycles de charge successifs à force croissante (figure 60), au même point de la surface. Nous avons volontairement limité la gamme de la force appliquée (tableau 17) pour caractériser exclusivement les propriétés sur les premières centaines de nanomètres (à la surface) assurant ainsi des mesures indépendantes du substrat. Cette procédure permet également d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques avec l'enfoncement.

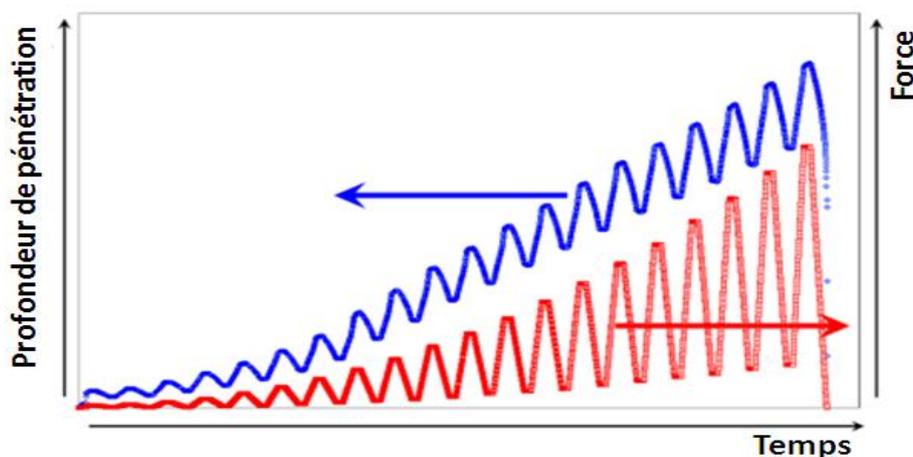


Figure 60 : Cycles de charge-décharge en fonction du temps

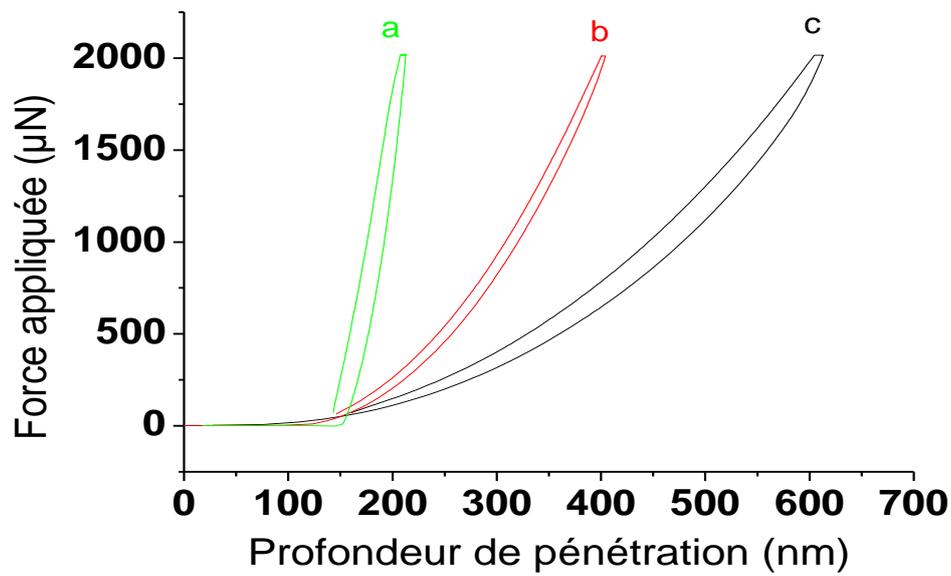


Figure 61 : Courbes d'indentation du système TEOS/VTAS pour différents rapports molaires : a) 3:1, b) 1:1 et c) 1:3

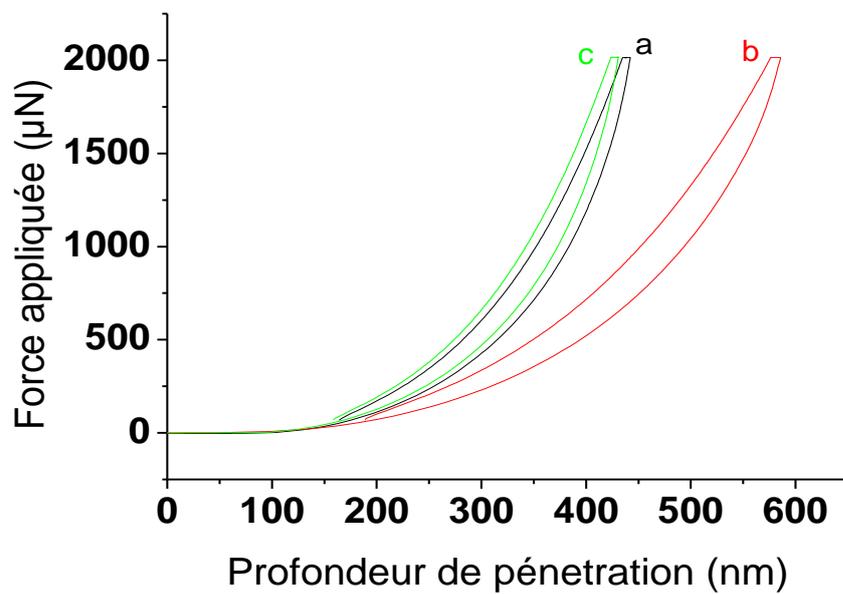


Figure 62 : Courbes d'indentation du système EM/VTAS pour différents rapports molaires : a) 1:2, b) 1:1 et c) 2:1

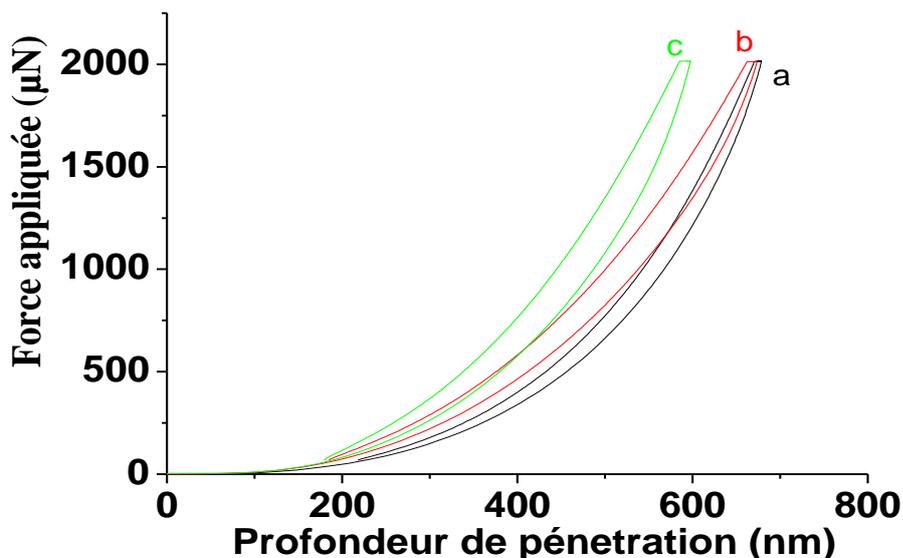


Figure 63 : Courbes d'indentation du système GPTMS/APTMS pour différents rapports molaires : a) 9:1, b) 4:1 et c) 7:3

Les courbes de charge-décharge correspondants aux films hybrides étudiés, ayant différents rapports molaires, sont représentées sur les figures 61-63. Concernant le système TEOS/TVAS (Figure 61), on constate que le film ayant la plus grande teneur en TEOS (3:1) présente un comportement élastique, suivi d'un petit écart de ce comportement. En effet, ce film présente le moins de fluage grâce à sa partie minérale dominante. Cette dernière fournit plus de rigidité au matériau et donc moins de mobilité des chaînes sous charge constante. Les autres films de rapports molaires (1:1) et (1:3) montrent des tendances similaires, mais avec un déplacement des courbes de charge-décharge vers les profondeurs de pénétration plus grandes. Le film avec le rapport 1:3, affiche une augmentation spectaculaire de la pénétration au cours de la charge qui dépasse de loin celles des autres films. Ceci est probablement dû au processus d'écoulement viscoélastique avec toutefois une déformation permanente faible due au fluage (le fait que l'on continue à s'enfoncer dans le matériau alors que la force est maintenue constante).

Pour les autres systèmes, EM/TVAS et GPTMS/APTMS ayant une partie organique plus importante par rapport au système TEOS/TVAS les explications avancées restent toujours valables.

Le module d'élasticité ainsi que la dureté sont déduits des courbes charge-décharge du matériau en utilisant le formalisme décrit dans la section I.6 du chapitre II. Ces deux grandeurs sont représentées en fonction de l'enfoncement de l'indenteur sur les figures 64-69

et pour différents rapports molaires de l'hybride. Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats, trois indentations ont été effectués pour chaque film et à différents endroits.

Dans le cas du TEOS/TVAS (Figure 64) le module d'élasticité ainsi que la dureté augmentent linéairement avec la profondeur pour les rapports 1:3 et 1:1. Le rapport 3:1 donne des duretés très élevées avec des comportements différents. La dureté subit une augmentation suivie d'une diminution alors que le module d'Young augmente fortement et de façon linéaire pour les faibles profondeurs et plus modérément pour des profondeurs plus élevées. Pour les deux premiers rapports molaires l'évolution semble logique et reflète soit l'influence grandissante du substrat soit un gradient de composition dans le revêtement qui conduit à une dureté superficielle plus faible que la dureté à cœur (phénomène de densification, de réticulation...). Le substrat étant a priori plus dur (800 MPa environ (Goodfellow)) que les films hybrides 1:3 et 1:1. Pour le rapport 3:1, l'augmentation de la dureté est liée à un gradient de composition comme pour les deux autres alors que sa diminution à partir de 130 nm de profondeur de pénétration serait due à l'influence du substrat. La dureté du film de rapport molaire 3:1 est beaucoup plus grande que celle du cuivre. Celle du film de rapport 1:1 est également plus grande mais dans le cœur de l'hybride, alors que celle du film de rapport 1:3 est plus faible que celle du cuivre.

Les résultats montrent également que pour une profondeur donnée le module d'Young (Figure 65) ainsi que la dureté sont plus importants en augmentant la teneur en TEOS.

Pour le système EM/TVAS (Figures 66 et 67), la dureté est stable pour les faibles profondeurs de pénétration, puis augmente à partir de 250 nm à cause de l'effet du substrat dont la dureté est plus grande que celles des 3 films de ce système. Le même comportement a été également observé pour le module d'Young et l'interprétation reste la même.

Le système GPTMS/APTMS (Figures 68 et 69) a exactement le même comportement que le système EM/TVAS. Cependant, certaines courbes du module d'élasticité se chevauchent à une certaine profondeur de pénétration et les valeurs du module obtenues restent faibles par rapport aux autres systèmes.

Suite à cette analyse de l'ensemble des résultats obtenus, il est important de souligner que l'influence du substrat est particulièrement précoce, bien avant d'atteindre l'interface. Il faut imaginer qu'au delà de l'emprunte (i.e indent), se forme une bulle de contraintes élastiques qui se propagent dans le matériau. Dès lors que ce champ de contraintes atteint l'interface et se propage au substrat, il y a influence, d'abord sur le module, puis sur la dureté.

Autrement dit, les propriétés du film seront prépondérantes à faible profondeur de pénétration alors que l'effet du substrat sera déterminant à des profondeurs plus élevées. Cet effet est

observé dès que la profondeur d'indentation atteint 10 à 15 % de l'épaisseur du revêtement en ce qui concerne les valeurs de dureté et à des profondeurs de pénétration bien plus faibles en ce qui concerne la mesure du module d'indentation [55].

Pour s'affranchir de l'effet du substrat le choix de la profondeur de pénétration est primordial. La profondeur d'indentation à laquelle le substrat commence à fortement influencer est fonction des caractéristiques mécaniques du film et du substrat mais aussi de l'épaisseur du revêtement et de la forme de l'indenteur. Les profondeurs pour lesquelles les valeurs du module d'élasticité et de la dureté restent constantes sont alors retenues (voir tableau 18). Cependant pour optimiser la charge cela implique que la détermination des propriétés mécaniques du film doit être envisagée uniquement pour de faibles profondeurs d'indentation devant l'épaisseur de l'échantillon. En l'absence d'un palier à faibles charges, on peut envisager, l'extrapolation des courbes $E = f(h)$ et $H = f(h)$ obtenues pour l'ensemble substrat-film, lorsque $h \rightarrow 0$.

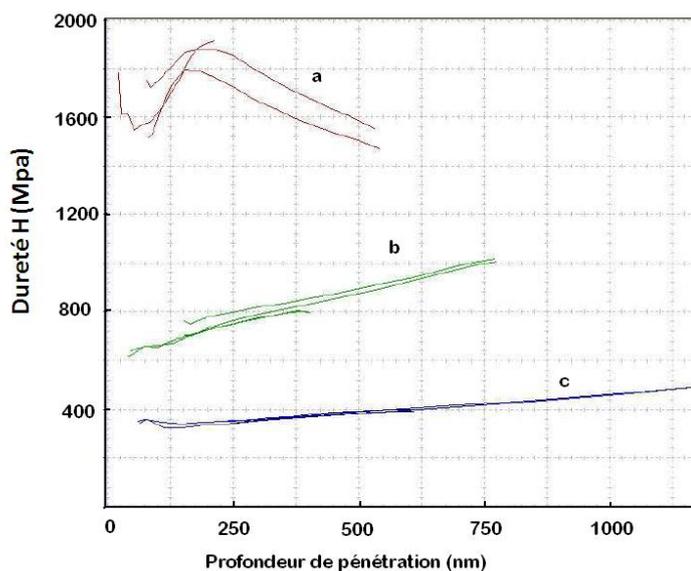


Figure 64 : Evolution de la dureté avec l'enfoncement à charge maximale des échantillons du système TEOS/TVAS a) 3:1, b) 1:1 et c) 1:3

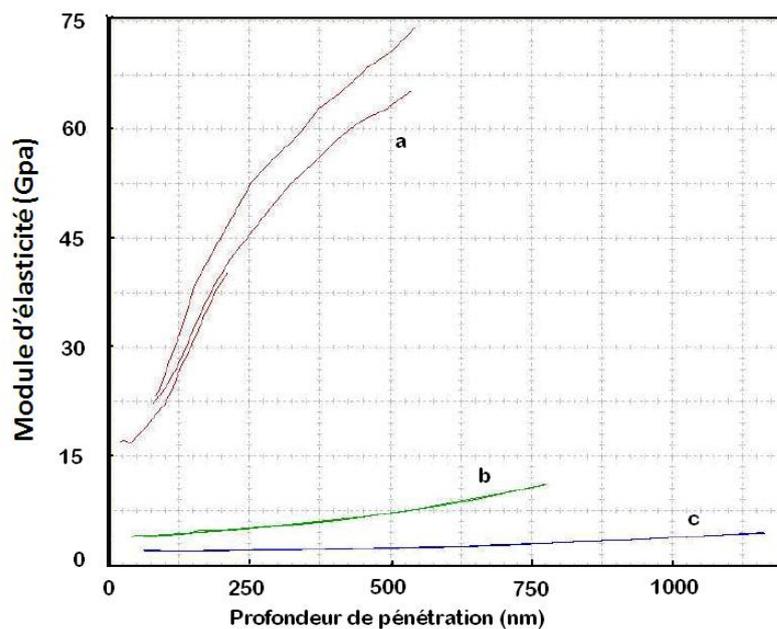


Figure 65 : Evolution du module d'élasticité avec l'enfoncement à charge maximale des échantillons du système TEOS/TVAS a) 3:1, b) 1:1 et c) 1:3

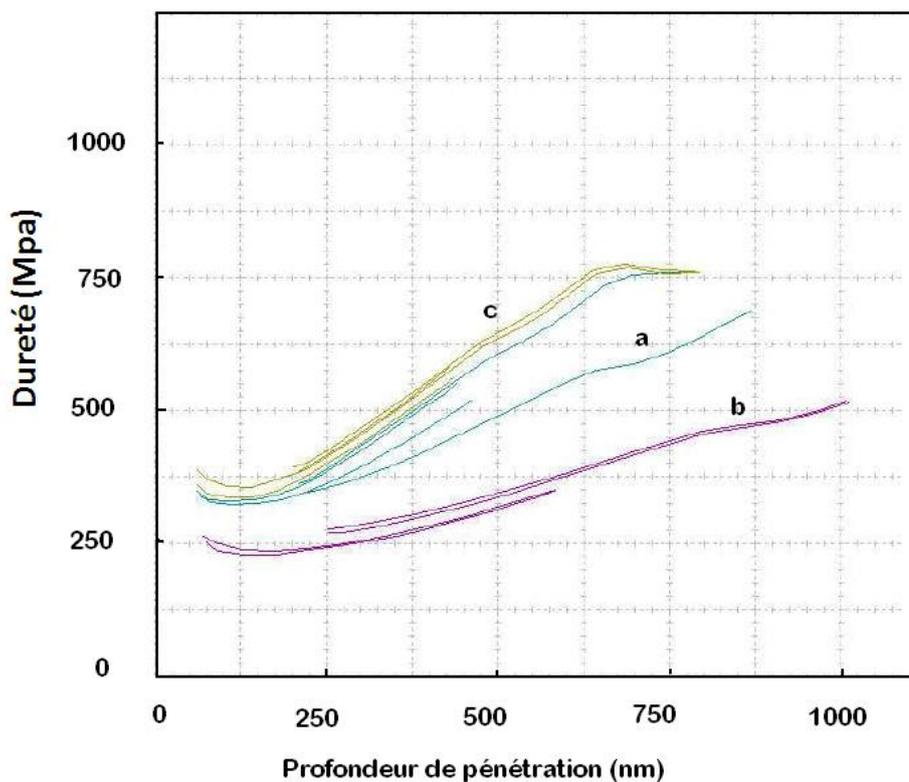


Figure 66 : Evolution de la dureté avec l'enfoncement à charge maximale des échantillons du système EM/TVAS a) 1:2, b) 1:1 et c) 2:1

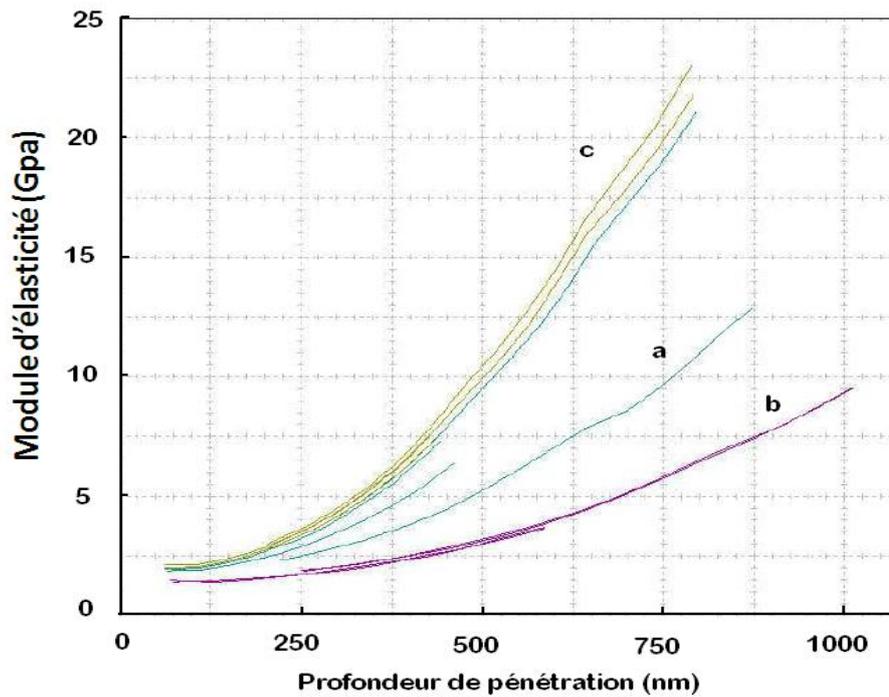


Figure 67 : Evolution du module d'élasticité avec l'enfoncement à charge maximale des échantillons du système EM/TVAS a) 1:2, b) 1:1 et c) 2:1

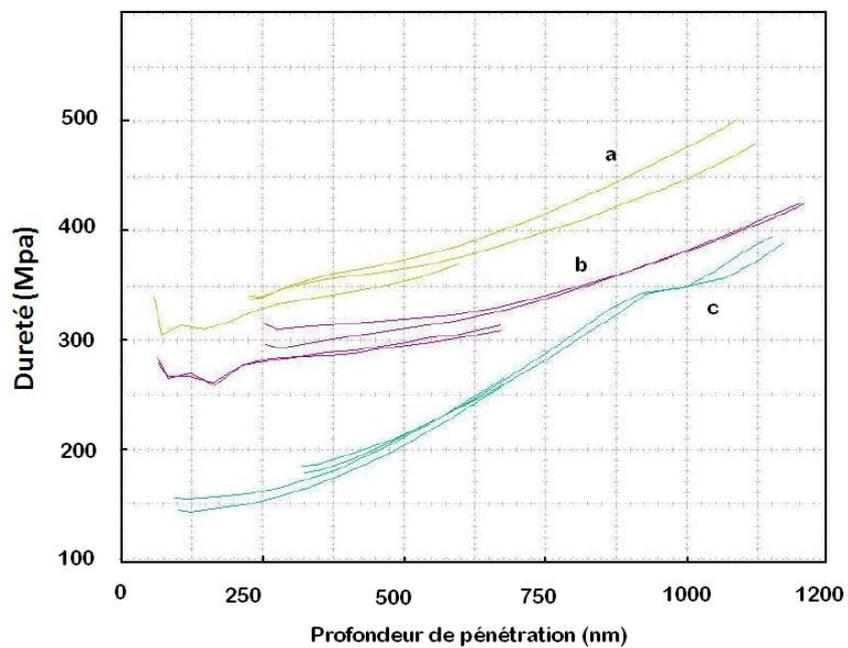


Figure 68 : Evolution de la dureté avec l'enfoncement à charge maximale des échantillons du système GPTMS/APTMS a) 7:3, b) 4:1 et c) 9:1

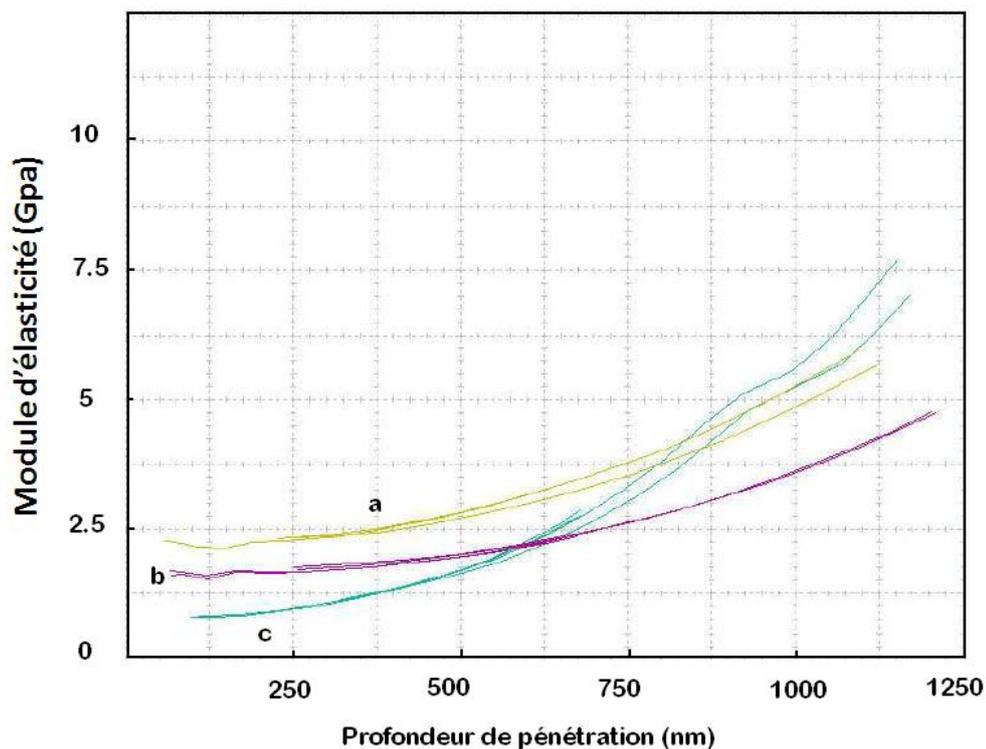


Figure 69 : Evolution du module d'élasticité avec l'enfoncement à charge maximale des échantillons du système GPTMS/APTMS a) 7:3, b) 4:1 et c) 9:1

Référence	Dureté H_{it} (MPa)	Module E_{it} (GPa)
TEOS/TVAS 1:3	350	2.1
TEOS/TVAS 1:1	650	4.2
TEOS/TVAS 3:1	1750	20
EM/TVAS 1:2	340	2.1
EM/TVAS 1:1	250	1.5
EM/TVAS 2:1	370	2.2
GPTMS/APTMS 9:1	150	0.8
GPTMS/APTMS 4:1	270	1.7
GPTMS/APTMS 7:3	320	2.3

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des grandeurs de la dureté et du module d'élasticité à la surface des différents films hybrides élaborés

Conclusion

Les résultats montrent un lien certain entre le module d'élasticité et la teneur de la partie organique. L'augmentation de cette teneur conduit à une chute dramatique dans le module d'élasticité comme le montre la comparaison des valeurs obtenues (tableau 18) pour les hybrides TEOS/TVAS (3:1) et GPTMS/APTMS (9:1), contenant respectivement les précurseurs TEOS (presque minéral), et GPTMS (presque organique). Le module d'élasticité de l'hybride obtenu avec ce dernier est environ 25 fois inférieur à celui obtenu avec le TEOS.

Soulignons enfin que quand les hybrides élaborés sont déposés sur un support autre que le cuivre, tel qu'un film d'emballage (i.e PET), beaucoup plus mou, il est primordial de réduire le gradient de dureté entre le film hybride mince et le support, pour limiter sa fragilisation et sa décohésion.

Le module élastique de ces films d'emballage, qui se situe dans une gamme de quelques GPa, reste faible. Pour l'élaboration de la couche fonctionnelle, il faudra donc éviter l'hybride obtenu avec le système TEOS/TVAS (3:1) qui présente un module beaucoup plus élevé (supérieur à 20 GPa).

III.4 Conclusion :

Ce chapitre était consacré à l'optimisation de la synthèse des films hybrides ainsi qu'à leur caractérisation en utilisant une grande panoplie de techniques. Nous avons étudié en détail par FTIR la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation des différentes combinaisons de précurseurs. Cette étude nous a permis d'optimiser les paramètres d'élaboration tels que la température de réaction et le rapport molaire des précurseurs. La température de travail a été fixée à 70°C et les rapports molaires retenus pour les systèmes TEOS/TVAS, EM/TVAS et GPTMS/APTMS étaient de 1 :3, 1 :1 et 9 :1 respectivement.

Les paramètres principaux (accélération, vitesse de rotation, temps, etc.) du dépôt par spin coating ont été optimisés à l'aide de l'observation et l'analyse des films obtenus par MEB et EDS. Les films homogènes et uniformes correspondent à une accélération de 200 tpm/s et une vitesse de rotation de 1500 tpm pendant 20 s.

Nous avons également pu montrer l'importance du traitement thermique qui garantit la densification des réseaux hybrides. Ce traitement a nécessité le choix, à l'aide de l'ATG, de deux cycles différents de température. L'un concernait les systèmes TEOS/TVAS et GPTMS/APTMS, le second le système EM/TVAS. L'étude de la stabilité thermique des

hybrides, également effectuée par l'ATG, a mis en évidence l'importance de la partie inorganique. L'hybride le plus stable est donc celui ayant une grande teneur minérale.

La spectroscopie ATR nous a permis d'identifier les bandes caractéristiques des différents groupements dans l'hybride obtenu. On a ainsi fait apparaître une augmentation d'absorbance entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} par rapport au précurseur pur. Ce domaine spectral correspond à la formation des ponts siloxane Si-O-Si qui constituent le squelette du réseau ainsi que la liaison Si-O-C qui confirme la présence de la partie organique dans le réseau. L'XPS et la XES ont confirmé les résultats obtenus par l'ATR.

En vue d'étudier les propriétés mécaniques des l'hybrides (module d'élasticité, dureté) la nanoindentation a été utilisée. Les résultats montrent que les propriétés mécaniques du film hybride sont directement liées à la nature et au rapport molaire des précurseurs et à l'état de condensation et de réticulation du réseau final. Les meilleures propriétés mécaniques en adéquation avec les applications en emballage correspondent aux systèmes TEOS/TVAS, EM/TVAS et GPTMS/APTMS ayant respectivement les rapports molaires 1 :3, 1 :1 et 9 :1.

Références

- [1] H. Schmidt, ACS. Symp. Ser. 27 (1988) 333.
- [2] P. Etienne, Thèse de doctorat, Montpellier (1993).
- [3] J.A. Pope, J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst Solids, 1986, 87, 185
- [4] L. Rosch, P. John et R. Reitmeier, Silicon Compounds, Organic, in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed VCH. (1993).
- [5] E. P. Plueddemann, Interfaces in Polymer matrix composites, Academic Press, New-York, (1974).
- [6] J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry. 18 (1988) 259.
- [7] C. Sanchez, F. Babonneau et coll. Matériaux hybride Masson (1996) ISBN 2225 85305-3.
- [8] C. J. Brinker, G. W. Scherer, « Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing » Academic press, INC., San Diego, 1990
- [9] Paul S., Surface Coatings Science and Technology, Wiley, New York, 312 (1996)
- [10] O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari, Polymer, 41, 1657 – 1668 (2000)
- [11] Kasemann R., Schmidt H., Coating for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites, First European Workshop on Hybrid Organic-inorganic Materials, Chateau de Bierville, France, 171-180, 8-10 Nov. (1993).
- [12] L. Perin, S. Calas-Etienne, A. Faivre et J. Phalippou, J. Non- Cryst Solids 325, 1-3 (2003) 224.
- [13] Colthup, Daly and Wiberley, introduction to infrared and raman spectroscopy, 3rd ed., academic press, 1990.
- [14] S.K. Medda, D. Kundu, G. De, J. Non-Cryst. Solids 318 (2003) 149.
- [15] Ding J, Shi W. Polym Degrad Stab 2004;84:159-65.
- [16] Liang H, Shi W. Polym Degrad Stab 2004;84:525-32.
- [17] B. Karmakar, G. De, D. Ganguli, J. Non-Cryst. Solids 272 (2000) 119.
- [18] G. De, D. Kundu, B. Karmakar, D. Ganguli, J. Non-Cryst. Solids 155 (1993) 253.
- [19] H.T. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, Q.G. Du, Polym. Degrad. Stab. 87 (2005) 319.
- [20] C.J.T. Landry, B.K. Coltrain, J.A. Wesson, N. Zumbulyadis, J.L. Lippert, Polymer 33 (7) (1992) 1496.
- [21] Z.H. Huang, K.Y. Qiu, Polymer 38 (3) (1997) 521.
- [22] J. Jang, J. Bae, D. Kang, J. Appl. Polym. Sci. 82 (2001) 2310.

- [23] R.H. Glaser, G.L. Wilkes, *Polym. Bull.* 19 (1988) 51.
- [24] S. Vitry, A. Mezzino, C. Gauthier, J.Y. Cavaille', F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Comptes Rendus Chim.* 6 (2003) 1285.
- [25] Y.Y. Yu, C.Y. Chen, W.C. Chen, *Polymer* 44 (2003) 593.
- [26] V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C.M. Brokken-Zijp, J. Loos, G. de With, *Polymer* 43 (2002) 6169.
- [27] T.C. Chang, Y.T. Wang, Y.S. Hong, Y.S. Chiu, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 1972.
- [28] P. Innocenzi, G. Brusatin, *J. Non-Cryst. Solids* 333 (2004) 137.
- [29] W.L. Walton, R.B. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3985.
- [30] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic, 1964, pp. 193–197.
- [31] Philip G. Harrison, David M. Podesta, *Organometallics*, 1994, 13 (5), pp 1569–1574
- [32] J. Jabboura, b, S. Calasb, S. Gattia, R.K. Kribicha, M. Myaraa, G. Pillea, P. Etienneb and Y. Moreaua, *Journal of Non-Cryst. Solids* 354, (2008), 651-658
- [33] Jae Chul RO and In Jae CHUNG, *J. Non-Cryst. Solids* 110 (1989) 26-32.
- [34] K.A. Mauritz, J.T. Payne, *J. Membr. Sci.* 168 (2000) 39–51
- [35] Geza BANDUR, Lucian RUSNAC, Avram PETREAN, Gerlinde GRANDTNER, Nicoleta PLEȘU and Marc J.M. ABADIE, *Revue Roumaine de Chimie*, 2007, 52(4), 339–344
- [36] C. DECKER, T. NGUYEN THI VIET et H. LE XUAN, *Eur. Polym. J.* Vol. 32, No. 5, pp. 559-567, 1996
- [37] Jiaming Wang, Zhe Lü, Kongfa Chen, Xiqiang Huang, Na Ai, Jinyan Hu, Yaohui Zhang, Wenhui Su, Journal of Power Sources Volume 164, Issue 1, 10 January 2007, Pages 17-23
- [38] Z.K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, Z.N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 2977–2984.
- [39] J.C. Huang, Z.K. Zhu, J. Yin, D.M. Zhang, X.F. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 794–800.
- [40] J.C. Schrotter, M. Smaih, C. Gulzard, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 2137–2149.
- [41] Clark DT, Dilks A. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1979;17:957-76.
- [42] Laoharajanaphand P, Lin TJ, Stoffer JO. *J Appl Polym Sci* 1990;40: 369-84.
- [43] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Second Ed., J. Wiley & Sons, 1990.
- [44] Shih PY, Yung SW, Chin TS. *J Non- A* 2006;65: 779-86.
- [45] Li YS, Tran T, Xu Y, Vecchio NE. *Spectrochim Acta Cryst Solids* 1999;244:211-22.
- [46] Chen X, Hu Y, Jiao C, Song L. *Polym Degrad Stab* 2007;92:1141-50.

- [47] H. Kitoh, M. Muroyama, M. Sasaki, M. Iwasawa and H. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 1464 (1996).
- [48] Li YS, Tran T, Xu Y, Vecchio NE. *Spectrochim Acta A* 2006;65: 779-86.
- [49] P.P. Greco, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 233.
- [50] Bibhu P. Swain, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1589 – 1593
- [51] T.Y. Watanabe, S. Hasegawa, et coll., *J. Solid State Chem.* 164 (2002) 27.
- [52] R. Holm, S. Strop, *Appl. Phys.* 9 (1976) 217.
- [53] E. Paparazzo, M. Fanfoni, E. Severini, *Appl. Surf. Sci.* 56–58 (1992) 866.
- [54] Li YS, Tran T, Xu Y, Vecchio NE. *Spectrochim Acta A* 2006;65: 779-86.
- [55] C. M. Chan, G. Z. Cao, H. Fong, M. Sarikaya, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 148.

Chapitre IV : Etude de la perméabilité et de la microactivité

IV.1 Introduction

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer, par exemple, une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage. En outre, la perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau des emballages joue un rôle important pour la conservation et la qualité du produit emballé : O₂ vers l'aliment, CO₂ vers l'extérieur de l'emballage [1, 2]. Une des propriétés limitantes des matériaux polymères dans le domaine de l'emballage alimentaire est donc leur perméabilité inhérente aux molécules de faibles poids molaires, i.e. les gaz, la vapeur d'eau et les arômes volatils [3]. Ainsi, nous allons déposer des couches hybrides de faible épaisseur sur le support polymère pour améliorer ses propriétés barrière. Si les dépôts métallisés restent plus communs, les dépôts hybrides permettent de limiter la perméabilité des emballages traditionnels (i.e. PET) en répondant en plus à de nouvelles exigences comme la transparence ou encore la compatibilité avec les micro-ondes. Les hybrides améliorent ainsi la conservation du produit emballé et augmente sa durée de vie. Dans ce chapitre, le choix a porté sur l'étude de la perméabilité aux gaz courants (O₂, H₂O) généralement nuisibles à la conservation du produit emballé.

IV.2 Perméabilité

IV.2.1 Définition

On appelle perméabilité (P), la capacité d'une molécule à traverser un milieu solide (i.e film polymère). La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence de concentration de l'espèce considérée [4, 5].

La première loi de Fick est l'équation la plus couramment utilisée pour décrire le transport d'un gaz à travers un film polymère dans le cas idéal (gaz simples et non plastifiants). Le flux spécifique J du gaz perméant est égal à :

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

avec D : le coefficient de diffusion (ou diffusivité) du gaz (m².s⁻¹) ; C : la concentration du gaz dans la membrane (mol.m⁻³) et x : l'épaisseur du film (m)

Si l'on considère une relation linéaire entre la pression de gaz et sa concentration à l'interface

(Loi de Henry), l'équation suivante s'applique :

$$C = S.P \quad (2)$$

avec S : solubilité du gaz dans le film polymère ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)

P : pression du gaz dans le film polymère (Pa)

En supposant que S et D sont indépendants de la concentration du gaz, l'intégration de la loi de Fick sur toute l'épaisseur d du film polymère donne l'expression du flux spécifique de gaz J à travers le film :

$$J = D.S.\frac{\Delta P}{d} \quad (3)$$

La capacité d'un film à transporter un gaz est décrit par le coefficient de perméabilité Pe défini par :

$$Pe = D.S = \frac{Q_{\text{té perméant}} \cdot \text{Epaisseur}_{\text{film}}}{\text{Aire}_{\text{film}} \cdot \text{Temps} \cdot \Delta P_{\text{perméant}}^{\text{amont / aval}}} \quad (4)$$

Pe s'exprime en $\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Toutefois selon les applications de nombreuses autres unités sont utilisées dont les plus courantes sont :

$$\frac{\left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{atm}} \right] \cdot 1,52 \cdot 10^{-11}}{\left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa}} \right] \cdot 1,33 \cdot 10^3} = \frac{\left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{mHg}} \right]}$$

Le coefficient de perméabilité Pe est une propriété intrinsèque du matériau polymère. Il est indépendant de l'épaisseur du film et de la différence de pression amont/aval (force motrice).

Le coefficient de diffusion D (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est le paramètre cinétique du transport global. Comme nous l'avons vu, il décrit la mobilité du pénétrant dans la membrane et dépend principalement de la taille de la molécule de pénétrant, des mouvements des segments de chaînes du polymère et du volume libre de celui-ci.

Le coefficient de solubilité S est la grandeur thermodynamique du transport global. Il représente la quantité de molécules de gaz dissoutes dans la membrane dans les conditions d'équilibre. Il est lié aux interactions gaz/polymère et au volume libre de la membrane.

Le coefficient de perméabilité Pe suit en général la loi d'Arrhénius :

$$Pe = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (5)$$

avec P_0 : facteur pré-exponentiel de perméabilité égal à $D_0.S_0$ ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)

E_p : énergie d'activation du transport global.

R : La constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Plusieurs autres grandeurs sont aussi utilisées pour caractériser le passage du gaz à travers un film :

- ◆ **Taux de Perméance (Permeation rate)** : C'est le coefficient de perméabilité sans tenir compte de la différence de pression.

$$\text{Taux de Perméation} = \frac{\text{Quantité}_{\text{Perméant}} \cdot \text{Epaisseur}_{\text{film}}}{\text{Aire} \cdot \text{Temps}} \quad (6)$$

- ◆ **Perméance** : C'est le coefficient de perméabilité sans tenir compte de l'épaisseur du film. Quand l'épaisseur du film est inconnue, on préférera utiliser la perméance plutôt que la perméabilité.

$$\text{Perméance} = \frac{Q_{\text{t}}^{\text{Perméant}}}{\text{Aire} \cdot \text{Temps} \cdot \Delta P_{\text{perméant}}^{\text{amont / aval}}} \quad (7)$$

- ◆ **Le flux de gaz** : quand il s'agit d'oxygène le flux est noté OTR (Oxygen Transmission)

$$\text{OTR} = \frac{\text{Quantité}_{\text{Perméant}}}{\text{Aire} \cdot \text{Temps}} \quad (8)$$

Le flux de gaz varie avec l'épaisseur et la pression. Il est inversement proportionnel à l'épaisseur.

Généralement, les coefficients de l'équation (4) évoluent dans le même sens en fonction de l'épaisseur du film. La perméabilité sera donc plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique, pour des polymères à l'état caoutchoutique que pour des polymères vitreux, et pour des polymères amorphes que pour des polymères semi-cristallins et/ou orientés.

Dans la littérature, il existe plusieurs travaux concernant les études de la perméabilité des gaz présents dans l'atmosphère à travers les emballages thermoplastiques. La plupart de ces travaux donnent une importance à l'effet des conditions de stockage des produits et à l'épaisseur de l'emballage [6, 7]. Techavises et Hikida [8] ont développé un modèle mathématique basé sur la loi de Fick permettant la simulation de la perméabilité aux gaz (O₂, CO₂, N₂) et à la vapeur d'eau d'un film en polyéthylène basse densité. La perméance des gaz dans les polymères est influencée par de nombreux paramètres intrinsèques à ces matériaux.

J. A. Slee et al. [9] notamment ont montré l'influence de la cristallinité, de l'étirement et de la conformation d'un PET sur la perméabilité à l'oxygène. Il est par ailleurs connu que la densité, la masse moléculaire et autre réticulation sont autant de facteurs importants [10]. A titre d'exemple, le tableau 19 présente quelques valeurs de la perméabilité à l'oxygène de polymères couramment utilisés.

Nom	Abréviation	$P \times 10^{13}$ en	P en $\frac{cm^3}{m^2 \cdot jour \cdot atm}$
		$\frac{cm^3 \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot Pa}$	pour un film de 50 μm
Polytéréphtalate d'éthylène	PET	0,03	35
Polypropylène	PP	1,70	2975
Polyéthylène haute densité	HDPE	0,30	530
Polyéthylène basse densité	LDPE	2,2	380
Polyimide	PI	0,09	155

Tableau 19 : Perméabilité à l'oxygène de quelques polymères (25°C, 0% d'humidité relative) [10].

IV.2.2 Paramètres influençant la perméabilité

L'influence de la nature du gaz perméant, de la structure du polymère, et de la température sur la perméabilité d'un film est le résultat de l'influence couplée de ces paramètres sur D et S. Le Tableau 20 dresse un bilan de l'effet généralement observé des deux protagonistes du transport, gaz et polymère, et de la température sur D, S, et Pe.

Il apparaît que, pour une large gamme de température, gaz, et polymère, les variations du coefficient de solubilité S sont moins importantes que celles du coefficient de diffusion D. De ce fait, ce sont principalement les variations de D qui affectent les valeurs de la perméabilité Pe. Toutefois, la matrice polymère ne doit pas être trop perméable.

Paramètre influant	Effet sur D	Effet sur S	Effet sur Pe
Taille du gaz	--	+	-
Condensabilité du gaz	0	+	+
Réticulation	-	0	-
Cristallinité	-	-	-
Flexibilité des chaînes	+	0	+
Température	++	-	+

Tableau 20 : Influence du système gaz/polymère et de la température sur D, S, et Pe

La perméabilité des polymères vis-à-vis de différents gaz se classent généralement, en fonction de la nature du perméant, selon un ordre qui n'est que peu influencé par la nature chimique du matériau. En d'autres termes, il existe deux catégories de gaz : les gaz rapides et les gaz lents. La première catégorie rassemble, d'une part, les gaz qui présentent une grande mobilité (i.e He et H₂), et d'autre part, les gaz dont le caractère polaire les rend solubles dans les polymères. La catégorie des gaz lents concerne les gaz à la fois peu solubles et peu mobiles, elle rassemble généralement des molécules dénuées de moment dipolaire et ayant un diamètre supérieur à 3 Å : les gaz O₂, N₂, CH₄ et la majorité des molécules polyatomiques font partie de cette catégorie.

Des études ont été faites sur les propriétés de perméabilité gazeuse des matériaux hybrides (de type polymère/silice) synthétisés par voie sol-gel. Comme la perméabilité d'un matériau dépend de la structuration des chaînes, l'introduction d'une phase inorganique dans le milieu va changer cette organisation et ainsi modifier les propriétés de diffusion des molécules gazeuses [11]. La silice dense est un matériau totalement imperméable. Son influence ne va donc pas provenir de ces propriétés intrinsèques, mais des modifications de la morphologie qu'elle va induire. Un paramètre qui doit jouer un rôle important est la présence ou non d'interactions entre le polymère et la silice. Celles-ci vont modifier les volumes libres et l'organisation des chaînes macromoléculaires au voisinage de la silice et ainsi avoir une influence sur la perméance. Les études menées sur ce système par Joly et coll., [11, 12] ont montré que la présence de silice dans une matrice polyimide sans interactions fortes entre les deux phases modifiait les propriétés de perméabilité du matériau. En effet, la perméabilité diminue en augmentant le taux de silice. L'introduction de silice conduit également à une diminution de la perméabilité du fait de l'effet barrière de la phase inorganique. De manière générale, quand il y a réticulation du polymère, on devrait observer une diminution des perméabilités. Cette éventuelle diminution est attribuée à la réduction de la mobilité des chaînes.

IV.3 Mesure de la perméabilité

IV.3.1 Principe et appareillage

Différents montages permettent de mesurer le passage d'un gaz à travers un film. Ils ont pour point commun d'avoir une cellule séparée en deux compartiments par le film. Tout passage de gaz d'un compartiment à l'autre ne pouvant se faire qu'au travers du film. Dans tous les montages le compartiment amont contient le ou les gaz dont on veut tester la vitesse

de passage à une certaine pression. Les différences résident au niveau du compartiment aval. On distingue essentiellement deux types de montage :

1- Après avoir fait le vide, la remontée en pression dans le compartiment aval est mesurée. Cette remontée en pression permet de déterminer la perméabilité. Dans ce type de montage, la mesure peut être effectuée quel que soit le gaz testé. En revanche, le film doit être suffisamment solide pour pouvoir résister à la différence de pression entre le compartiment amont et le compartiment aval.

2- Les deux compartiments sont à la même pression, mais dans le compartiment aval on a un gaz porteur très pur ne contenant pas de molécule de perméant. Le détecteur de perméant est plus complexe qu'un simple capteur de pression (spectromètre de masse, détecteur coulométrique). Mais le film n'a plus besoin d'être très résistant. L'avantage de ce dernier montage réside dans sa meilleure précision dans la mesure de la perméabilité.

Le montage dont nous disposons est Mocon OxTran de type 2.21. Il permet d'obtenir la vitesse de passage de l'oxygène à travers un film polymère.

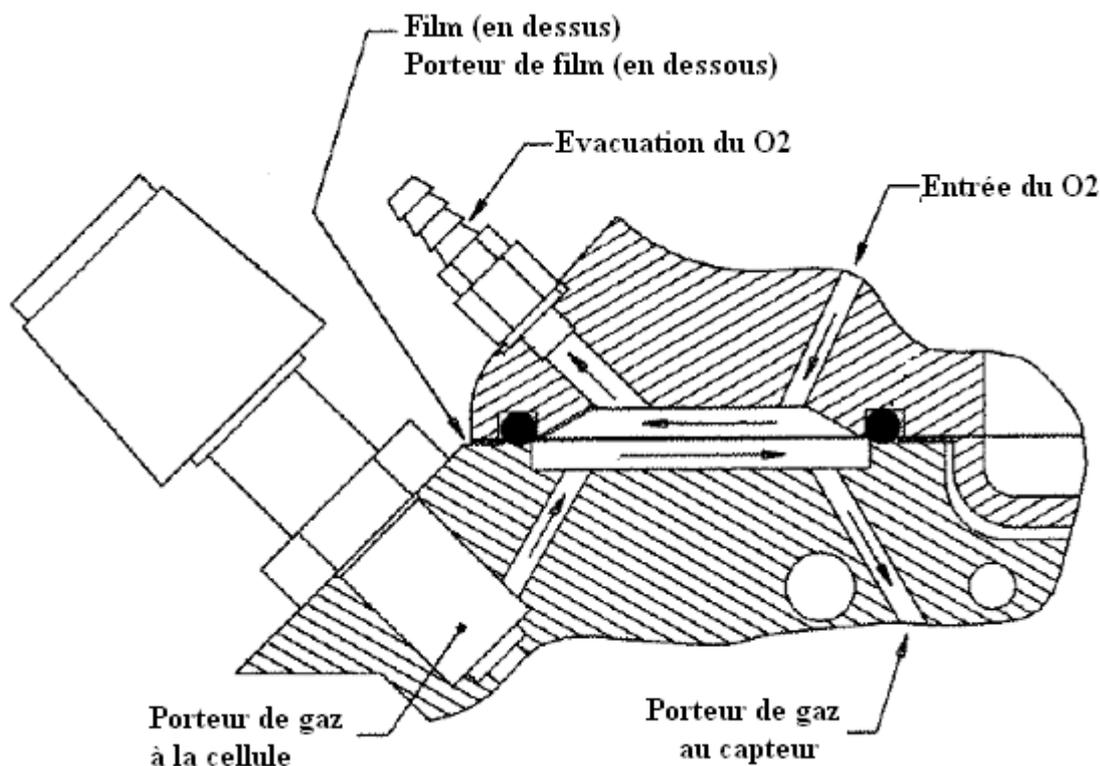


Figure 70 : Vue en coupe d'une cellule de test du perméamètre mis en œuvre

Un échantillon est placé entre deux cavités dans une cellule de test à pression atmosphérique (Figure 70). La cavité inférieure est lentement purgée par un flux de gaz porteur N_2 d'environ 0.5 l/heure et la cavité supérieure contient le gaz d'essais O_2 de débit 0.5 l/heure environ.

L'oxygène passe à travers le film et est transporté par le gaz porteur N₂ en direction du détecteur où un courant de très faible intensité est généré. Le courant est proportionnel à la quantité d'oxygène qui le traverse, par unité de temps et de surface.

La procédure associée à la mesure de la perméabilité se déroule en 4 étapes :

- ◆ L'installation des échantillons : cette étape est délicate car il s'agit d'assurer l'étanchéité entre le compartiment amont et le compartiment aval.
- ◆ Le conditionnement : cette étape essentielle de la mesure consiste à établir les conditions d'équilibre à l'intérieur du film entre le compartiment amont et le compartiment aval pour avoir un flux d'oxygène stable. L'étape de conditionnement peut être particulièrement longue pour les films épais et ayant une perméabilité faible (plusieurs jours).
- ◆ Réglage du zéro : Pour pouvoir soustraire la ligne de base de la mesure de la perméabilité, l'appareil va mesurer l'oxygène résiduel dans le gaz porteur sans passer par la cellule de mesure,
- ◆ Mesure : en général on effectue une série de mesures par échantillon de manière à s'assurer que le conditionnement a permis d'atteindre un flux d'oxygène stable.

Les cellules permettent de calculer le volume de gaz (O₂ ou vapeur d'eau) en centimètres cubes qui pénètre à travers un mètre carré de film par unité de temps et de pression. Ces valeurs sont données en cm³.µm / (m².jour.bar).

IV.3.2 Résultats

Après avoir préparé les sols, on les dépose sur des substrats en PET de diamètre 5 cm et d'épaisseur 400 µm. Ces films ont été mis au four à 60°C pendant 24 h pour leur permettre de finir la condensation et la réticulation sans pour autant modifier les caractéristiques du PET. La perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau de ces films circulaires a été mesurée en utilisant la cellule MOCON avec une précision de 0,1 cm³.µm/(m².jour.bar) à température ambiante et 50% d'humidité relative. Les paramètres utilisés pour l'étude de la perméabilité des films hybrides sont regroupés dans le tableau 21 :

Perméabilité à l'oxygène	Perméabilité à la vapeur d'eau
Température : 23°C	Température : 23°C
Humidité relative : 49% pour N ₂ et 41% pour O ₂	Humidité relative : 50%
Pression atmosphérique	Pression atmosphérique
Concentration O ₂ : 100%	

Tableau 21 : Paramètres utilisés pour l'étude de la perméabilité

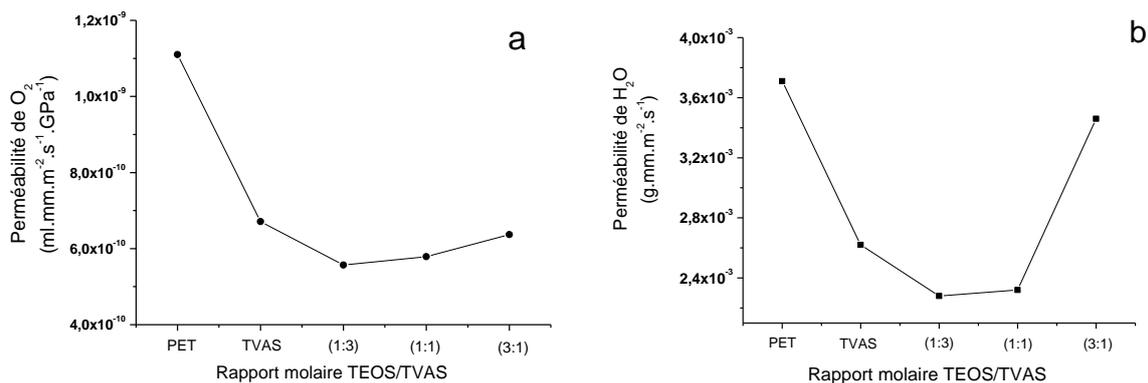


Figure 71 : Perméabilité à a) l'oxygène et de b) la vapeur d'eau des films hybrides TEOS/TVAS à différents rapports molaires

La figure 71 présente l'évolution de la perméabilité à la vapeur d'eau et de l'oxygène des films hybrides organiques-inorganiques en fonction du système choisi. Les valeurs de la perméabilité sont aussi rassemblées dans le Tableau 22.

Echantillon	Perméabilité de l'oxygène (ml.mm.m ⁻² .s ⁻¹ .GPa ⁻¹)	Perméabilité de la vapeur d'eau (g.mm.m ⁻² .s ⁻¹)
PET	1,11.10 ⁻⁹	0,00371
TVAS	6,71.10 ⁻¹⁰	0,00262
TEOS/TVAS (1 :3)	5,57.10 ⁻¹⁰	0,00228
TEOS/TVAS (1:1)	5,79.10 ⁻¹⁰	0,00232
TEOS/TVAS (3:1)	6,37.10 ⁻¹⁰	0,00346

Tableau 22 : Perméabilité des films hybrides du système TEOS/TVAS: comparaison avec le PET

On constate que les deux courbes ont la même allure, une diminution suivie ensuite d'une augmentation. Ce comportement est en adéquation avec la teneur du TEOS. En effet, la grande quantité de TEOS dégrade la perméabilité à l'oxygène à cause de la présence de microfissures liées à la grande différence entre les propriétés mécaniques du film hybride et celles du support PET qui provoquent une décohésion entre les deux (voir chapitre III).

La perméabilité à la vapeur d'eau du film PET est abaissée de 12,2% à partir de 3,71.10⁻³ jusqu'à 2,28 g.mm.m⁻².s⁻¹ par la déposition d'un film mince de TEOS/TVAS (1:3). En effet, la perméabilité à la vapeur d'eau des films hybrides montre un comportement similaire à

la perméabilité à l'oxygène, présentant un minimum pour le même film hybride à savoir TEOS/TVAS (1:3). Les mêmes raisons que pour la perméabilité à l'oxygène en sont responsables. De plus, pour le TEOS/TVAS (3:1), la partie minérale hydrophile qui est beaucoup plus importante que la partie organique, expliquerait l'augmentation nette de la perméabilité de la vapeur d'eau.

En conséquence, on peut donc conclure qu'il existe un optimum de quantité en partie inorganique (TEOS) à ne pas dépasser pour obtenir les meilleures propriétés barrière du film hybride. Dans notre système, le film TEOS/TVAS de rapport molaire 1:3 semble être la meilleure combinaison afin de réduire au maximum la perméabilité de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Les résultats montrent également qu'une quantité excessive de TEOS mène à la formation de microfissures, dues aux contraintes capillaires qui se produisent souvent pendant le processus de séchage.

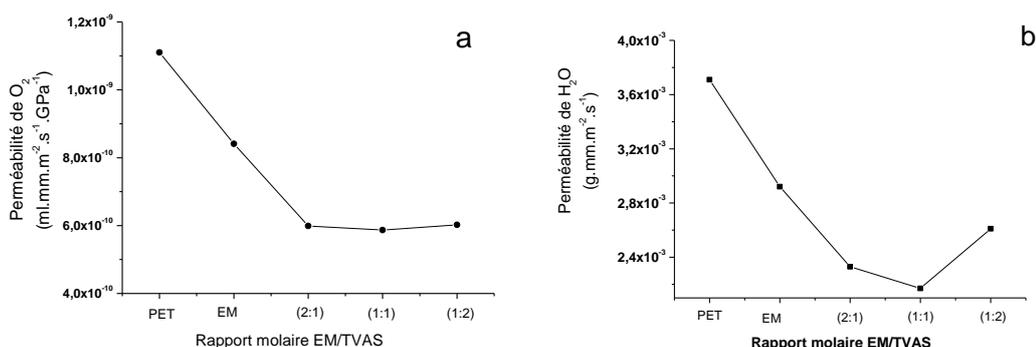


Figure 72 : Perméabilité à a) l'oxygène et de b) la vapeur d'eau des films hybrides EM/TVAS à différents rapports molaires

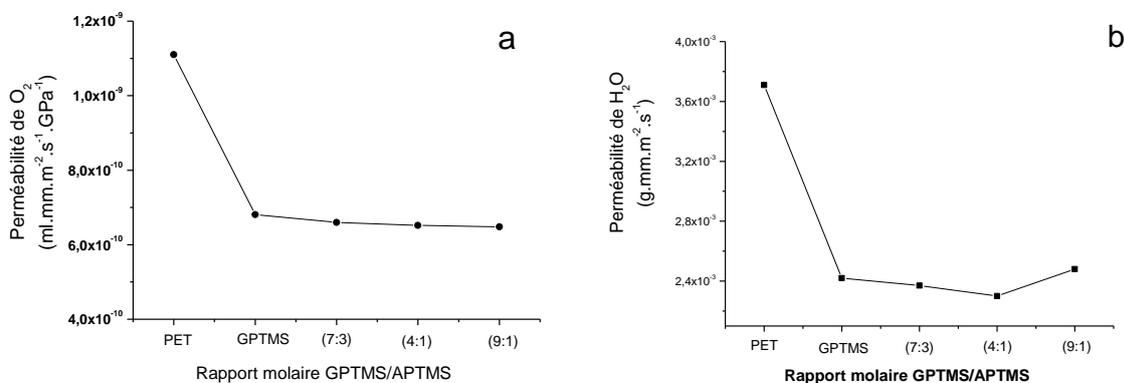


Figure 73 : Perméabilité à a) l'oxygène et de b) la vapeur d'eau des films hybrides GPTMS/APTMS à différents rapports molaires

Le même comportement de la perméabilité a été également observé pour les systèmes EM/TVAS et GPTMS/APTMS (figures 72 et 73). Ce résultat montre que les films hybrides ont bel et bien été formés et qu'ils jouent un rôle très important dans la réduction de la perméabilité de l'emballage.

Pour une meilleure lecture des résultats, le tableau 23 montre le pourcentage de la décroissance de la perméabilité de l'oxygène du meilleur film de chaque système étudié par rapport à celle du PET (substrat utilisé pour le dépôt de film hybride).

Système	Amélioration
TEOS/TVAS	50%
EM/TVAS	47%
GPTMS/APTMS	42%

Tableau 23 : Amélioration relative de la décroissance de la perméabilité de l'oxygène des films hybrides déposés sur PET.

Donc on peut déduire que la perméance à travers le polymère substrat (PET), est principalement due aux défauts disponibles dans le revêtement. Cependant, le comportement des molécules d'eau est différent et il pourrait être dû à l'interaction des molécules d'eau avec le film hybride déposé [13]. Malgré ces défauts signalés, la perméabilité à l'oxygène des films hybrides est généralement plus faible de deux ordres de grandeur que celle du polymère non revêtu, comme indiqué dans le tableau 22.

IV.4 Etude antimicrobienne

IV.4.1. Introduction

Il est bon de préciser les différences entre les notions d'emballage actif et passif. La fonction de l'emballage passif est de protéger le contenu contre les altérations de l'environnement, sans modifier la composition et les propriétés des produits emballés. C'est le rôle assigné à l'emballage à la fois par la législation européenne et par l'habitude. D'une manière générale, l'emballage est enfermé dans cette unique fonction de protection. La définition d'un emballage actif qui s'applique essentiellement au domaine de l'alimentaire commence à rencontrer un consensus. Il s'agit de systèmes qui modifient l'environnement de l'aliment (par un dégagement de substances, un piégeage, une neutralisation...) pour augmenter sa durée de vie

et/ou préserver ses propriétés organoleptiques. On peut trouver les absorbeurs (d'oxygène, d'humidité, d'éthylène), les relargueurs d'additifs (anti-microbiens, arôme...), les préparateurs (actions sur l'aliment pour améliorer sa conservation).

L'établissement d'une atmosphère modifiée active dans l'emballage est utilisé pour limiter la prolifération des micro-organismes. La réduction de la teneur en O₂ permet de limiter la croissance des germes aérobies.

L'effet bactéricide de l'argent sur plusieurs bactéries parmi elles la célèbre *Escherichia coli*, a été étudié ainsi que d'autres bactéries comme *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus Niger* et des cultures *Penicillium phoeniceum*. Les tests effectués ont démontré que les nanoparticules d'argent montrent un effet antibactérien prononcé [14-18]. Il a été montré que les nanoparticules d'argent ont une plus grande efficacité antibactérienne et antifongique que les nanoparticules de cuivre.

IV.4.2. Tests

Le but de cette étude est de déterminer l'effet antibactérien de Nanoparticules d'argent (N_{Ag}) fixées sur les films hybrides. Deux configurations ont été étudiées, il s'agit de nanoparticules incorporées dans le sol avant dépôt sur le substrat de PET ou de nanoparticules déposées sur le système Hybride/PET. Les micro-organismes utilisés sont : *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacillus plantarum* et *Penicillium camemberti*. Ces souches, non pathogènes, appartiennent au même genre que les micro-organismes contaminants les aliments.

On a incorporé des nanoparticules d'argent dans le film hybride préparé puis on a déposé l'ensemble sur le substrat. On a également déposé des films hybrides sans nanoparticules pour pouvoir comparer leur activité à celle des films avec particule. L'ensemble est comparé à l'activité du PET seul. Le tableau 24, donne l'ensemble des systèmes étudiés:

1	Témoin positif
2	Film PET vierge
3	Film PET + couche hybride
4	Film PET + couche hybride + NP _{Ag} incorporées
5	Film PET + couche hybride + NP _{Ag} déposées

Tableau 24 : Liste des échantillons testés

Les essais de microbiologie ont été effectués au sein du laboratoire de Microbiologie (UFR Pharmacie de Reims) en collaboration avec Madame Gangloff. Afin de pouvoir détecter l'effet antimicrobien, des cinétiques de croissance bactérienne (*E.coli*) sont réalisées en suivant la Densité Optique à 600 nm en fonction du temps.

Les bactéries sont mises en culture en milieu liquide afin d'obtenir un deuxième repiquage qui constituera la culture de travail. Les suspensions bactériennes d'essai, bactéries en phase de croissance à une concentration comprise entre $1,5 \times 10^7$ et 3×10^7 CFU/mL.

Les films ont été mis en contact avec les suspensions bactériennes à température ambiante sous agitation pendant 30min, 1h, 3h et 24h.

IV.4.3. Résultats

La figure 74 montre qu'aucune activité antimicrobienne n'est aperçue en utilisant des nanoparticules d'Ag élaborées dans notre laboratoire. Nous avons montré que cette absence d'activité est due à l'inefficacité de ces nanoparticules. On a eu alors recours à des nanoparticules commerciales de chez Aldrich.

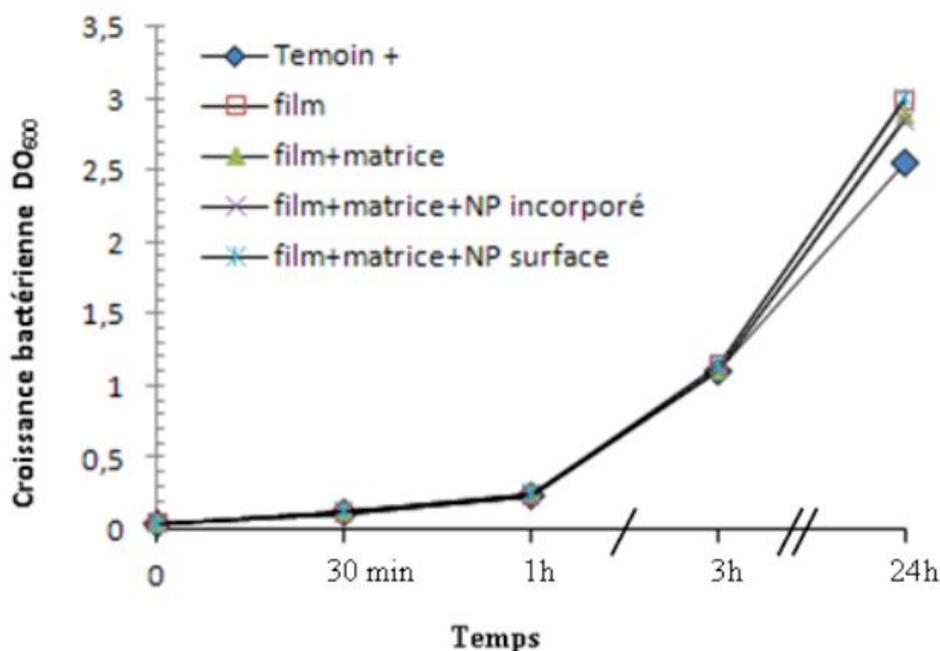


Figure 74 : Croissance bactérienne des différents échantillons

Une deuxième série d'essais a donc été effectuée pour ces nouvelles nanoparticules ainsi que pour les films dans lesquelles elles ont été incorporées. Les résultats des tests sur les nanoparticules seules et les témoins sont donnés sur la figure 75.

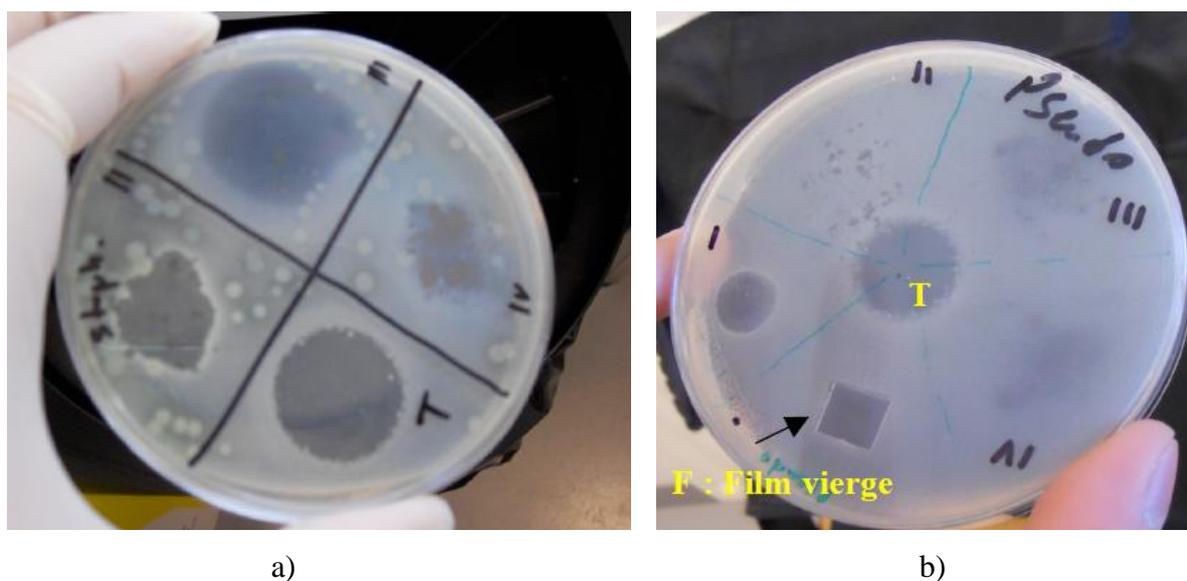


Figure 75 : Activité : a) anti-staphylococcique et b) anti-pseudomonas.

Ces tests sont réalisés dans des boîtes de Pétri stériles, sous hotte. Les poudres déposées sur une gélose présentent toutes une activité antibactérienne vis-à-vis de *E. coli* et *S. aureus*. On s'intéressera dans les deux cas qu'au compartiment II qui représente l'activité positive des nanoparticules d'argent ainsi qu'aux témoins qui sont l'eau de javel et le film vierge.

Le fait que le film vierge, qui a été déposé sur la gélose, ne permet pas de croissance bactérienne est lié à une inhibition physique de la croissance plutôt qu'à une réelle activité antimicrobienne. Cependant, cela veut dire que nous ne pouvons pas appliquer les films directement sur la gélose pour conclure que ce sont bien les produits «adsorbés/fixés» sur le film plastique qui présentent une activité antimicrobienne. Un autre moyen de faire le test est nécessaire.

D'autre part, l'activité des poudres est réelle, mais elle reste faible, il faut donc trouver un moyen de ne pas mettre les films avec un grand volume de milieu pour éviter l'effet de dilution et le non contact des bactéries avec les poudres « adsorbés/fixés » sur les films.

Pour pouvoir faire un suivi de la densité optique en fonction du temps un autre essai a été réalisé qui consiste à mettre les films en contact avec 1,5 mL de culture bactérienne. Deux souches bactériennes ont été testées : *E. coli* et *S. aureus*. Pour pouvoir faire les 2 tests, les films ont été coupés en 2. La densité des films est telle que le film reste à la surface du milieu, les films sont donc mis tête-bêche dans le milieu. La densité optique de départ (DO600nm) pour l'*E. coli* est de 0,12 et pour la *S. aureus* est de 0,11.

Le tableau 25 montre les résultats obtenus pour la croissance de la densité optique des différents échantillons après deux heures d'incubation.

Echantillon	DO600nm pour E.coli	DO600nm pour S.aureus
T+	1,3	1,34
Poudre de NP _{Ag} seule	1,28	1,18
Film PET vierge	1 ,14	1,16
Film PET + hybride1 + NP _{Ag}	1 ,1	1,06
Film PET + hybride2 + NP _{Ag}	1,14	1,08
Film PET + hybride3 + NP _{Ag}	1,16	1,14

Tableau 26 : Croissance de la densité optique des différents échantillons après deux heures d'incubation

Les nanoparticules d'argent présentent une légère activité antibactérienne vis-à-vis de E. coli. Vis-à-vis de S. aureus, ces nanoparticules présentent une très légère activité. Tous les films semblent avoir le même impact sur la croissance bactérienne même le film seul (vierge). Il est donc impossible, dans ces conditions, de pouvoir dire que la fonctionnalisation des films permet d'obtenir une activité antimicrobienne.

Le tableau 27 montre les résultats obtenus pour la croissance de la densité optique des différents échantillons après quatre heures d'incubation.

Echantillon	DO600nm pour E.coli	DO600nm pour S.aureus
T+	2,367	2,83
Poudre de NP _{Ag} seule	1,864	2,198
Film PET vierge	1 ,683	2,064
Film PET + hybride1 + NP _{Ag}	1 ,798	2,131
Film PET + hybride2 + NP _{Ag}	1,864	2,198
Film PET + hybride3 + NP _{Ag}	1,898	2,098

Tableau 27 : Croissance de la densité optique des différents échantillons après quatre heures d'incubation

Les nanoparticules d'argent présentent toujours une activité antibactérienne vis-à-vis de *E. coli*. Vis-à-vis de *S. aureus*, les nanoparticules présente une activité accentuée par rapport à une incubation de 2h. Tous les films semblent toujours avoir le même impact sur la croissance bactérienne même le film seul (vierge). Il est donc à nouveau impossible, dans ces conditions, de pouvoir dire que la fonctionnalisation des films permet d'obtenir une activité antimicrobienne.

Conclusion

A ce stade des essais, les résultats obtenus ne permettent pas de confirmer l'activité antibactérienne des films hybrides fonctionnalisés avec des nanoparticules d'argent, étant donné que le PET seul possède aussi un pouvoir antibactérien. Deux hypothèses pourraient être émises. D'une part, les nanoparticules sont piégées dans film hybride et leur concentration en surface est si faible pour exercer une activité antibactérienne plus forte que celle du PET seul. D'autre part, il se peut que la méthodologie d'essai (conditions, technique de détection, ...) ne soit pas adéquate pour distinguer les différents comportements des échantillons. D'autres essais sont en cours pour optimiser cette caractérisation.

Références

- [1] HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., GAVARA, R. Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, Vol. 47, 4370-4374
- [2] TAWFIK, M. S., DEVLIEGHEREA, F., HUYGHEBAERT, A. Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET. *Food chemistry*, 1998, Vol. 61, N°. 1/2, 157-162
- [3] Cava. D., Lagaron, J.M., Lopez-Rubio, A., Catala, R. & Gavara, R. 2004, *Polymer testing* 23, 551-557.
- [4] SOARES, N. F. F., HOTCHKISS, J. H. Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice. *Packaging Technology and Science*, 1999, Vol. 12, 111-118
- [5] ULLSTEN, N. H., HEDENQVIST M. S. A new test method based on head space analysis to determine permeability to oxygen and carbon dioxide of flexible packaging. *Polymer Testing*, 2003, Vol. 22, 291–295
- [6] JASENKA, G., KATA, G., ZELIMIR, K., NADA, C. Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging. *Polymer Testing*, 2001, Vol. 20, 49-57
- [7] DEL NOBILE, M. A., LICCIARDELLO, F., SCROCCO, C., MURATORE, G., ZAPPA, M. Design of plastic packages for minimally processed fruits. *Journal of Food Engineering*, 2007, Vol. 79, 217–224
- [8] TECHAVISES, N., HIKIDA, Y. Development of a mathematical model for simulating gas and water vapor exchanges in modified atmosphere packaging with macroscopic perforations. *Journal of Food Engineering*, 2008, Vol. 85, 94–104
- [9] J. A. Slee, G. A. J. Orchard, D. I. Bower, and I. M. Ward, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **27**, 71 (1989).
- [10] H. Yasuda, and V. Stannet, *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [11] C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez and M. Escoubes; Sol-gel polyimidesilica composite membrane : gas transport properties, *J. Memb. Sci.* (1997) 130; 63-74.

- [12] C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcar and R. D. Noble; Polyimide-Silica composite materials : How does silica influence their microstructure and gas permeation properties?, *Chem. Mater.* (1999) 11; 2331-2338.
- [13] Henry BM, Dinelli F, Zhao KY, Grovenor CRM, Kolosov OV, Briggs GAD, et al. A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films. *Thin Solid Films* 1999;356:500.
- [14] Q.L. Feng, J. Wu, G.O. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim and J.O. Kim. *J. Biomed. Mater. Res.*, 52 (2000), p. 662
- [15] N. Silvestry-Rodriguez, Sicairos-Ruelas, C.P. Gerba and K.R. Bright. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 191 (2007), p. 23.
- [16] H. Gentry and S. Cope. *Nurs. Stand.*, 19 (2005), p. 51.
- [17] A. Dror-Ehre, H. Mamane, T. Belenkova, G. Markovich, A. Adin, *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 339, Issue 2, 15 November 2009, Pages 521-526.
- [18] R.R. KHAYDAROV, R.A. KHAYDAROV, Y. ESTRIN, S. EVGRAFOVA, T. SCHEPER, C. ENDRES, 2009, I. Linkov and J. Steevens (eds.), *Nanomaterials: Risks and Benefits*, 287-297.

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif d'étudier les potentialités de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux pour les utiliser dans le domaine de l'emballage où ils joueront le rôle barrière que ne possèdent pas les polymères usuels. Trois types de matériaux hybrides TEOS/TVAS, EM/TVAS et GPTMS/APTMS tous de classe II, ont été synthétisés. Ce choix présente de nombreux avantages, par rapport à la classe I, à savoir une meilleure compatibilité des précurseurs utilisés et la présence d'une liaison forte, Si-C, entre la partie minérale et la partie organique de l'hybride. Le protocole de la synthèse des hybrides a été établi en étudiant la cinétique de la réaction sol-gel à l'aide des techniques FTIR et ATG d'une part et en s'inspirant de travaux semblables trouvés dans la littérature d'autre part. La température de la réaction d'hydrolyse et de condensation, la teneur en eau et le pH ont été optimisés.

Les conditions expérimentales du dépôt de l'hybride par spin-coating ont été également optimisées en choisissant l'accélération, la vitesse, le temps de dépôt, qui conduisent à des films homogènes et uniformes. La température de cuisson permettant d'avoir un réseau réticulé et dense a été déterminé en utilisant l'ATG et l'ATR. Les films déposés sur des substrats en cuivre ont été caractérisés du point de vue de leur état de surface et de leur épaisseur par microscopie électronique à balayage. Les couches minces hybrides présentent un excellent état de surface et sont uniformes. L'homogénéité de la composition de ces couches a été vérifiée en utilisant la spectroscopie EDS associée au MEB.

Pour s'assurer de la formation du réseau hybride siloxane réticulé, plusieurs techniques de caractérisations (FTIR, ATR, XES et XPS) ont été mises en œuvre et ont confirmé la formation des ponts Si-O-Si et Si-O-C caractéristiques de ce réseau. La caractérisation mécanique par nanoindentation, en déterminant le module d'élasticité et la dureté, a montré que les meilleures propriétés mécaniques en adéquation avec les applications en emballage correspondent aux systèmes TEOS/TVAS, EM/TVAS et GPTMS/APTMS ayant respectivement les rapports molaires 1 :3, 1 :1 et 9 :1. Les résultats obtenus sur la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau des hybrides déposés sur le PET ont montré que ces hybrides possèdent une grande propriété barrière. La perméabilité a été abaissée d'un facteur 2. Des modifications chimiques du matériau notamment dans le choix du rapport molaire ont permis d'atteindre cette diminution considérable tout en préservant les qualités optiques des films minces. Pour cela, le choix de concentration en précurseur dans le sol est

très important. Les quelques résultats obtenus sur l'activité antimicrobienne des hybrides dopés aux nanoparticules d'Ag sont prometteurs et nous encouragent à poursuivre cette étude.

Finalement cette thèse nous a permis d'élaborer des matériaux hybrides barrière ayant des propriétés mécaniques très intéressantes et compatibles avec le PET. La faible perméabilité aux gazs (O_2 et H_2O) montre que ces hybrides peuvent être appliqués dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Annexe 1

$$n_{R'_nSi(OR)_{4-n}} = \frac{m_{R'_nSi(OR)_{4-n}}}{M_{R'_nSi(OR)_{4-n}}}$$

$$m_{H_2O} = n_{R'_nSi(OR)_{4-n}} \times (4-n) \times M_{H_2O}$$

TEOS : $n = 0$

Pour 1g de précurseur :

$$\text{TEOS} = 208,33 \text{ g/mol} \qquad m_{H_2O(\text{TEOS})} = 0,346 \text{ g}$$

$$\text{TVAS} = 232 \text{ g/mol} \qquad m_{H_2O(\text{TVAS})} = 0,232 \text{ g}$$

$$\text{APTMS} = 176 \text{ g/mol} \qquad m_{H_2O(\text{APTMS})} = 0,307 \text{ g}$$

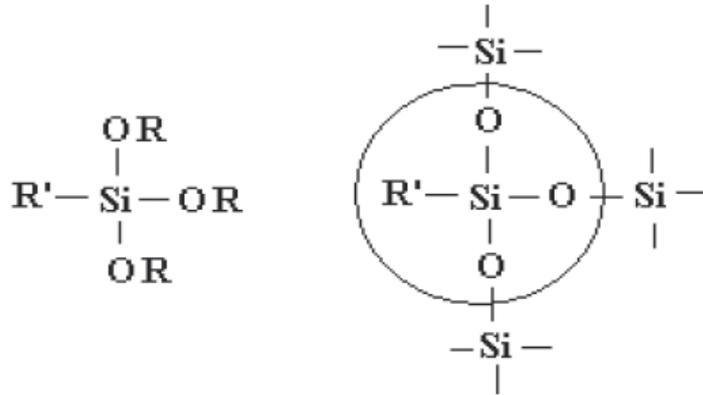
$$\text{GPTMS} = 236 \text{ g/mol} \qquad m_{H_2O(\text{GPTMS})} = 0,229 \text{ g}$$

Cas du système : TEOS/TVAS (1/1/7) :

$$m_{\text{TEOS}} = 1 \text{ g} ; m_{\text{TVAS}} = 1,11 \text{ g} ; m_{H_2O} = 0,61 \text{ g}$$

Annexe 2

Calcul de l'extrait sec d'un organosiloxane trifonctionnel :



$$e_{\text{sec}}(R'SiR_3) = \frac{M_{R'Si(O)_{3/2}}}{M_{R'Si(OR)_3}}$$

Produit initial

Produit final

TEOS : R' = rien et R = C₂H₅ (TEOS)

$$e_{\text{sec}}(\text{TEOS}) = 31,9\%$$

TVAS : R' = C₂H₅O₃ et R = C₂H₅O (TVAS)

$$e_{\text{sec}}(\text{TVAS}) = 35,07\%$$

GPTMS : R' = C₆H₁₁ et R = CH₃ (GPTMS)

$$e_{\text{sec}}(\text{GPTMS}) = 63,23\%$$

APTMS : R' = C₃H₈N et R = CH₃ (APTMS)

$$e_{\text{sec}}(\text{APTMS}) = 55,35\%$$

Calcul de l'extrait sec final du mélange

$$e_{\text{sec}}(\text{mélange}) = \frac{[m_{\text{organosiloxane1}} \times e_{\text{sec}}^{\text{organosiloxane1}}] + [m_{\text{organosiloxane2}} \times e_{\text{sec}}^{\text{organosiloxane2}}]}{m_{\text{organosiloxane1}} + m_{\text{organosiloxane2}} + m_{H_2O}}$$

Mélanges :

TEOS + TVAS (1:1:7)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 26,04\%$
TEOS + TVAS (3:1:15)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 25,21\%$
TEOS + TVAS (1:3:13)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 24,66\%$
EM + TVAS (1:1:3)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 37,87\%$
EM + TVAS (2:1:3)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 53,63\%$
EM + TVAS (1:2:6)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 39,84\%$
GPTMS + APTMS (9:1:30)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 44,71\%$
GPTMS + APTMS (4:1:15)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 44\%$
GPTMS + APTMS (7:3:30)	$e_{\text{sec}}(\text{TEOS-TVAS}) = 50,72\%$