

N° d'ordre : 1786

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

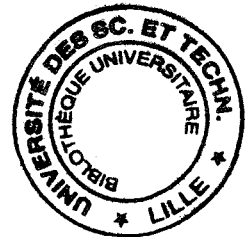
pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

Spécialité "Sciences des matériaux"

par

**Nicolas DUMONT**



**CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE  
DE L'ASSEMBLAGE ALUMINIUM/POLYMERE RENFORCE  
PAR DES SILANES ORGANOFONCTIONNELS**

*Soutenue le 16 juillet 1996 devant la Commission d'Examen*

**B. ESCAIG  
M. NARDIN  
A. ROCHE  
C. DEPECKER  
B. FILLON  
N. THORNE**

**Professeur, U.S.T. Lille  
Directeur de Recherche, I.C.S.I. Mulhouse  
Directeur de Recherche, I.N.S.A. Lyon  
Chargé de Recherche, U.S.T. Lille  
Ingénieur de Recherche, Pechiney C.R.Voreppe  
Ingénieur de Recherche, Pechiney C.R.Voreppe**

**Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur**



*A mes grand-parents,*

*A mes parents,*

*et A tous les miens...*



## AVANT - PROPOS

*Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.*

*Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner, et en particulier, à Messieurs Michel NARDIN et Alain ROCHE qui ont accepté d'en être les rapporteurs.*

*Je remercie vivement Monsieur Bertrand ESCAIG pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'accueillant dans le groupe Polymères, et à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury.*

*Christophe DEPECKER a dirigé mes recherches durant cette thèse, m'a initié à la spectrométrie RAMAN et IRIF et il m'a laissé toutes initiatives pour le développement des travaux de recherche. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent également à la société Péchiney pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et qui s'est concrétisé par une collaboration fructueuse au cours de la dernière année de ma thèse. En particulier, je remercie Nick THORNE, qui m'a accueilli au sein du groupe GMI du CRV et Bertrand FILLON, qui m'a permis de mener à bien cette collaboration. Tous deux ont accepté d'examiner cette thèse, qu'ils en soient remerciés.*

*Il me semble important de citer Xavier COQUERET, Marie-Christine DUJARDIN et Emmanuelle FAURE pour leur disponibilité et la patience avec laquelle ils ont répondu à mes très nombreuses questions dans le domaine de la chimie. Qu'ils en soient très chaleureusement remerciés.*

*J'exprime toute reconnaissance à Jean-Marc LEFEBVRE et Roland SEGUÉLA pour m'avoir fait bénéficier de leurs nombreuses compétences.*

*Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à tout le personnel du laboratoire : Chercheurs, Techniciens et Thésards qui ont su créer une ambiance de travail chaleureuse, et plus particulièrement, aux demoiselles qui, en partageant mon bureau, m'ont supporté pendant cette thèse.*



# *SOMMAIRE*

---





# Introduction Générale

## Chapitre I : L'adhésion Polymère/Métal et les silanes organofonctionnels

<b>I. LES DIFFERENTES THEORIES DE L'ADHESION.....</b>	<b>21</b>
I.1. La théorie mécanique .....	21
I.2. La théorie électrique.....	21
I.3. La théorie de la diffusion .....	22
I.4. La théorie de l'adsorption thermodynamique ou la théorie du mouillage .....	22
I.5. La théorie des couches de faible cohésion.....	23
I.6. La théorie chimique.....	23
<b>II. LES LIAISONS POLYMERE/METAL .....</b>	<b>25</b>
II.1. Les liaisons interatomiques.....	25
II.1.1. La liaison covalente .....	25
II.1.2. La liaison ionique .....	25
II.1.3. La liaison métallique.....	25
II.2. Les liaisons intermoléculaires .....	26
II.2.1. Les liaisons de VAN DER WAALS.....	26
II.2.2. La liaison hydrogène.....	26
II.3. Les interactions Acide-Base .....	27
II.4. Les liaisons par des molécules : les agents de couplage.....	28
<b>III. LES SILANES ORGANOFONCTIONNELS.....</b>	<b>30</b>
III.1. La chimie des silanes.....	31
III.1.1. L'hydrolyse .....	32
III.1.2. La réaction de condensation.....	34
III.1.3. L'adsorption des silanols.....	36
III.2. Les facteurs influants .....	37
III.2.1. Le pH .....	37
III.2.2. La concentration .....	40
III.2.3. Le traitement thermique .....	41
III.2.4. Le rinçage.....	41
III.2.5. Le temps d'immersion.....	43
III.2.6. Le solvant, la température et l'âge de la solution.....	43
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>44</b>
<b>V. REFERENCES .....</b>	<b>47</b>

## **Chapitre II : Caractérisation du traitement de l'aluminium par les silanes organofonctionnels**

<b>I. L'ALUMINIUM .....</b>	<b>55</b>
I.1. Nature du substrat.....	55
I.2. Protocole d'utilisation de l'aluminium.....	56
I.3. Caractéristiques de la couche d'oxyde.....	56
<b>II. LES SILANES ORGANOFONCTIONNELS .....</b>	<b>58</b>
II.1. Le choix des silanes .....	58
II.2. Caractéristiques des silanes .....	59
II.3. Caractérisation infrarouge des organosilanes.....	60
II.3.1. Les techniques de réflexion .....	61
II.3.2. Les spectres de bases. ....	63
<b>III. ETUDE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE .....</b>	<b>67</b>
III.1. Etude de l'hydrolyse .....	67
III.1.1. Etude infrarouge de l'hydrolyse sur des miroirs Au.....	67
III.1.2. Etude infrarouge de l'hydrolyse sur des miroirs Al.....	71
III.1.3. Etude de l'hydrolyse sur des mesures d'énergie de surface .....	73
III.2. Etude du temps d'immersion.....	74
III.2.1. Etude du taux de carbone de la surface .....	74
III.2.2. Etude de l'énergie de surface.....	76
III.2.3. Etude en spectroscopie infrarouge .....	78
III.3. Etude du processus de mise en œuvre.....	80
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>82</b>
<b>V. REFERENCES.....</b>	<b>85</b>

## **Chapitre III : Caractérisation de l'assemblage Aluminium/Résine Polyester**

<b>I. LA RESINE POLYESTER INSATUREE .....</b>	<b>91</b>
I.1. Généralités sur les polyesters insaturés .....	91
I.2. Elaboration de la résine .....	91
I.3. Le réseau tridimensionnel.....	92
I.4. Mise en œuvre de la résine .....	94
I.5. Caractérisation de la résine polyester insaturée .....	96
<b>II. ETUDE EN FLEXION TROIS POINTS.....</b>	<b>97</b>
II.1. Principe .....	98
II.1.1. La préparation des éprouvettes.....	99

II.1.2. L'analyse du test .....	99
II.2. Influence du temps d'hydrolyse.....	101
II.3. Analyse du mode de rupture.....	103
II.4. Influence de la vitesse de sollicitation .....	105
II.5. Comparaison des organosilanes.....	106
II.6. Etude sur le $\gamma$ -MPS et le $\gamma$ -GPS.....	108
<b>III. ETUDE AVEC UN TEST DE PELAGE .....</b>	<b>110</b>
III.1. Principe .....	110
III.2. Séparation des assemblages en milieu air.....	111
III.3. Séparation des assemblages en milieu liquide.....	112
<b>IV. DISCUSSION.....</b>	<b>116</b>
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>119</b>
<b>VI. REFERENCES .....</b>	<b>121</b>

## **Chapitre IV : Caractérisation de l'assemblage Aluminium/Polyéthylène**

<b>I. L'ASSEMBLAGE ALUMINIUM/POLYETHYLENE .....</b>	<b>127</b>
I.1. Les éléments de l'assemblage. ....	127
I.2. Le traitement Corona du polyéthylène .....	128
I.3. Le traitement de l'aluminium.....	131
I.4. La réalisation du complexe .....	131
<b>II. L'ETUDE DU COMPLEXE ALUMINIUM/POLYETHYLENE .....</b>	<b>133</b>
II.1. Définition des paramètres de l'étude .....	133
II.2. Caractérisation mécanique.....	135
II.3. Caractérisation physico-chimique. ....	136
<b>III. ETUDE AVEC LE <math>\gamma</math>-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE .....</b>	<b>137</b>
III.1. Le traitement statistique de l'étude .....	137
III.2. Les résultats expérimentaux .....	140
III.2.1. Etude mécanique.....	140
III.2.2. Etude du traitement de l'aluminium.....	141
III.2.3. Etude des surfaces de rupture.....	143
III.3. Les résultats du plan d'expérience .....	152
III.3.1. Détermination des polynômes.....	152
III.3.2. Le choix des conditions optimales .....	154
III.3.3. Validation du plan.....	155
<b>IV. MODELISATION DU TRAITEMENT PAR LE     <math>\gamma</math>-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE .....</b>	<b>157</b>
IV.1. Influences des paramètres .....	157

---

IV.2. Modélisation du traitement .....	162
IV.3. Confrontation entre le modèle et l'influence du pH.....	165
IV.3.1. Résultats mécaniques.....	165
IV.3.2. Prévision bibliographique de l'influence du pH .....	166
IV.3.3. Le traitement rincé.....	166
IV.3.4. Le traitement non rincé.....	168
IV.4. Conclusion.....	169
<b>V. COMPARAISON DES ORGANOSILANES.....</b>	<b>171</b>
V.1. Résultats mécaniques.....	171
V.2. Les aminosilanes.....	172
V.3. Le $\gamma$ -GPS et le $\gamma$ -MPS .....	175
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>177</b>
<b>VII. REFERENCES.....</b>	<b>181</b>

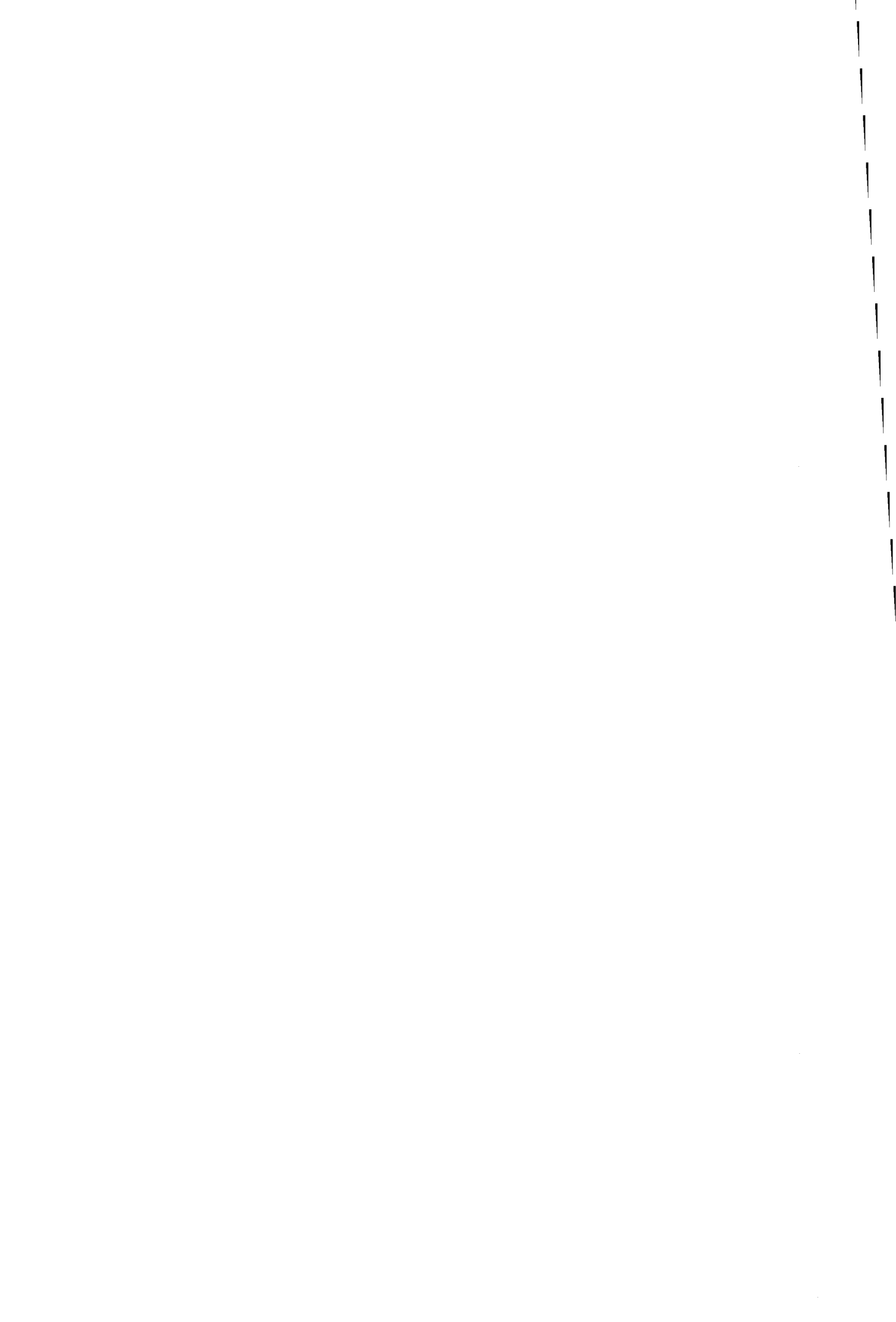
## Conclusion Générale

### Annexe : Techniques expérimentales

<b>I.1. Analyse Enthalpique Différentielle.....</b>	<b>189</b>
<b>I.2. Mesure du taux de carbone .....</b>	<b>189</b>
<b>I.3. Mouillage.....</b>	<b>190</b>
I.3.1. Le tensiomètre .....	190
I.3.2. La méthode de la goutte posée.....	190
I.3.3. La détermination de l'énergie de surface et de ces composantes .....	191

# *INTRODUCTION GENERALE*

---



De nos jours, l'association entre un métal et un polymère est en plein essor, suite aux découvertes de nouvelles applications industrielles, dans des secteurs aussi variés que l'emballage, le transport, les loisirs ....

C'est pourquoi, les recherches tendent actuellement à adapter les matériaux, comme les composites métal/polymère aux performances souhaitées et non à fabriquer de nouveaux matériaux répondant à ces besoins.

Dans ce contexte, des études sur le comportement mécanique de composites métalliques particuliers ont été menées dans notre laboratoire et ont montré le rôle important de l'interphase.

En partant de ce constat, nous avons entrepris de caractériser de manière à la fois mécanique et physico-chimique un assemblage métal/polymère.

Le choix du métal s'est porté sur l'aluminium, car il offre une variété importante de modes d'accrochage avec les polymères. Cependant, les interactions établies restent faibles.

Pour augmenter ces interactions, nous avons utilisé comme promoteurs d'adhésion des silanes organofonctionnels, dont l'utilisation sur les fibres de verre et sur les substrats de silicium en micro-électronique a déjà fait ses preuves. Tout en s'attachant à trouver l'organosilane le plus adéquat, nous chercherons à comprendre son rôle dans l'adhésion.

Deux cas sont pris en compte pour le polymère. Un thermodurcissable et un thermoplastique sont choisis afin d'étudier et de comparer le comportement de ces deux grandes classes de polymère vis à vis du traitement de l'aluminium.

L'exposé de ce travail se divise en quatre parties :

- Après une brève présentation des principales théories de l'adhésion et des interactions spécifiques à l'adhésion polymère/métal, une synthèse des données bibliographiques est réalisée.
- Le second chapitre est consacré à l'optimisation des paramètres du traitement de l'aluminium par les silanes organofonctionnels.

- Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'assemblage réalisé entre l'aluminium et un thermdurcissable : une résine polyester insaturée.

Nous nous attacherons à caractériser les interactions entre les différents matériaux et nous évaluerons l'efficacité de chaque traitement.

- Enfin, dans le quatrième chapitre, l'étude sera reconduite avec un thermoplastique, le polyéthylène.

Une synthèse comparative entre les résultats obtenus avec les deux polymères est faite en conclusion et dans la perspective d'une optimisation du traitement.



# CHAPITRE I :

---

*L'adhésion Polymère/Métal et  
les silanes organofonctionnels*



# Sommaire

<b>I. LES DIFFERENTES THEORIES DE L'ADHESION.....</b>	<b>21</b>
I.1. La théorie mécanique .....	21
I.2. La théorie électrique.....	21
I.3. La théorie de la diffusion .....	22
I.4. La théorie de l'adsorption thermodynamique ou la théorie du mouillage .....	22
I.5. La théorie des couches de faible cohésion.....	23
I.6. La théorie chimique.....	23
<b>II. LES LIAISONS POLYMERE/METAL .....</b>	<b>25</b>
II.1. Les liaisons interatomiques.....	25
II.1.1. La liaison covalente .....	25
II.1.2. La liaison ionique .....	25
II.1.3. La liaison métallique.....	25
II.2. Les liaisons intermoléculaires .....	26
II.2.1. Les liaisons de VAN DER WAALS.....	26
II.2.2. La liaison hydrogène.....	26
II.3. Les interactions Acide-Base .....	27
II.4. Les liaisons par des molécules : les agents de couplage.....	28
<b>III. LES SILANES ORGANOFONCTIONNELS.....</b>	<b>30</b>
III.1. La chimie des silanes.....	31
III.1.1. L'hydrolyse .....	32
III.1.2. La réaction de condensation.....	34
III.1.3. L'adsorption des silanols.....	36
III.2. Les facteurs influants .....	37
III.2.1. Le pH .....	37
III.2.2. La concentration .....	40
III.2.3. Le traitement thermique .....	41
III.2.4. Le rinçage.....	41
III.2.5. Le temps d'immersion.....	43
III.2.6. Le solvant, la température et l'âge de la solution.....	43
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>44</b>
<b>V. REFERENCES .....</b>	<b>47</b>



# I. LES DIFFERENTES THEORIES DE L'ADHESION

Il n'existe pas une théorie de l'adhésion mais des théories. Seul F.H. CHUNG<sup>[1]</sup> propose une théorie unifiée. Les différentes théories<sup>[2,3]</sup> interprétant l'adhésion sont la théorie mécanique, électrique, de la diffusion, de l'adsorption thermodynamique, des couches de faible cohésion et chimique que nous présentons dans ce paragraphe.

## ***1.1.La théorie mécanique***

La théorie mécanique est la plus ancienne des théories de l'adhésion. En effet, le promoteur en a été Mac BAIN<sup>[4,5]</sup> dans les années 30 avec ses travaux sur le bois. Ce modèle considère que l'origine de l'adhésion est due à la pénétration d'un des matériaux dans les pores et autour des aspérités présents à la surface de l'autre matériau. Il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces. Ce mécanisme n'est donc applicable que lorsqu'il existe un contact intime entre les deux matériaux.

Dans le cas de l'adhésion polymère/métal, ce mécanisme sera d'autant plus prépondérant que le métal sera recouvert d'une couche d'oxyde poreuse et que le polymère sera appliqué dans des conditions qui lui permettent d'accéder aux pores (déposé sous forme liquide, sous pression à chaud, ...) comme l'a montré D. E. PACKHAM<sup>[6]</sup> dans l'adhésion entre l'aluminium et le polyéthylène.

Il est reconnu de nos jours et de l'avis même de Mac BAIN<sup>[4]</sup>, que cet ancrage mécanique n'est pas la cause unique d'une bonne adhésion entre deux matériaux mais d'une meilleure adhésion entre eux du fait de l'augmentation de la surface spécifique, donc du nombre d'interactions.

## ***1.2.La théorie électrique***

La théorie électrique vient de l'observation de phénomènes électrostatiques lors de la séparation de certains assemblages. Ce modèle a été proposé par DERYAGIN et KROTOVA<sup>[7]</sup> en 1948 et repris par SKINNER<sup>[8]</sup> en 1953. Il suppose la formation d'une double couche électrique à l'interface de deux matériaux de nature différente, par exemple un polymère et un métal. L'existence de cette double couche est alors assimilée à un condensateur.

Ce modèle expliquerait lors de la rupture l'électrisation des surfaces, et la dépendance entre la vitesse de séparation et la résistance au décollement. Mais, cette contribution est

considérée en général comme minoritaire, car dans de nombreux cas où l'adhésion est très forte, l'électrisation des surfaces n'a pu être mise en évidence<sup>[9]</sup>.

### ***1.3. La théorie de la diffusion***

La théorie de la diffusion a été proposée par VOYUTSKII<sup>[10]</sup> et s'applique principalement à des adhésifs de type polymère. L'exemple type est l'autoadhésion des polymères comme les caoutchoucs. L'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules ou des chaînes d'un des polymères dans l'autre.

L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient continûment depuis les propriétés du premier matériau jusqu'à celles du second.

Cette adhésion est contrôlée par les phénomènes de diffusion, elle implique donc une compatibilité entre les matériaux, une solubilité de ces deux matériaux et des chaînes mobiles (matériau faiblement ou pas cristallin).

La théorie de la diffusion ne semble pas concerner l'adhésion polymère-métal, sauf si un troisième matériau organique, dont l'adhésion avec le métal est forte, est employé comme par exemple un primaire d'adhésion. Dans ce cas, l'adhésion entre le troisième matériau et le polymère peut relever de cette théorie.

### ***1.4. La théorie de l'adsorption thermodynamique ou la théorie du mouillage***

Selon la théorie de l'adsorption thermodynamique, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires existantes à l'interface.

Ces forces intermoléculaires sont des forces faibles, non dirigées, ayant un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. Pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces.

Comme l'application du polymère passe généralement par une phase liquide, une condition nécessaire pour obtenir une bonne adhésion est un critère de mouillabilité entre les matériaux. Cette théorie est celle qui est la plus communément admise et la plus utilisée.

### ***1.5.La théorie des couches de faible cohésion***

BIKERMAN<sup>[11]</sup> a fait de nombreuses constatations sur les joints adhésifs. Ces constatations s'appliquent principalement dans le cas d'une adhésion polymère/métal, et sont souvent présentées comme une théorie de l'adhésion par abus de langage.

BIKERMAN considère que les forces interfaciales sont toujours plus fortes que la force de cohésion d'une des nombreuses couches composant l'assemblage. Il s'ensuit que la rupture aura toujours lieu dans la couche dont la force de cohésion est la plus faible, appelée couche interfaciale de faible cohésion.

Selon BIKERMAN, la composition de cette couche diffère suivant les systèmes adhésif/adhéré et peut être regroupée en trois catégories.

Elle peut être constituée par :

- i) de l'air piégé à l'interphase du fait d'un mauvais mouillage entre le polymère et le substrat lors de la mise en œuvre
- ii) de substances contenues dans l'adhésif ou le substrat (additifs du polymère ou du métal, impuretés du métal, ...) qui ont migré à l'interface
- iii) de produits de réactions entre un ou plusieurs constituants présents à l'interface (le milieu ambiant, l'adhésif, le substrat), c'est à dire pour nous, l'air, le polymère et l'oxyde d'aluminium.

Cette couche de faible cohésion permet à BIKERMAN d'expliquer la plupart des défauts d'adhérence.

Il est intéressant de noter que selon SCHONHORN<sup>[12]</sup>, la couche de faible cohésion du polymère est modifiée voire détruite par tous les traitements d'oxydation de la surface des polymères et donc par le traitement corona utilisé pour traiter notre polyéthylène.

### ***1.6.La théorie chimique***

Selon la théorie chimique, des liaisons chimiques s'établissent à l'interface entre l'adhésif et le substrat. La mise en évidence de réaction chimique interfaciale est difficile.

Ce modèle est donc rarement évoqué malgré son intérêt évident du fait de la valeur élevée des énergies des liaisons intermoléculaires (cf. tableaux 1 et 2) ce qui confère à l'assemblage une résistance importante à la rupture et au vieillissement.

Ce processus a été mis en évidence dans le cas de l'adhésion du caoutchouc au laiton et dans le cas des agents de couplage.

En effet, il a été montré que le caoutchouc se lie au cuivre par l'intermédiaire de l'agent de vulcanisation (pont sulfure)<sup>[13]</sup>, que par exemple, les zircoaluminates se fixent à une surface inorganique grâce à un pont hydroxy<sup>[14]</sup>, et que les silanes organofonctionnels créent une liaison siloxane (SiO-) avec les hydroxyles d'une surface inorganique par exemple une silice poreuse<sup>[15]</sup>.



## II. LES LIAISONS POLYMERE/METAL

Les différentes théories présentées précédemment prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. Nous les décrivons ici brièvement, dans le cas de l'adhésion polymère/métal.

### II.1. Les liaisons interatomiques

Il existe trois types de liaisons interatomiques : covalente, ionique et métallique

#### II.1.1. La liaison covalente

Lors de l'établissement de la liaison covalente, les densités électroniques de l'un ou des deux atomes se redistribuent afin de minimiser l'énergie. La répartition est homogène entre deux atomes identiques, alors que la densité électronique sera plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif : la liaison covalente est alors dite polaire.

#### II.1.2. La liaison ionique

La liaison ionique est un cas limite d'une liaison covalente polaire. La différence d'électronégativité est telle que l'atome le plus électronégatif retient tous les électrons fournis dans son cortège électronique : les atomes deviennent deux ions de signe opposé.

Type de liaisons	Energie (en kcal/mol)
<b><u>Liaisons chimiques</u></b>	
ionique	140 à 250
covalente	15 à 170
métallique	27 à 83
<b><u>Liaisons intermoléculaires</u></b>	
hydrogène	≤ 12
Dipôle-Dipôle de keesom	≤ 5
Dipôle-Dipôle induit de debye	≤ 10
Effet de dispersion	≤ 0,5

Tableau 1 : Energies des différentes liaisons

#### II.1.3. La liaison métallique

La liaison métallique provient de la mise en commun par plusieurs atomes de leurs électrons de valence. Les atomes deviennent des ions qui se répartissent au sein d'un réseau cristallin autour desquels circulent les électrons. La liaison obtenue est forte et délocalisée.

## **II.2.Les liaisons intermoléculaires**

Les forces intermoléculaires qui établissent ces liaisons sont appelées forces de VAN DER WAALS. De plus, il existe une liaison d'énergie relativement forte : la liaison hydrogène.

### **II.2.1.Les liaisons de VAN DER WAALS**

Les liaisons de VAN DER WAALS sont dues à des interactions électrostatiques entre les dipôles qui se constituent suite à la polarisation des molécules.

Ces forces se regroupent en trois catégories :

- i) Interaction de KEESOM (ou force d'orientation) est une interaction dipôle permanent-dipôle permanent. En effet, le champ électrique créé par un dipôle permanent tend à orienter les dipôles voisins.
- ii) Interaction de DEBYE (ou force de dispersion) résulte d'une interaction dipôle permanent-dipôle induit sur une molécule non polaire.
- iii) Interaction de LONDON (ou force d'induction) est une interaction dipôle induit-dipôle instantané, créée par le mouvement des électrons qui font qu'à tout instant le moment dipolaire d'une molécule est non nul.

Il faut noter de plus l'existence des Forces de répulsion, qui contrebalancent les trois forces de VAN DER WAALS précédemment citées et qui permettent d'expliquer l'existence de distance intermoléculaire d'équilibre.

### **II.2.2.La liaison hydrogène**

Si une molécule contient un atome d'hydrogène et une autre, un atome fortement électronégatif (oxygène, halogène, etc....), la force unissant ces deux molécules est particulièrement forte comparée aux autres liaisons intermoléculaires.

La liaison qui s'établit est appelée liaison hydrogène. Elle est à l'origine des points d'ébullition particulièrement élevés de l'eau, de l'ammoniac et du fluorure d'hydrogène.

	Nature de l'interaction	Loi $\frac{1}{r^n}$	Energie de contact en mJ/m <sup>2</sup>	Sens de l'interaction
Forces Coulombiennes	Charge-Charge	1	300	attractif - répulsif
	Charge-Dipôle fixe	2	100	attractif - répulsif
	Charge-Dipôle libre	4	1	attractif
	Dipôle-Dipôle fixes	3	10	attractif - répulsif
Forces de Polarisation	Dipôle-Dipôle libres (Keesom)	6	10	attractif
	Charge-Dipôle induit	4	1	attractif
	Dipôle-Dipôle induit (Debye)	6	10	attractif
	Dipôle induit-Dipôle induit (London)	6	10	attractif

Tableau 2 : Energie des différentes liaisons et interactions des liaisons intermoléculaires d'après [16]

Toutes ces liaisons intermoléculaires sont donc des liaisons d'énergies faibles (cf. tableau 2) mais elles apparaissent comme jouant un rôle important dans l'adhésion (théorie de l'adsorption thermodynamique).

### II.3. Les interactions Acide-Base

Les polymères utilisés pour l'adhésion polymère/métal (adhésifs, primaire, revêtements ...) sont rarement appliqués sous forme liquide. L'adsorption du polymère sera alors conditionnée par des interactions acide-base entre la solution du polymère et les sites acides ou basiques de la surface métallique. Elles agissent donc sur l'adhésion comme l'ont montré de nombreux auteurs<sup>[17,18,19]</sup>.

Divers concepts sont utilisés pour déterminer la contribution de ses interactions. Un de ces concepts a été développé par BOLGER<sup>[20]</sup>. Le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique  $I_s$ , défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et inversement.

BOLGER utilise ce point isoélectrique et la constante d'ionisation,  $pK_a$  du polymère pour classer qualitativement les interactions acide-base en définissant un paramètre  $\Delta$ . Ce paramètre représente la probabilité d'avoir une réaction ionique ou non ionique associée à la formation d'une liaison hydrogène et il s'écrit :

$$\Delta A = I_s - pK_a(A) \quad \text{pour une surface basique et un polymère "acide"}$$

$$\Delta B = pK_a(B) - I_s \quad \text{pour une surface acide et un polymère "basique".}$$

Un autre concept de ces interactions acide-base appliqué à l'adhésion a été développé par GUTMAN<sup>[21]</sup> et FOWKES<sup>[22]</sup> en proposant une indépendance entre les interactions dipôle-dipôle et acide-base. FOWKES établit alors en accord avec les calculs de DRAGO<sup>[23]</sup> que l'enthalpie d'interaction s'écrit sous la forme :

$$\Delta H_{12} = \Delta H_{12}^d + \Delta H_{12}^{ab}$$

avec  $\Delta H_{12}^d$ , la composante dipôle-dipôle de l'enthalpie d'interaction, et  $\Delta H_{12}^{ab}$ , la composante acido-basique, qui s'écrit aussi  $\Delta H_{12}^{ab} = C_a \cdot E_b + C_b \cdot E_a$  où C et E sont respectivement les constantes covalentes et électrostatiques (i.e. ionique) pour l'acide (a) et la base (b).

L'approche de GUTMAN consiste à ne considérer que des changements dans la géométrie des liaisons et non dans la distribution des charges électroniques et il définit ainsi les propriétés d'accepteur-donneur d'une substance par un nombre donneur DN et un nombre accepteur

AN. L'énergie de la liaison s'exprime par :  $\Delta H = \frac{DN \times AN}{100}$ .

#### ***II.4. Les liaisons par des molécules : les agents de couplage***

Dès l'apparition des polymères organiques synthétiques, l'association avec d'autres matériaux fut rapidement et fréquemment utilisés (revêtement de protection des métaux) ainsi que leurs renforts avec des fibres de verre (résines organiques).

Or, l'établissement de liaison interatomique entre un matériau inorganique et un polymère s'avère difficile. Les seules liaisons possibles sont donc des liaisons intermoléculaires, principalement des liaisons de VAN DER WAALS, mais aussi des interactions acide-base si les groupements du polymère et la surface inorganique le permettent. Cependant, ces interactions et ces liaisons conduisent à des propriétés mécaniques relativement faibles, et de plus, les liaisons obtenues peuvent être sensibles à l'intrusion de l'eau. Rapidement des recherches furent donc entreprises pour palier ces défauts et elles conduisirent à l'utilisation d'un troisième matériau intermédiaire entre le polymère et la surface inorganique, appelé agents de couplage.

Les premières observations d'une augmentation des propriétés mécaniques d'un composite polyester/fibres de verre traitées par un allyltriéthoxysilane remontent à la fin des années 40. Des études systématiques et empiriques des agents de couplage furent entreprises par la

suite et permirent la commercialisation de trois agents de couplage : un complexe méthacrylate-chrome (Volan<sup>®</sup>), le vinyltriéthoxysilane et le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane.

Mais, à partir des années 60, le développement de l'utilisation des agents de couplage provoqua un grand nombre d'études théoriques dont la plupart furent conduites par PLUEDDEMANN<sup>[24]</sup> sur la technologie de mise en œuvre et la chimie des agents de couplage.

Il fut établi que le principe consistait à avoir un matériau hybride, porteur de deux fonctions pouvant réagir chacune avec un des deux matériaux, créant ainsi un pont chimique entre les deux surfaces (figure 1).

Cette théorie de l'établissement de liaison chimique fut mise en évidence dans certain cas, mais elle n'est pas forcément nécessaire pour augmenter l'adhésion.

En effet, l'agent de couplage greffé sur une seule des surfaces peut *moduler* l'adhésion par la création d'une couche de faible cohésion, la modification de la mouillabilité, du caractère acide-base de la surface<sup>25</sup>, où la création d'une interphase ayant des propriétés intermédiaires<sup>[26,27]</sup>.

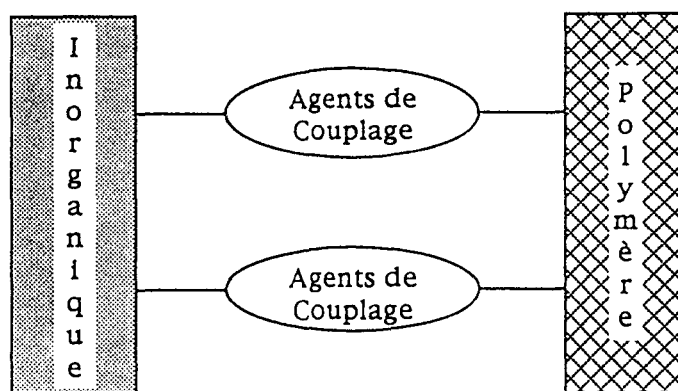
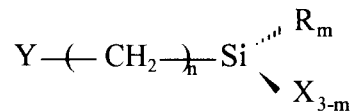


Figure 1 : Modèle théorique de l'utilisation des agents de couplage

### III. LES SILANES ORGANOFONCTIONNELS

Les silanes organofonctionnels sont des agents de couplage de formule générale :



- où X est un groupement hydrolysable (groupe halide, acyloxy ou alkoxy)  
Y est un groupement organique de type vinyle, époxy, amino ou mercapto capable de réagir avec le polymère  
R s'il existe est un atome hydrogène ou un court groupement alkyle  
m est un entier variable de 0 à 2  
n est un entier (couramment n=3)

Après l'hydrolyse du groupement X, l'atome de silicium est capable de réagir avec les hydroxyles des surfaces inorganiques, tandis que le groupement Y, s'il est judicieusement choisi, pourra réagir avec le polymère.

La première utilisation industrielle fut d'utiliser les silanes organofonctionnels comme un composant des bains d'ensimage de fibres de verre ou de charges minérales renforçant les composites à matrice thermodurcissable<sup>[28,29]</sup>.

Depuis une dizaine d'année, de nombreux auteurs utilisent comme préparation de surface de métaux<sup>[30,31]</sup> ou de polymères<sup>[32,33,34]</sup> les trialkoxysilanes. Les trialkoxysilanes de formule  $Y-(\text{---CH}_2\text{---})_n\text{---Si---(OR)}_3$  donnent les meilleurs résultats car ils peuvent créer un réseau tridimensionnel greffé à la surface inorganique et de plus ils ne forment pas lors de leur mise en œuvre d'acide chlorhydrique contrairement aux chlorosilanes. En effet, le produit de l'hydrolyse des chlorosilanes est l'acide chlorhydrique qui pose des problèmes de corrosion pour les substrats métalliques à traiter et des problèmes d'environnement pour le traitement des eaux pour les industriels. Ceux-ci sont de nos jours plutôt utilisés pour fonctionnaliser une surface, comme la silice en chromatographie.

Nous utiliserons donc les trialkoxysilanes pour améliorer l'adhésion de polymères sur l'aluminium, nous nous intéresserons donc par la suite qu'à ceux ci et nous décrirons le processus et les facteurs influants de l'accrochage de ces silanes sur l'oxyde d'aluminium, processus que nous appellerons par la suite "traitement de l'aluminium".

### III.1.La chimie des silanes

La chimie des silanes se résume à deux mécanismes réactionnels : une hydrolyse et la condensation des fonctions silanol créées, soit entre elles, soit avec les hydroxyles de la surface.

Le mécanisme général de la formation de liaisons siloxanes entre une surface et les alcoxysilanes utilisés en tant que primaire d'adhésion est décrit figure 2.

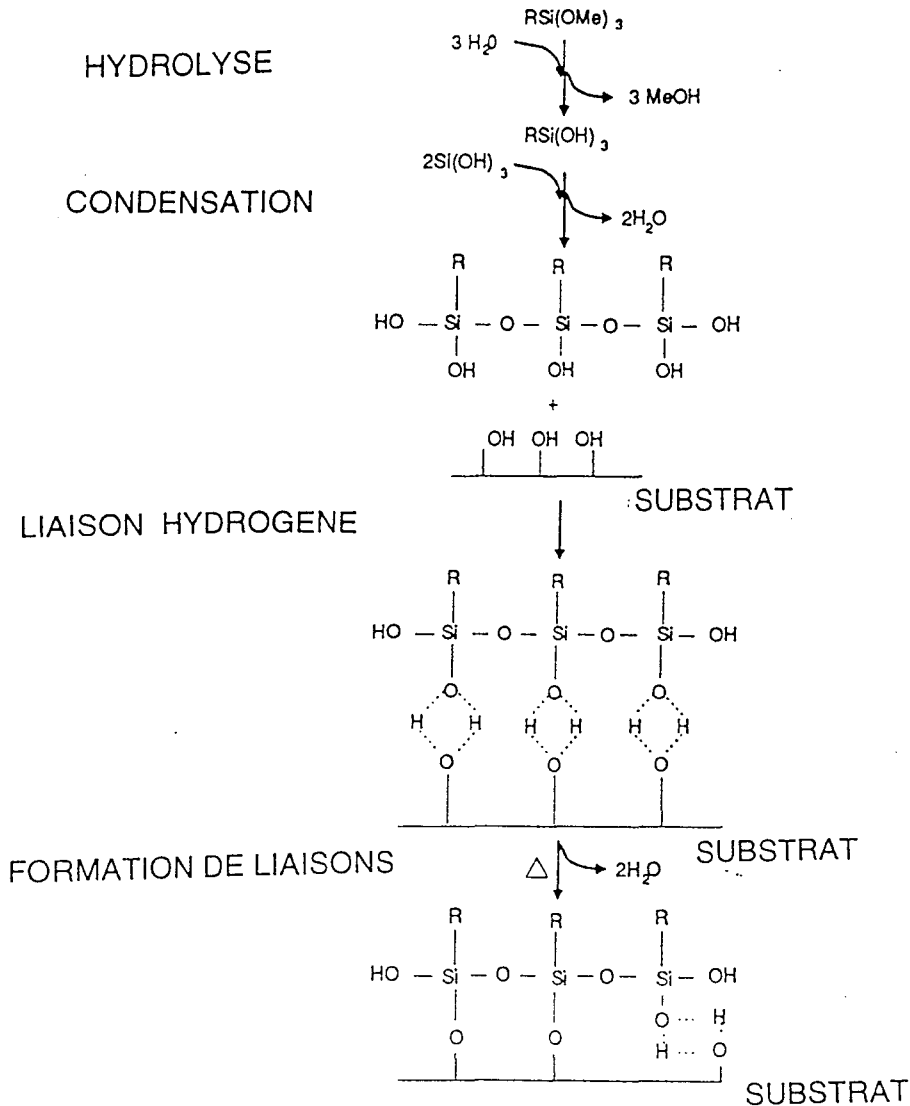


Figure 2 : Mécanisme de l'utilisation des silanes organofonctionnels [35]

La première étape est une réaction d'hydrolyse des fonctions hydrolysables X en  $\text{SiOH}$ , transformant ainsi les silanes en silanols. Ces silanols formés peuvent par la suite se condenser entre eux, ou avec les hydroxyles de la surface inorganique. Cette dernière réaction se fait en deux étapes : établissement de liaisons hydrogène entre les hydroxyles de

la surface et les silanols, puis la création de liaisons chimiques après chauffage par élimination des produits de réactions (eau), appelées siloxanes.

La condensation peut s'effectuer entre deux silanols mais aussi entre un silanol et un alkoxy silane qui produit de l'alcool. Il apparaît donc que les réactions qui amènent à une hydrolyse et une condensation complète sont nombreuses. B. ARKLES<sup>[35]</sup> a décrit (figure 3) les six réactions d'hydrolyse, les vingt et une réactions de condensation et les trente-six réactions possibles produisant de l'alcool.

L'autocondensation est une réaction défavorable pour le traitement car il est préférable qu'elle s'effectue avec la surface du substrat. Toutefois, il n'est pas exclu que l'optimum des performances que nous recherchons s'obtiennent avec des petits oligomères hydroxylés plutôt qu'avec le silanetriol monomérique.

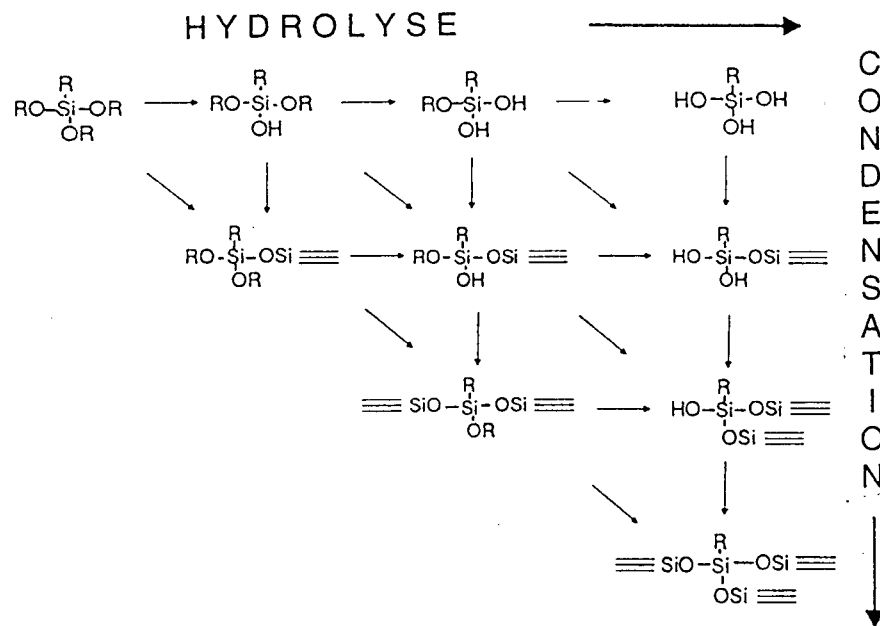


Figure 3 : Ensemble des possibilités d'hydrolyse et de condensation des trialkoxysilanes [35]

### III.1.1.L'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse est un équilibre et elle est catalysée par un milieu acide ou basique. F.D. OSTERHOLTZ et E.R. POHL<sup>[36]</sup> classent cette réaction dans la famille des réactions nucléophiles sur l'atome de silicium et ils proposent un mécanisme réactionnel différent dans les deux cas de catalyse. Ces deux mécanismes sont donnés figures 4 et 5.

Nous pouvons remarquer que le mécanisme réactionnel avec l'ion hydronium comme catalyseur passe par un composé intermédiaire pentacoordiné qui est relativement stable en solution aqueuse.



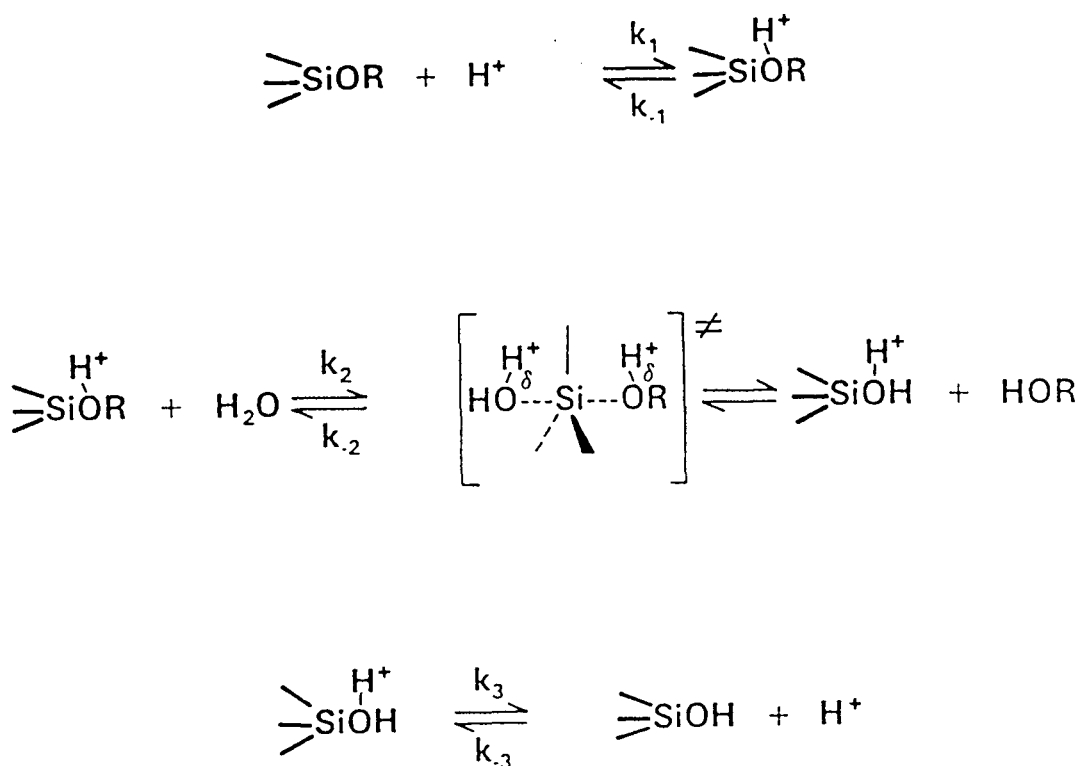


Figure 4 : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse avec une catalyse acide [36]

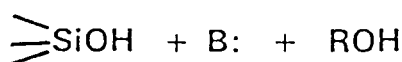
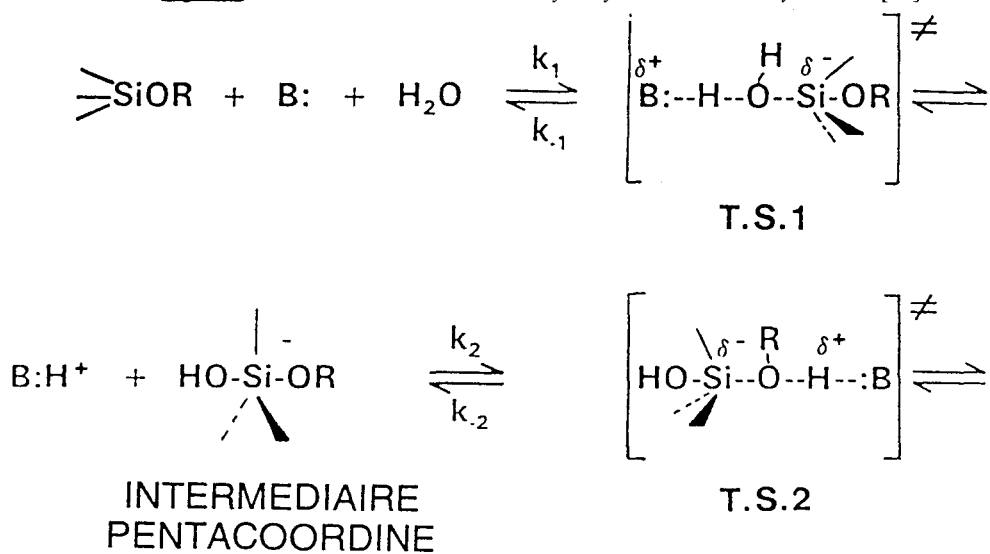
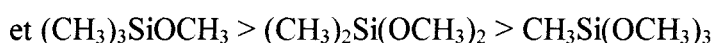
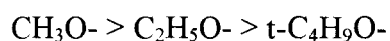


Figure 5 : Mécanisme de la réaction d'hydrolyse avec une catalyse basique [36]

Par ailleurs, B. ARKLES<sup>[35]</sup> et al ont montré que la vitesse d'hydrolyse dépend de l'encombrement stérique et du nombre de groupements portés par l'atome de silicium. L'hydrolyse est plus rapide lorsque l'encombrement stérique est faible :



Le méthoxysilane s'hydrolyse de 6 à 10 fois plus vite que l'éthoxysilane.

Choisir un groupement hydrolysable X de faible encombrement stérique permet aussi d'avoir une vitesse d'hydrolyse élevée par rapport à la vitesse de condensation et donc permet d'avoir les espèces sous forme silanol plus longtemps en solution.

De plus, l'hydrolyse joue sur la solubilisation. En effet, les silanes sont difficilement solubles en milieu aqueux excepté les aminosilanes qui le sont immédiatement. Certains silanes sont totalement insolubles, tant qu'ils n'ont pas été hydrolysés en silanol.

E. P. PLUEDDEMAN<sup>[24]</sup> a mesuré les temps de solubilisation de différents silanes avec un pH acide (4) bénéficiant ainsi des conditions idéales grâce à une réaction d'hydrolyse favorable (tableau 2). Malgré cela, les temps peuvent atteindre jusqu'à 90 minutes.

Composé	Max. dilution dans l'eau	
	Eau, ml	Temps
MeSi(OMe) <sub>3</sub>	—	10 s
ViSi(OMe) <sub>3</sub>	—	45 s
EtSi(OMe) <sub>3</sub>	—	2 min
<i>n</i> -PrSi(OMe) <sub>3</sub>	—	45 s
<i>n</i> -BuSi(OMe) <sub>3</sub>	—	12 min
Mixed AmSi(OMe) <sub>3</sub>	—	70 min
5-Hexenyl Si(OMe) <sub>3</sub>	—	24 min (sl. haze)
<i>n</i> -Hexyl Si(OMe) <sub>3</sub>	—	25 min (sl. haze)
2,5,5-Trimethylpentyl Si(OMe) <sub>3</sub>	—	90 min
PhSi(OMe) <sub>3</sub>	—	7 min
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	—	9 min
Cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	23.0	40 min
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	5.5	10 min
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	6.9	30 min
BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	9.4	14 min
ClCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	5.4	20 min
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	—	4 min
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	—	14 min
HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	—	7 min
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	—	6 min
$\overline{\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OMe)}_3}$	—	immédiatement
MeO[ViSi(OMe)O] <sub>2</sub> Me	—	7 min
MeO[ViSi(OMe)O] <sub>3</sub> Me	—	25 min
[ViSi(OMe)O] <sub>4</sub>	—	6 h

Tableau 3 : Solubilité des alcoxysilanes en milieu aqueux à pH acide [24].

### III.1.2. La réaction de condensation

Cette réaction est de même un équilibre et est catalysée par un acide ou une base. Deux mécanismes sont possibles pour former la liaison SiOSi : une réaction d'alkoxolation si le produit de la réaction est un alcool et une réaction d'oxolation si le produit de la réaction est de l'eau. La réaction d'alkoxolation est le mécanisme majoritaire de la réaction lorsque le catalyseur est une base.

Ces deux mécanismes consistent en une substitution nucléophile en quatre étapes (figures 6 et 7) :

- une attaque du catalyseur  $H^+$  sur l'oxygène de la liaison  $SiOH$  (catalyse acide) ou du catalyseur  $OH^-$  sur l'hydrogène (catalyse basique)
- une attaque nucléophile d'un silanol sur l'atome de silicium protoné (catalyse acide), ou de l'atome de silicium activé sur un alkoxy silane (catalyse basique)
- un transfert de proton
- un départ d'une molécule d'eau (catalyse acide) ou d'une molécule d'alcool (catalyse basique).

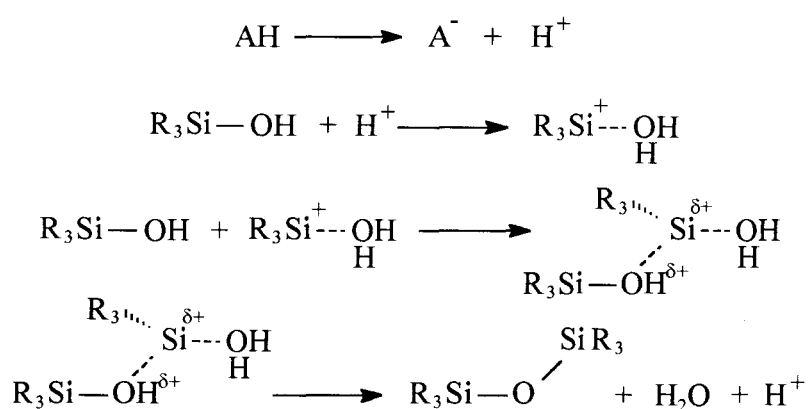


Figure 6 : Mécanisme de la réaction de condensation avec une catalyse acide

La condensation se fait plus facilement entre les espèces très acides et celles très basiques. Les travaux de K. D. KEEFER [37,38] sur les polymères silicones montrent que l'acidité d'un groupement silanol ou alkoxy silane augmente avec le nombre de molécules condensées sur l'atome de silicium. Cela a une conséquence importante sur la nature du réseau tridimensionnel formé.

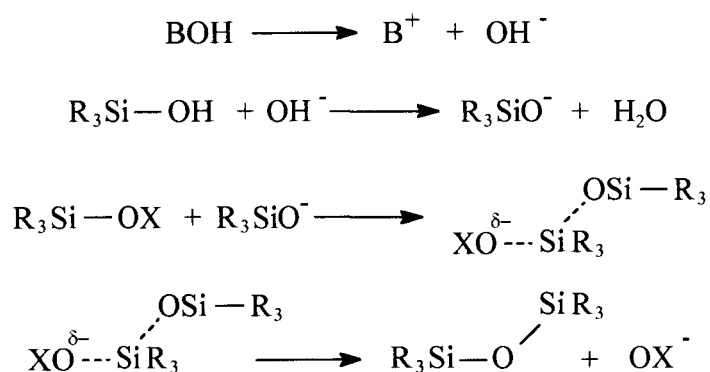


Figure 7 : Mécanisme de la réaction de condensation avec une catalyse basique

En effet, en milieu acide, les atomes de silicium protonés provenant des molécules les moins condensées sont les espèces les plus basiques en solution et les espèces les plus acides sont les groupements silanols de fin de chaîne des molécules les plus condensées. Par conséquent, la condensation favorise la formation de chaînes linéaires et ramifiées (figure 8a).

Par contre, en milieu basique, ces espèces les plus basiques et les plus acides sont respectivement les silanolates et les alcoxysilanes les plus condensés. La condensation en milieu basique favorise donc la formation de particules très dense (figure 8b).

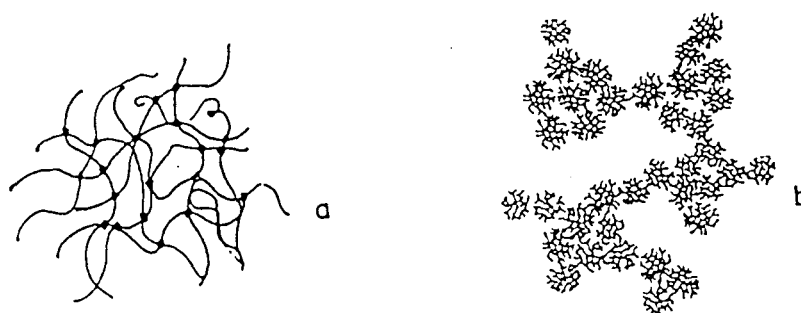


Figure 8 : Morphologie des chaînes condensées de silanes (a) cas de catalyse acide (b) cas de catalyse basique d'après [39]

### III.1.3.L'adsorption des silanols

Comme le montre la figure 2, l'adsorption des silanes organofonctionnels hydrolysés se fait en deux étapes : une réaction d'olation qui consiste à la formation de deux ponts sous forme de liaison hydrogène, entre l'oxygène et l'hydrogène d'un silanol et ceux d'un hydroxyle, puis la condensation suite à un traitement thermique.

## III.2. Les facteurs influants

L'utilisation des silanes organofonctionnels en tant que promoteur d'adhésion nous oblige à contrôler les différentes réactions afin de fixer une couche homogène et mince sur le substrat. Les paramètres qui ont une influence sur ce dépôt, sont le pH, la concentration, la nature du solvant, la température, l'âge de la solution, la durée d'immersion, le rinçage et le traitement thermique .

### III.2.1. Le pH

Le pH est un paramètre très important pour le contrôle des réactions aussi bien d'hydrolyse que de condensation. En effet, il a une influence sur le mécanisme de ces réactions, et donc sur la vitesse de ces réactions et sur les produits de réactions. Les réactions étant catalysées au pH acide et basique, les vitesses d'hydrolyse sont les plus faibles au voisinage du pH neutre ( $6 < \text{pH} < 8$ ) comme l'a prouvé F.D. OSTERHOLTZ et E.R. POHL<sup>[36]</sup> (cf. figure 9).

En revanche, la réaction de condensation est plus faible à pH acide bien qu'elle soit catalysée, car la vitesse de la réaction est en fait très dépendante de la concentration en  $\text{H}^+$  (réaction du second ordre). La réaction est donc rapide à pH acide ( $\approx 2$ ) mais plus faible à pH faiblement acide comme l'a observé A. GUILLET<sup>[40]</sup> (figure 10). La vitesse de la réaction de condensation est très rapide et constante sur la plage de pH 10 à 14 au point de pouvoir se produire selon E.R. POHL<sup>[36]</sup> avant même que les silanes soient entièrement hydrolysés.

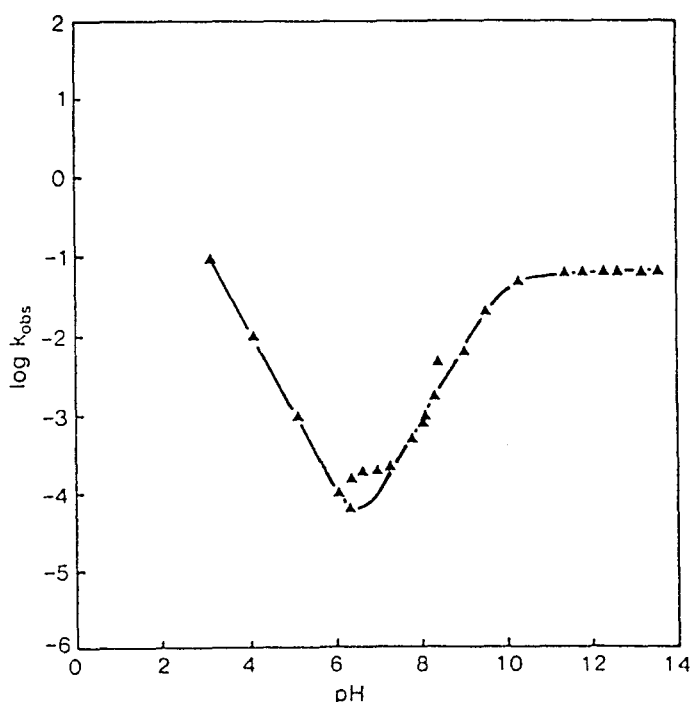


Figure 9 : Profil de la vitesse d'hydrolyse en fonction du pH en solution aqueuse du phenyl (2-methoxyethoxy)<sub>2</sub> silanol [36]

Il s'avère donc que la vitesse de condensation augmente avec le pH. Pour un  $\text{pH} \geq 4,5$  une schématisation de l'effet du pH sur les deux réactions des alkoxy-silanes a été faite par PRASSAS<sup>[41]</sup> (figure 11). Nous choisirons un pH acide si nous voulons une hydrolyse rapide suivie d'une condensation lente. Au contraire, si nous voulons une forte condensation en siloxane un pH basique est plus favorable.

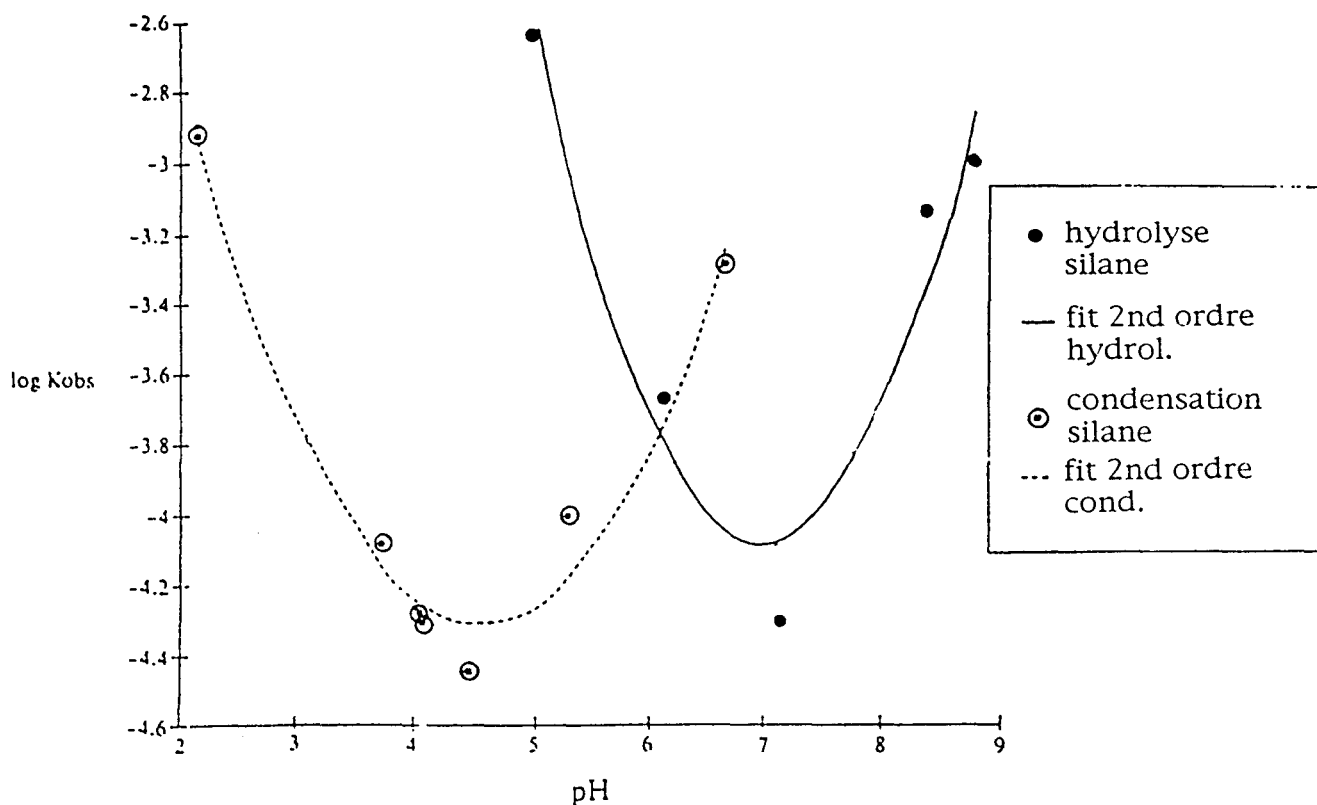


Figure 10 : Vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH [40]

Ces tendances bien que générales ne s'appliquent pas à tous les silanes surtout concernant la réaction de condensation. Nous devons distinguer deux familles de silanes organofonctionnels, les aminosilanes et les autres, appelés silanes "neutre" auxquels s'appliquent les tendances évoquées auparavant. Ce terme de silane "neutre" provient de leurs propriétés acido-basique, à savoir que lorsqu'ils sont mis en solution, ces silanes ne modifient pas le pH de la solution de façon significative à concentration identique.

En effet, du fait de la très grande solubilité du groupement amino dans l'eau, les oligomères restent solubles. Les aminosilanes présentent donc une très grande stabilité à leur pH naturel ( $\text{pH} \approx 10,6$ ) en solution aqueuse. De plus, à pH acide, les aminosilanes forment des espèces zwitterioniques très stables, qui bloquent ainsi la réaction de condensation<sup>[35]</sup>. H. ISHIDA<sup>[42]</sup> et al

ont rapporté que pour des concentrations inférieures à 0,2% les aminosilanes existent sous forme de triols monomériques.

Nous avons donc une famille d'organosilane, les aminosilanes qui en solution aqueuse, se solubilisent très bien, s'hydrolyse très vite et offrent une très grande stabilité quel que soit le pH avec un faible degré d'oligomérisation, d'où l'emploi très fréquent dans l'industrie du  $\gamma$ -APS.

Par ailleurs, il est à noter que THEIDMAN<sup>[43]</sup> et al ont montré que le taux de propagation d'une fissure à l'interface est différent selon le type d'acide utilisé pour contrôler le pH de la solution de  $\gamma$ -APS. Ils montrent que le meilleur comportement mécanique est obtenu pour un pH de 8 lorsque l'acide utilisé est HCl, et non pour son pH naturel (10,6 pour une concentration de 1% en poids). Pourtant, les meilleurs résultats sont obtenus pour ce pH selon les autres auteurs<sup>[44,45]</sup> lorsqu'ils utilisent l'acide acétique pour acidifier leurs solutions. C'est l'acide le plus communément utilisé tandis que pour la base, c'est NaOH.

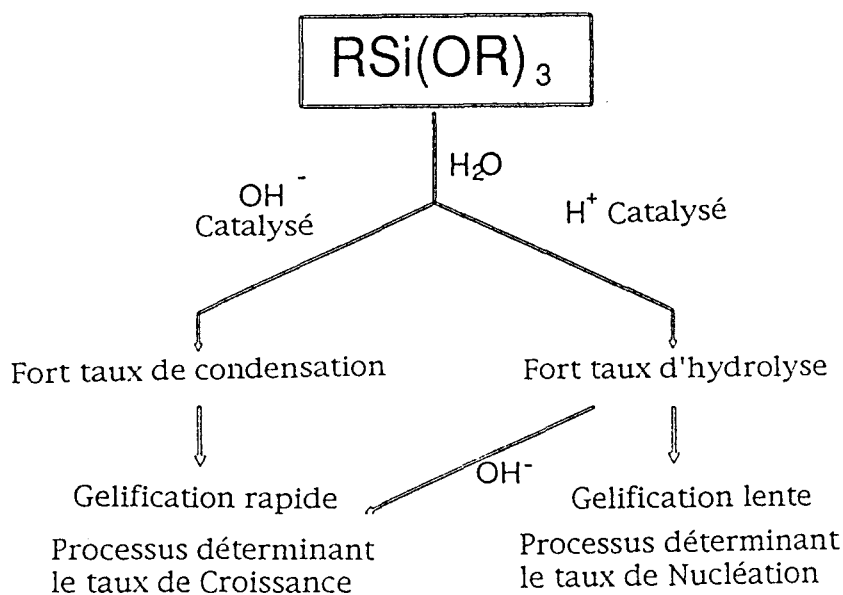


Figure 11 : Effet du pH sur l'hydrolyse et la condensation des alcoxysilanes [41]

Nous pouvons résumer l'influence du pH, par un processus idéal de mise en œuvre des silanes en tant que primaire comme le suggère D.E. LEYDEN<sup>[46]</sup> et al et qu'ils ont réalisé sur un organosilane utilisé comme agent antimicrobien : le chlorure de (3-triméthoxysilyl) propyloctadecyl-diméthylammonium (figure 12). Il a suivi en spectroscopie infrarouge les modes de vibration caractéristiques des liaisons SiOC, SiOH, SiOSi et  $\text{CH}_3\text{OH}$  en suivant

un processus optimisé en trois séquences. La première séquence est la mise en solution à pH faiblement acide (5,5) qui permet une bonne solubilisation avec une hydrolyse faible. Puis le pH de la solution est ajusté à 2,7 (après  $\approx 250$  s) provoquant une hydrolyse rapide et une faible condensation comme le montre la disparition de la bande SiOC et l'apparition des bandes SiOH et CH<sub>3</sub>OH. Enfin, après 5600 s, le pH est amené à 7,2 ce qui provoque l'autocondensation à une vitesse modérée comme le prouve la diminution de la bande SiOH et l'apparition dans le même temps de la bande SiOSi.

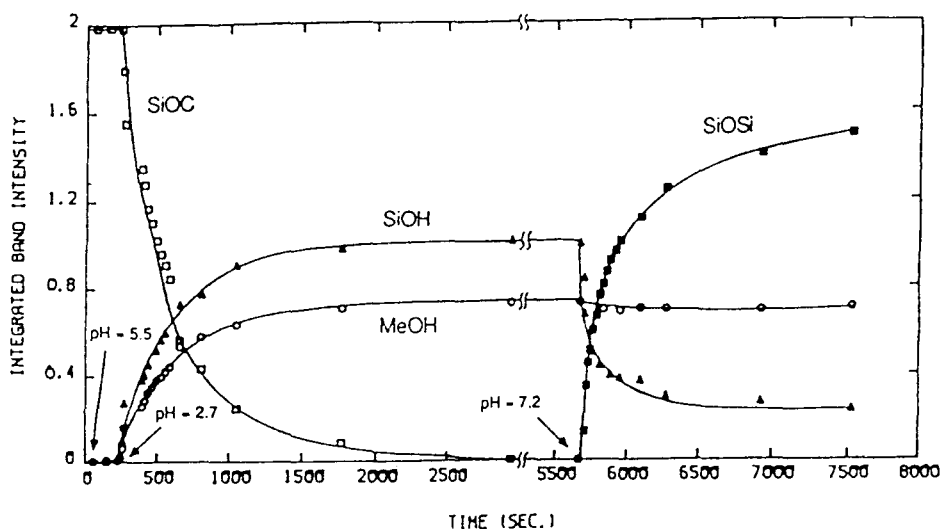


Figure 12 : Dépendance des concentrations des différentes espèces du chlorure de (3-triméthoxysilyl)propyloctadécyl-diméthylammonium en fonction du temps [46]

### III.2.2. La concentration

L'échelle de concentration dans la littérature est très variable et peut atteindre jusqu'à 5%.

En fait, il apparaît que la plage de concentration est fonction du type d'application des silanes organofonctionnels<sup>[47]</sup> :

- en tant que primaire d'adhésion, la plage de concentration est de 1 à 2% mais dans tous les cas <3%
- en tant qu'additif de polymères, la plage est alors soit 0,1 à 1% si le polymère est un revêtement (peinture), soit >5% si le polymère est plus massif
- en tant que composé de formulation complexe, en général des ensimages pour fibres ou charges, la concentration est très variable mais faible, car l'organosilane est toujours un élément minoritaire de la formulation.



### III.2.3. Le traitement thermique

Le traitement thermique sert surtout à condenser les molécules d'organosilanes adsorbées à la surface du matériau traité. Cette opération est nécessaire car la réaction d'oligomérisation est un équilibre et elle permet d'avoir un réseau siloxane très réticulé ce qui augmente la résistance à l'action de l'eau sur l'assemblage<sup>[48]</sup>. Pour augmenter le nombre de liaisons chimiques avec la surface, il faut donc déplacer l'équilibre en évacuant un des produits de la réaction à savoir l'eau.

H. ISHIDA et J. L. KOENIG<sup>[49]</sup> ont étudié le traitement thermique du vinylsilane et du  $\gamma$ -MPS en utilisant la spectroscopie infrarouge IRTF. Après le traitement thermique, l'échantillon était réhydraté par l'humidité ambiante puis il subissait un nouveau recuit. Ces auteurs ont montré que lors du premier traitement thermique toutes les liaisons SiOH ne se condensaient pas et que les propriétés de l'interface n'étaient pas entièrement récupérées par un second recuit après une hydrolyse. En effet, les couches de l'agent de couplage sont déplacées durant l'hydrolyse et après le traitement thermique, le taux de recouvrement est plus faible que dans les couches originelles traduisant un réarrangement de la structure de la couche. Le gonflement de la couche provoque une déstructuration qui n'est pas recouvrable. Les propriétés mécaniques sont diminuées.

Ils ont montré aussi que toutes les liaisons capables de se condenser le faisaient au bout de 30 minutes aussi bien avec une température de traitement thermique de 80°C que de 120°C. Mais l'utilisation de température élevée, augmente le risque d'oxyder la fonction organique Y : par exemple l'amine en imide<sup>[50]</sup> et le méthacrylate en cétones ou aldéhydes<sup>[51]</sup>.

Par contre, il n'y a pas de risque de dégradation car d'après E.P. PLUEDDEMANN<sup>[24]</sup>, celle-ci commence vers 250 à 300°C pour les silanes aliphatiques et au-dessus de 450°C pour les silanes aromatiques.

### III.2.4. Le rinçage

L'utilisation des agents de couplage implique qu'une monocouche soit déposée pour obtenir l'effet recherché. Seulement, après l'immersion d'une surface dans un bain contenant les agents de couplage, nous avons des espèces non adsorbées ou physisorbées par des liaisons faibles sur la surface métallique mais aussi sur les couches chimisorbées.

Dans le cas du  $\gamma$ -APS sur l'aluminium, une étude de N. G. CAVE<sup>[52]</sup> montre que si les espèces physisorbées sont laissées en surface, la couche de silane est bien sur plus épaisse mais

surtout que lors d'un test de pelage, la rupture a lieu dans la couche de silane. De plus, l'assemblage montre une très grande sensibilité à l'eau.

Ce dernier point est expliqué par P.G. PAPE et E.P. PLUEDDEMANN<sup>[53]</sup> qui associe ce phénomène à l'affinité pour l'eau de l'amine qui est la fonction organique du  $\gamma$ -APS. Car, du fait de cette couche épaisse, de nombreux groupements amino ne réagissent pas, attirent les molécules d'eau. De proche en proche, l'eau s'infiltré dans la couche et détruit les liaisons SiOAl.

J.M. CHOVELON<sup>[45]</sup> et al montrent aussi l'influence du rinçage, aussi bien sur l'épaisseur de la couche déposée que sur la rupture en flexion trois points. En effet, ils observent une bonne corrélation entre ces deux paramètres en fonction du temps de rinçage comme le montrent les deux graphes de la figure 13. Ils obtiennent l'optimum des propriétés pour un temps de rinçage de 3 minutes mais d'autres auteurs utilisent des temps plus courts.

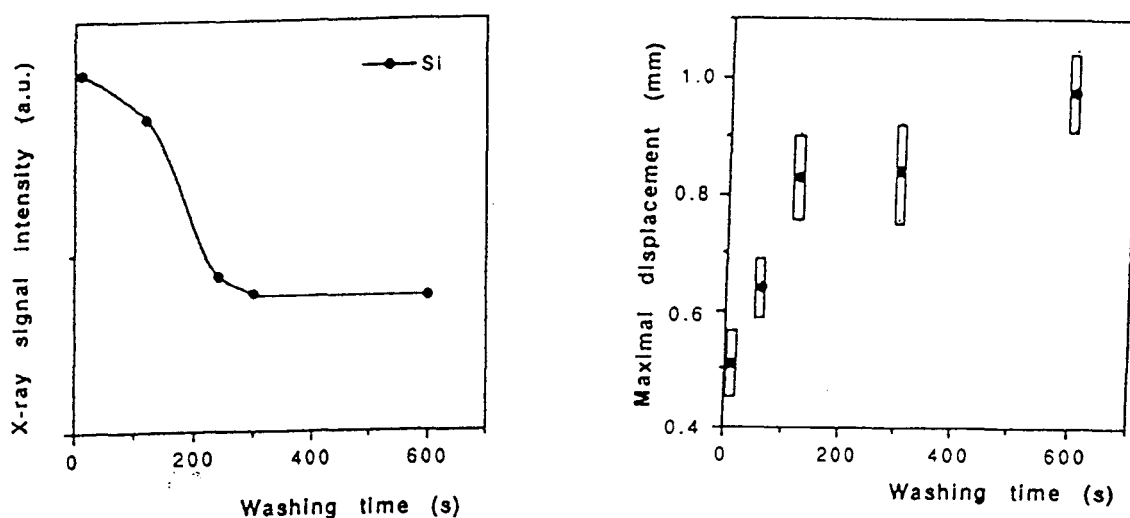


Figure 13 : effet du temps de rinçage sur l'épaisseur du dépôt (a) et sur la rupture en flexion trois points(b) [46]

En fait, le temps de rinçage semble dépendre du moment où le traitement thermique est réalisé. Si le traitement thermique est réalisé avant le rinçage, le temps est long (3 minutes) mais si le traitement thermique est réalisé après, le temps est plus court.

De manière générale, il apparaît qu'il est nécessaire de rincer mais la durée du rinçage reste à établir.

### III.2.5. Le temps d'immersion

Le temps d'immersion varie énormément selon les auteurs. Il varie avec la fonction organique des silanes, mais aussi avec la nature de substrat. En prenant un couple Silane/Substrat identique ( $\gamma$ -APS et la silice), le temps d'immersion varie d'une minute à une heure suivant les conditions de mise en œuvre de la solution d'imprégnation.

Ces différences de résultats montrent la difficulté de fixer un temps idéal d'immersion.

### III.2.6. Le solvant, la température et l'âge de la solution

L'eau est le solvant le plus utilisé. Mais, afin de limiter la réaction de condensation un mélange eau/alcool est plus communément utilisé. Pour un tel mélange, l'oligomérisation des silanes est limitée et donc l'épaisseur de la couche est plus faible. J. M. CHOVELON<sup>[46]</sup> et al ont étudié l'effet de différents rapports eau/alcool. Ils ont montré que le rapport 25/75 est le plus efficace (figure 14).

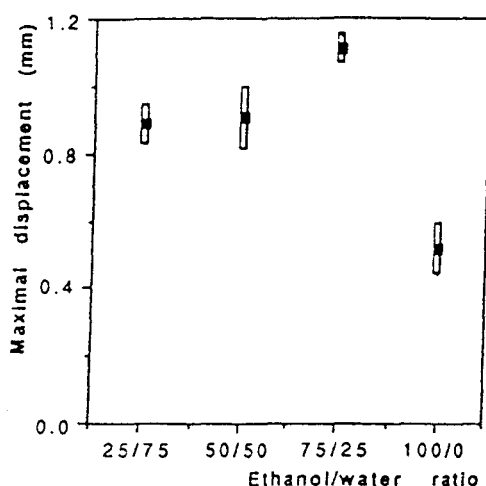


Figure 14 : Effet du rapport éthanol/eau sur la rupture en flexion trois points d'un complexe EAA/ $\gamma$ -APS/métal [46]

De plus pendant le stockage, les oligomères de silane polymérisé par la réaction de condensation entre eux précipitent dans la solution. C'est une des raisons pour lesquelles, ils sont hydrolysés dans une solution eau/alcool afin de prolonger la durée de vie de la solution. De toute manière, il est préférable d'utiliser une solution la plus fraîche possible.

Il est très rare que des indications sur la température de la solution de silane soit donnée dans la littérature, ni sur l'influence de ce paramètre. Cependant, une température élevée favorise les deux réactions.

## IV. CONCLUSION

L'établissement d'interaction entre deux matériaux conditionne leur adhérence l'un envers l'autre. Actuellement, six théories sont principalement employées pour rendre compte des types d'adhésion rencontrés. Leur unification en une seule théorie de l'adhésion s'avère difficile.

Concernant plus particulièrement l'adhésion entre un polymère et un métal, les principaux phénomènes mis en jeu sont les forces de dispersion, les interactions acide-base et un ancrage mécanique. Cependant, des molécules hybrides organique/inorganique, les agents de couplage, ont été développées pour augmenter l'adhérence entre les polymères et les surfaces inorganiques.

Du fait de leur nature à la fois inorganique et organique, de telles molécules peuvent établir de véritables liaisons covalentes avec d'une part les hydroxyles de la surface métallique et avec d'autre part le polymère. Au regard des liaisons précédemment citées et malgré un nombre de sites réactifs plus faible, la valeur très élevée des énergies des liaisons covalence contribue à accroître fortement l'adhérence. Nous avons choisi d'utiliser une famille particulière des agents de couplage, les silanes organofonctionnels.

La synthèse des travaux sur les silanes établit que leur mise en œuvre requière deux réactions :

- une hydrolyse
- une condensation sur la surface inorganique. Cependant, il est à noter que cette dernière est en compétition avec une réaction de condensation entre ces molécules.

Les nombreuses études sur les organosilanes portent sur des systèmes innombrables substrat/silane/polymère, expliquant ainsi la difficulté d'établir des paramètres pour leur utilisation optimale pour un complexe donné.

En revanche, des tendances générales peuvent être établies pour une utilisation en tant que primaire d'adhésion :

1) l'existence de deux familles de silanes :

- les aminosilanes qui sont solubles immédiatement en milieu aqueux et qui s'hydrolyse facilement

- les silanes dit "neutre" qui sont difficilement solubles, nécessitant ainsi pour une bonne hydrolyse, l'ajustement du pH à une valeur acide et donc, un contrôle des paramètres d'hydrolyse, principalement la durée.
- 2) la présence d'eau dans la solution de "traitement"
  - 3) une concentration de l'ordre de 1 % en poids pour une utilisation en tant que primaire
  - 4) un rinçage et un traitement thermique pour obtenir une couche contrôlée. Mais, il s'avère nécessaire d'adapter le temps d'immersion au système étudié.

L'étude bibliographique sur l'adhésion entre un polymère et un métal révèle :

- qu'il existe plusieurs théories de l'adhésion
- que les interactions possibles sont d'une part l'établissement de liaisons intermoléculaires et d'autre part des interactions acide-base.

➤ Pour accroître le nombre et la force des liaisons entre ces deux matériaux, des molécules hybrides organique/inorganique, appelées agents de couplage, ont été synthétisées. Elles offrent la possibilité d'établir en même temps, des liaisons de covalence avec le métal et avec le polymère. Nous allons utiliser une famille particulière de ces agents de couplage : les silanes organofonctionnels.

➤ L'étude bibliographique des silanes montre l'existence de deux familles (les aminosilanes et les silanes "neutre") et que leur mise en œuvre nécessite :

- deux réactions une hydrolyse dans le bain et une condensation sur la surface inorganique
- un processus précis en tenant compte du comportement différent selon le type de silane

Cependant, il est nécessaire d'ajuster certains paramètres suivant le couple Métal/Polymère utilisé.

## V. REFERENCES

- [1] F. H. CHUNG - "*Unified theory and guidelines on adhesion*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, pp 1319-1331 (1991).
- [2] A.J. KINLOCH - "*Review : The science of adhesion - Part 1 Surface and interfacial aspects*"  
Journal of Materials Science, Vol. 15, pp 2141-2166 (1980).
- [3] G. FOURCHE - "*An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I : Fundamentals*"  
Polymer Engineering and Science, Vol. 35, N° 12, pp 957-967 (1995).
- [4] J.W. MAC BAIN and D.G. HOPKINS - "*Second Report of the Adhesives, Reseach Comittee*"  
H.M.S.O., London (1926).
- [5] J.W. MAC BAIN - "*The Third and Final Report of the Adhesives Comittee*"  
H.M.S.O., London (1932).
- [6] D. E. PACKHAM, K. BRIGHT and B. W MALPASS - "*Mechanical factors in the adhesion of polyethylene to aluminium*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 18, pp 3237-3247 (1974).
- [7] B.V. DERYAGIN and N.A. KROTOVA  
Dokl Akademy Nauk SSSR, Vol 61, pp 849, (1960).
- [8] S.M. SKINNER, R.L. SAVAGE and J.E. RUTZLER - "*Electrical Phenomena in Adhesion. I. Electron Atmospheres in Dielectrics*"  
Journal of Applied Physics, Vol 24, N° 4, pp 438-450 (1953).
- [9] W.J. VAN OIJ - "*Interfacial interaction between polymers and Other materials*"  
in "*Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*", ed. by K.L. MITTAL, Plenum Press, New York, Vol. 2, pp 1035 (1968).
- [10] S.S. VOYUTSKII - "*Autoadhesion and adhesion of high polymers*"  
Wiley-Interscience, New York (1963).
- [11] J.J. BIKERMAN - "*The Science of Adhesive Joints*"  
2nd Ed., Acad. Press, New York (1968).
- [12] H. SCHONHORN and R.H. HANSEN - "*A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding*"  
Journal Polymers Sciences, Vol B4, N° 3, pp 203 (1966).
- [13] S. BUCHAN and W.D. RAE - "*Chemical nature of the rubber to glass bond*"  
Trans. Inst. Rubb. Ind., Vol 20, pp 205 (1946).
- [14] L.B. COHEN - "*Zircoaluminate adhesion promoters*"  
in "*Silanes and Other Coupling Agents*", ed. K.L. MITTAL, Utrecht :V.S.P., pp 559-568 (1992).
- [15] H. ISHIDA and J. L. KOENIG - "*Fourier transform infrared spectroscopy study of the silane coupling agent/porous silica interface*"  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol.64, N°3, pp 555-564 (1978).
- [16] J.P. MONTFORT - "*Chapitre XIV : Surfaces et interfaces polymères*", pp 495-525.
- [17] F.M. FOWKES - "*Role of acid-base interfacial bonding in adhesion*"  
Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 1, N° 1, pp 7-27 (1987).

- [18] T.S. OH, L.P. BUCHWALTER and J. KIM - "*Adhesion of polyimides to ceramic substrates : role of acid-base interactions*"  
in "*Acid-Base Interactions : Relevance to Adhesion Science and Technology*", ed. by K.L. MITTAL and H.R. ANDERSON, Jr., Utrecht :V.S.P. pp 287-301 (1991).
- [19] M.F. FINLAYSON and B.A. SHAH - "*The influence of surface acidity and basicity on adhesion of poly(ethylene-co-acrylic acid) to aluminum*"  
in "*Acid-Base Interactions : Relevance to Adhesion Science and Technology*", ed. by K.L. MITTAL and H.R. ANDERSON, Jr., Utrecht :V.S.P. pp 303-311 (1991).
- [20] J.C. BOLGER - "*Acid-base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds*"  
in "*adhesion aspects of organic coatings*", ed. K.L. MITTAL, Plenum Press, New York, pp 3-18 (1983).
- [21] V. GUTMANN - "*The Donor-Acceptor approach to molecular interactions*"  
Plenum Press, New York and London (1978).
- [22] F.M. FOWKES - "*Acid-base interactions in polymer adhesion*"  
in "*Physico-Chemical aspects of polymer surfaces*", ed. K.L. MITTAL, Plenum Press, New York and London (1983).
- [23] R.S. DRAGO and B.B. WAYLAND - "*Double-scale equation for correlating enthalpies of Lewis acid-base interactions*"  
Journal of the American Chemical Society, Vol 87, p 3571 (1965).
- [24] E. P. PLUEDDEMANN - "*Silane Coupling Agents*"  
Plenum Press, New York and London (1982).
- [25] H. HAIDARA, M.F. VALLAT et J. SCHULTZ - "*Films polymères métallisés : Mesure de l'adhésion polymère-métal*"  
European Polymer Journal, Vol. 26, N° 8, pp 907-910 (1990).
- [26] R.G. DILLINGHAM and F.J. BOERIO - "*The effect of a multicomponent silane primer on the interphase structure of aluminum/epoxy adhesice joints*"  
Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 6, N°1, pp 207-225 (1992).
- [27] H. HAMDA, N. IKUTA, N. NISHIDA and Z. MAEKAWA - "*Effect of interfacial silane network structure on interfacial strength in glass fibre composites*"  
Composites, Vol. 25, N° 7, pp 512-515 (1994).
- [28] C. VIPULANANDAN and S. MEBARKIA - "*Flexural strength, toughness, and fracture properties of polyester composites*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, pp 1159-1168 (1993).
- [29] J. TONG, R. BAI, Y. ZOU, C. PAN and S. ICHIMURA - "*Flexibility improvement of epoxy resin by using polysiloxanes and their derivatives*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 52, pp 1373-1381 (1994).
- [30] L.J. MATIENZO - "*Adhesion of polyimide to annealed 301 stainless-steel films*"  
Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 3, N°5, pp 357-370 (1989).
- [31] J. JANG and H. ISHIDA - "*Silane-modified polyvinylimidazole for corrosion protection on copper at elevated temperatures*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49, pp1957-1962 (1993).
- [32] A. STRALIN and T. HJERTBERG - "*Adhesion between hydrated aluminium and ethylene copolymers containing methoxy silane groups*"  
Journal of Adhesion, Vol. 41, pp 51-80 (1993).
- [33] L. ULREN and T. HJERTBERG - "*Adhesion between aluminum and copolymers of ethylene and vinyltrimethoxysilane*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 37, pp 1269-1285 (1989).



- [34] W. S. GUTOWSKI, D. Y. WU and S. LI - "*Surface silanization of polyethylene for enhanced adhesion*"  
Journal of Adhesion, Vol. 43, pp 139-155 (1993).
- [35] B. ARKLES, J.R. STEINMETZ, J.ZAZYCZNY and P. MEHTA - "*Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution*"  
in "Silanes and Other Coupling Agents", ed. K.L. MITTAL, Utrecht :V.S.P., pp 91-104 (1992).
- [36] F.D. OSTERHOLTZ and E.R. POHL - "*Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review*"  
in "Silanes and Other Coupling Agents", ed. K.L. MITTAL, Utrecht :V.S.P., pp 119-141 (1992).
- [37] C.J. BRINKER, K.D. KEEFER, D.W. SCHAEFER and C.S.ASHLEY - "*Sol-gel transition in simple silicates*"  
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 48, pp 47-64 (1982).
- [38] K.D. KEEFER - "*The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicates polymers*"  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 32, pp 15-24 (1984).
- [39] C.J. BRINKER and G.W. SCHERER - "*Sol-Gel-Glass : I. gelation and gel structure*"  
Journal of Non Crystalline Solids, Vol. 70, pp 301-322 (1989).
- [40] A. GUILLET - "*Hydrolysis and condensation of organofunctional silanes. Basic chemistry and practical implications*"  
Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers - International Symposium, Le mans (1991).
- [41] M. PRASSAS and L. L. HENCH - "*Ultrastructure processing of ceramics*"  
ed by L. HENCH and D. ULRICH, JOHN WILEY, New York p 100 (1984).
- [42] H. ISHIDA and Y. SUZUKI - "*Composite interfaces*"  
ed H. ISHIDA, Elsevier, New York (1986).
- [43] W. THEIDMAN, F.C. TOLAN, P.J. PEARCE and C.E.M. MORRIS - "*Silane coupling agents as adhesion promoters for aerospace structural film adhesives*"  
Journal of Adhesion, Vol. 22, pp 197-210 (1987).
- [44] D. SURYANARAYANA and K. L. MITTAL - "*Effect of pH of silane solution on the adhesion of polyimide to a silica substrate*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, pp 2039-2043 (1984).
- [45] J. M. CHOVELON, L. EL. AARCH, M. CHARBONNIER and M. ROMAND - "*Silanization of stainless steel surfaces : influence of application parameters*"  
Journal of Adhesion, Vol. 50, pp 43-58 (1995).
- [46] D.E. LEYDEN and J.B. ATWATER - "*Hydrolysis and condensation of alkoxysilanes investigated by internal reflection FTIR spectroscopy*"  
in "Silanes and Other Coupling Agents", ed. K.L. MITTAL, Utrecht :V.S.P., pp 143-157 (1992).
- [47] B. MARCINIEC, W. URBANIAK and H. MACIEJEWSKI - "*Silane coupling agents. Part 3. 3-methacryloxypropyltrialkoxysilanes*"  
International Polymer Science and Technology, Vol. 20, N°6, pp 53-58 (1993).
- [48] I. KELNAR and M. SCHATZ - "*Silane Cross-linking of PVC. II. Influence of silane type and conditions on cross-linking by water*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48, pp 669-676 (1993).
- [49] H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*Effect of hydrolysis and drying on the siloxane bonds of a silane coupling agent deposited on E-glass fibers*"  
Journal of Polymer Science : Polymer Physics edition, Vol. 18, pp 233-237 (1980).

<sup>[50]</sup> S. R. CULLER, H. ISHIDA and J. L. KOENIG - "*The silane interphase of composites : effects of process conditions on  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane*"

Polymer Composites, Vol. 7, N° 4, pp 231-238 (1986).

<sup>[51]</sup> R. T. GRAF, J. L. KOENIG and H. ISHIDA - "*Characterization of silane-treated glass fibers by diffuse reflectance Fourier transform spectrometry*"

American Chemical Society, Vol. 56, pp 773-778 (1984).

<sup>[52]</sup> N. G. CAVE - "*The effect of the silane deposition conditions on the durability of aluminium joints pretreated using 3-aminopropyltrimethoxysilane*"

Journal of Adhesion, Vol. 34, N° 14, pp 175-185 (1991).

<sup>[53]</sup> P.G. PAPE and E.P. PLUEDDEMANN - "*Methods for improving the performance of silane coupling agents*" in "*Silanes and Other Coupling Agents*", ed. K.L. MITTAL, Utrecht :V.S.P., pp 143-157 (1992).

## CHAPITRE II :

---

*Caractérisation du traitement de l'aluminium  
par les silanes organofonctionnels*



# Sommaire

<b>I. L'ALUMINIUM.....</b>	<b>55</b>
I.1. Nature du substrat.....	55
I.2. Protocole d'utilisation de l'aluminium.....	56
I.3. Caractéristiques de la couche d'oxyde.....	56
<b>II. LES SILANES ORGANOFONCTIONNELS.....</b>	<b>58</b>
II.1. Le choix des silanes.....	58
II.2. Caractéristiques des silanes .....	59
II.3. Caractérisation infrarouge des organosilanes .....	60
II.3.1. Les techniques de réflexion.....	61
II.3.2. Les spectres de bases.....	63
<b>III. ETUDE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE.....</b>	<b>67</b>
III.1. Etude de l'hydrolyse.....	67
III.1.1. Etude infrarouge de l'hydrolyse sur des miroirs Au .....	67
III.1.2. Etude infrarouge de l'hydrolyse sur des miroirs Al.....	71
III.1.3. Etude de l'hydrolyse sur des mesures d'énergie de surface.....	73
III.2. Etude du temps d'immersion .....	74
III.2.1. Etude du taux de carbone de la surface.....	74
III.2.2. Etude de l'énergie de surface .....	76
III.2.3. Etude en spectroscopie infrarouge.....	78
III.3. Etude du processus de mise en œuvre .....	80
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>82</b>
<b>V. REFERENCES .....</b>	<b>85</b>

L'interaction entre l'aluminium et un polymère n'est pas optimisée. La connaissance de la réactivité de la couche d'oxyde adhérente au métal, laisse à penser qu'une meilleure adhésion peut être obtenue en augmentant le nombre de liaisons chimiques à la surface de celui-ci.

Pour améliorer l'adhésion entre ces deux matériaux, nous avons choisi d'utiliser des agents de couplage de type organosilanes. Nous avons alors cherché à définir et à optimiser la mise en œuvre des silanes organofonctionnels, en étudiant dans un premier temps, la réactivité spécifique de ces deux composés métal/silane.

Une étude particulière du traitement de l'aluminium par les silanes organofonctionnels a été entreprise pour préciser les paramètres qu'il reste à déterminer indépendamment de la nature du polymère.

A partir des caractéristiques du prépolymère de la résine polyester, un choix des organosilanes susceptibles de réaliser le couplage entre le métal et le polymère est proposé en fonction de la nature des liaisons possibles entre les deux composés.

La caractérisation des silanes organofonctionnels est réalisée par spectrométrie infrarouge en fonction du suivi des conditions expérimentales de mise en œuvre.

En complément et afin de confirmer ces observations, la mesure du taux de carbone et celle des énergies de surface ont été menées simultanément.

# I. L'ALUMINIUM

L'aluminium est un métal qui par sa faible densité comparée aux autres métaux est de plus en plus employé dans l'industrie. Dans cette étude, nous utiliserons de l'aluminium sous forme de plaques ou de poudre de grade industriel commercial.

## I.1. Nature du substrat

Dans cette étude, trois alliages d'aluminium ont été utilisés pour répondre principalement aux nécessités morphologiques des expériences destinées au suivi des paramètres de mise en œuvre.

Pour le test mécanique de flexion trois points, nous avons dû utiliser un alliage d'aluminium-magnésium et manganèse répertorié selon la nomenclature 3004 H 19, et dont la composition est donnée dans le tableau 1. Il se présente sous forme de feuilles d'une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ .

Composition Chimique		(AFNOR A 50-411 et A 50-451)						
Nom		Al	Mn	Mg	Si et Fe	Cu	Zn	Ti
3004	mini	98,20	1,00	0,80	—	—	—	—
	maxi	95,50	1,50	1,30	$\leq 1,00$	0,25	0,25	—
1200	mini	99,00	—	—	—	—	—	—
	maxi		0,05		$\leq 1,00$	0,05	0,10	0,05

Tableau 1 : Compositions en pourcentage de l'aluminium et de l'alliage d'aluminium utilisés [1]

En revanche, l'emploi d'un test de pelage nous a amené à utiliser des feuilles d'une épaisseur inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , or cet alliage n'est pas disponible à de telle épaisseur.

Nous avons alors utilisé de l'aluminium pour réaliser les éprouvettes de pelage. Cet aluminium est du 1200 recuit et il se présente sous forme de feuilles de 30  $\mu\text{m}$  ; sa composition chimique est donnée dans le tableau 1.

Enfin, dans une étude particulière menée en spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse, nous avons utilisé de la poudre d'aluminium pour l'étude des conditions de traitement par les silanes organofonctionnels. Cette poudre est obtenue par atomisation de gouttelette d'aluminium liquide. Un tamisage est ensuite effectué pour répartir la poudre selon leur granulométrie, nous utiliserons de la poudre d'une granulométrie inférieure à 90  $\mu\text{m}$ .

L'utilisation de trois alliages sous deux formes (poudre, plaque) fait que nous ne chercherons pas à comparer les résultats vis à vis de l'interface aluminium/silane.

## ***1.2. Protocole d'utilisation de l'aluminium***

L'aluminium nous est fourni par le Centre de Recherche de Péchiney. Il provient directement des laminoirs. La surface est donc une surface contaminée par les résidus du processus de laminage ; nous la nettoyons avant tout traitement par les silanes organofonctionnels ou réalisation d'échantillons pour une étude sans traitement.

Le protocole de nettoyage est le suivant :

- Découpage (soit au cutter ou à l'emporte-pièce) de la plaque d'aluminium aux dimensions nécessaires
- Nettoyage dans du trichloroéthylène sous ultrasons pendant 10 minutes
- Lavage sous eau déminéralisée
- Rinçage dans de l'eau déminéralisée sous ultrasons pendant 10 minutes
- Lavage sous eau déminéralisée
- Séchage à l'air libre en position verticale
- Stockage dans un dessiccateur avec du gel de silice avant leur utilisation qui n'intervenait au plus dans les deux heures

## ***1.3. Caractéristiques de la couche d'oxyde***

L'aluminium est recouvert par une couche d'oxyde de type  $Al_2O_3$  très fortement adhérente au métal. Cette couche se forme naturellement au contact de l'air. Elle est amorphe, de faible épaisseur (inférieur à  $0,1 \mu m$ )<sup>[2]</sup> et peut être constitué comme tous les oxydes métalliques et hydroxyles.

De plus, l'oxyde et l'hydroxyle sont susceptibles de fixer une couche d'eau à la surface du métal, qui peut elle-même se recouvrir de plusieurs couches d'eau physisorbées. Une surface métallique est donc souvent schématisée par un modèle à cinq couches (figure 1\*)<sup>[3]</sup>.

Une fois dégraissée, la face brillante de l'aluminium laminé est souvent prise comme surface modèle aussi bien pour sa nature (couche d'oxyde naturelle) que pour son état de surface consécutif au laminage<sup>[4]</sup>.

---

\* Pour une clarification du schéma, les échelles des couches ne sont pas respectées.



Cependant, nous utilisons un alliage pour les essais de flexion trois points qui est susceptible d'avoir en surface des oxydes de ces éléments d'addition, à savoir le manganèse et le magnésium, ou des oxydes mixtes ( $MgAlO_3$ ).

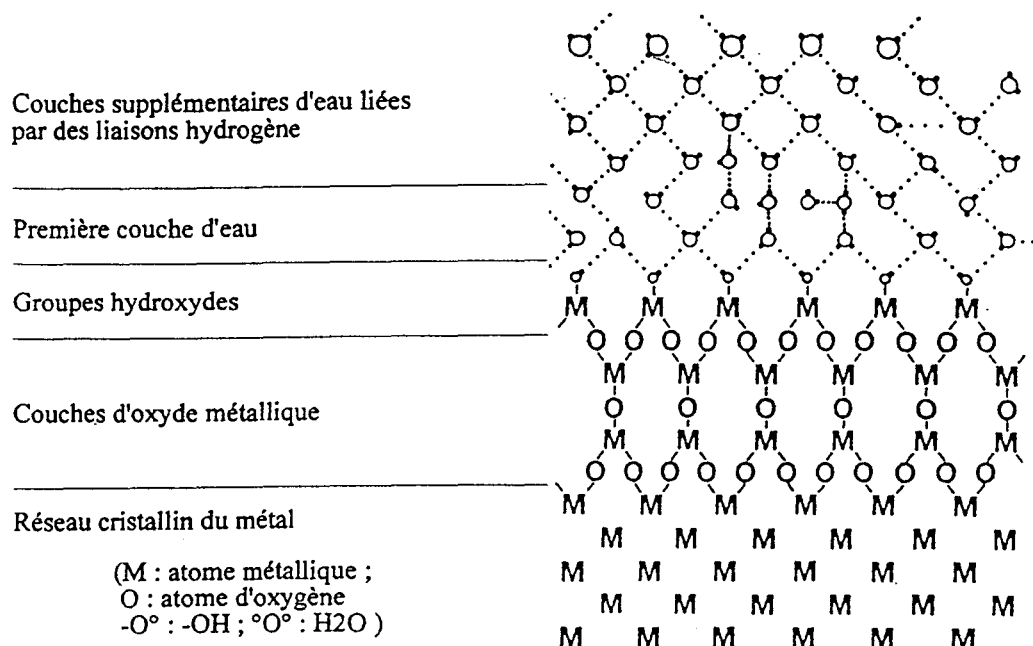


Figure 1 : Schématisation de la surface d'un métal [3]

Un spectre infrarouge enregistré sous incidence rasante de la surface de cet alliage après dégraissage (figure 2) montre la présence de l'alumine et des hydroxydes avec une quantité importante d'eau physisorbée à la surface.

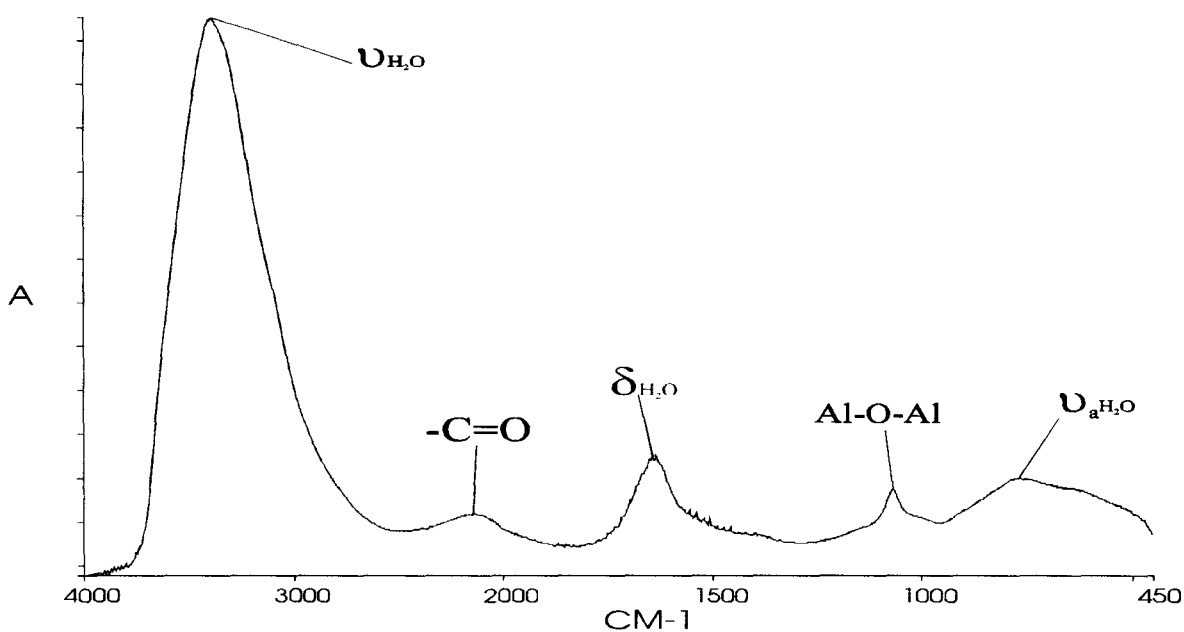


Figure 2 : Spectre infrarouge de la surface de l'aluminium 3004 H 19 après le protocole de nettoyage enregistré sous incidence rasante

## II. LES SILANES ORGANOFONCTIONNELS

Notre choix de ces silanes organofonctionnels se base sur différentes considérations qui proviennent du polymère. En effet, pour créer un pont chimique au moyen d'un agent de couplage, nous devons adapter la fonction organique de celui-ci avec le polymère utilisé, à savoir en premier lieu une résine polyester insaturée.

Ce polymère appartient à la classe des polymères thermodurcissables dont l'élaboration consiste en deux grandes réactions chimiques : la polyestérification pour fabriquer le prépolymère et la polymérisation radicalaire de celui-ci avec un solvant qui conduit au produit fini. Nous détaillerons ce processus et caractériserons la résine polyester insaturée utilisée au chapitre III. Nous allons donc choisir les silanes organofonctionnels en fonction de leurs possibilités de réaction avec ce prépolymère, car, sa mise en œuvre implique que la surface de l'aluminium traitée par les silanes est en contact avec le prépolymère en solution.

### II.1. Le choix des silanes

Nous avons utilisé les quatre organosilanes suivants :

- le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -MPS)
- le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -GPS)
- le gamma-aminopropyltriéthoxysilane ( $\gamma$ -APS)
- et le gamma-aminopropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -APMS)

En effet, la formule chimique du prépolymère utilisé est donnée figure 3 et montre qu'il offre plusieurs fonctions organiques susceptibles de réagir. En effet, il comporte des liaisons insaturées (C=C), mais aussi, en bout de chaîne, d'une part une fonction alcool (OH) et d'autre part une fonction carbonyle (COOH).

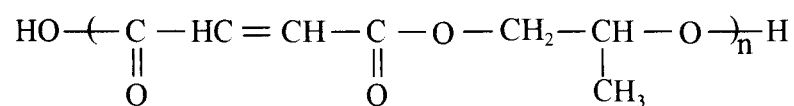


Figure 3 : Formule chimique du prépolymère utilisé en solution dans du styrène

Ces trois fonctions ont donc la possibilité de réagir avec la fonction organique de l'organosilane. Le choix d'un groupement insaturé (vinyle ou méthacrylate), et d'un groupement époxy peut permettre de créer des liaisons covalentes entre le silane et la résine.

En effet, la fonction insaturée offre les mêmes possibilités de réaction que le solvant du prépolymère en participant à la réticulation de la résine. La fonction époxy offre la possibilité en milieu acide de réagir avec la fonction alcool par l'ouverture du cycle (hydratation acido-catalysée).

Cependant, il existe une autre liaison d'énergie plus forte que des liaisons de VAN DER WAALS, la liaison hydrogène. Or, du fait de la nature des fonctions terminales (OH et COOH) et des fonctions pendantes (CO et CH<sub>3</sub>) du prépolymère, l'établissement de cette liaison est très facile. Les fonctions organiques qui offrent cette possibilité sont le groupement époxy et le groupement amino (NH<sub>2</sub>).

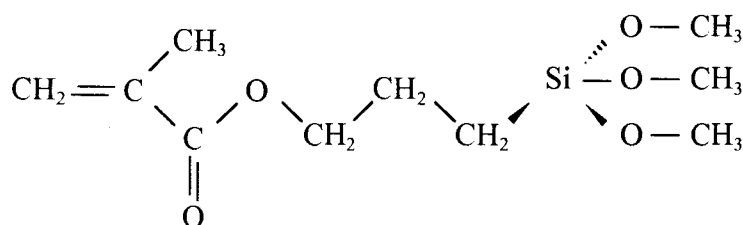
Le choix de la fonction hydrolysable X des organosilanes se déduit du choix de la fonction organique. En effet, parmi tous les silanes organofonctionnels commercialisés nous ne trouvons le choix, entre différentes fonctions hydrolysables pour une même fonction organique, que dans le cas du groupement amino (à savoir soit un groupement méthoxy soit un éthoxy). Tous les silanes, ayant un groupement organique différent d'une amine primaire, possèdent comme groupement hydrolysable : le méthoxy. Pour les obtenir avec un autre groupement, nous aurions dû les synthétiser.

Les silanes choisis sont des molécules à chaîne courte, mais il peut s'avérer utile de jouer sur le nombre d'atome de la chaîne carbonée. En effet, la longueur de celle-ci est un facteur à prendre en considération pour l'interpénétration entre le silane et le polymère<sup>[5]</sup>.

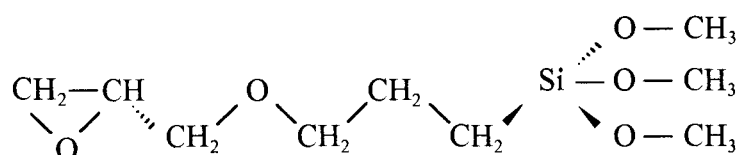
## II.2. Caractéristiques des silanes

Les silanes que nous allons tester sont donc au nombre de quatre et se regroupent en trois familles selon la nature du groupement organique. Leur groupement organique et leurs formules respectives sont :

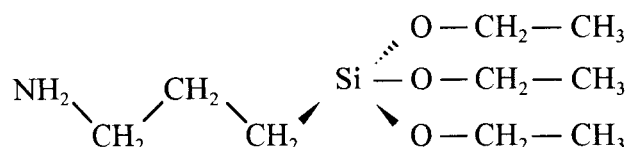
- une fonction méthacrylate, dans le cas du gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -MPS) de formule :



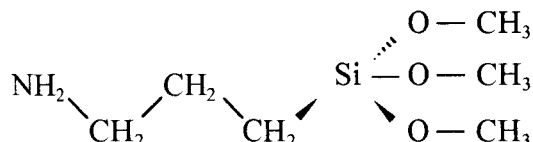
- une fonction époxy, dans le cas du gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -GPS) de formule :



- une fonction amine avec comme groupement hydrolysable un éthoxy, pour le gamma-aminopropyltriéthoxysilane ( $\gamma$ -APS) de formule :



- une fonction amine avec comme groupement hydrolysable un méthoxy, pour le gamma-aminopropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -APMS) de formule :



Les caractéristiques de ces silanes organofonctionnels sont les suivantes :

	$\gamma$ -APMS	$\gamma$ -APS	$\gamma$ -GPS	$\gamma$ -MPS
Pureté	> 97 %	≈ 96 %	> 97 %	≈ 99 %
Température d'ébullition	≈ 210 °C	213-216 °C	260-262 °C	253-256 °C
Densité (20 °C)	1,016	0,949	1,070	1,045
Indice de réfraction (20 °C)	1,424	1,423	1,429	1,431
Masse Molaire	179,29 g/Mol	221,37 g/Mol	236,34 g/Mol	248,35 g/Mol
Nombre d'atomes de la chaîne organique Si-Y	4	4	7	7

Tableau 2 : Caractéristiques physiques des silanes organofonctionnels

### II.3. Caractérisation infrarouge des organosilanes

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de caractérisation rapide et très sensible. Son utilisation est donc fréquente dans le domaine des

polymères, malgré la difficulté d'obtenir des informations de nature quantitatives. Nous utiliserons pour caractériser le traitement de l'aluminium par les silanes organofonctionnels, c'est à dire afin d'étudier la surface de l'aluminium. Une telle étude fait appel aux techniques de réflexion.

### II.3.1. Les techniques de réflexion

Nous allons présenter brièvement les différentes techniques de réflexion utilisables en spectroscopie infrarouge<sup>[6,7,8,9,10,11,12]</sup>.

#### II.3.1.a. La réflexion externe ou spéculaire

Lorsqu'une onde électromagnétique voyageant dans un milieu d'indice  $n_1$  arrive à la surface d'un milieu d'indice  $n_2$  ( $n_2 > n_1$ ), une partie de l'onde est réfléchiée et l'autre est réfractée (figure 4a). C'est la réflexion externe qui nécessite des surfaces présentant un poli optique correspondant au domaine de la longueur d'onde infrarouge.

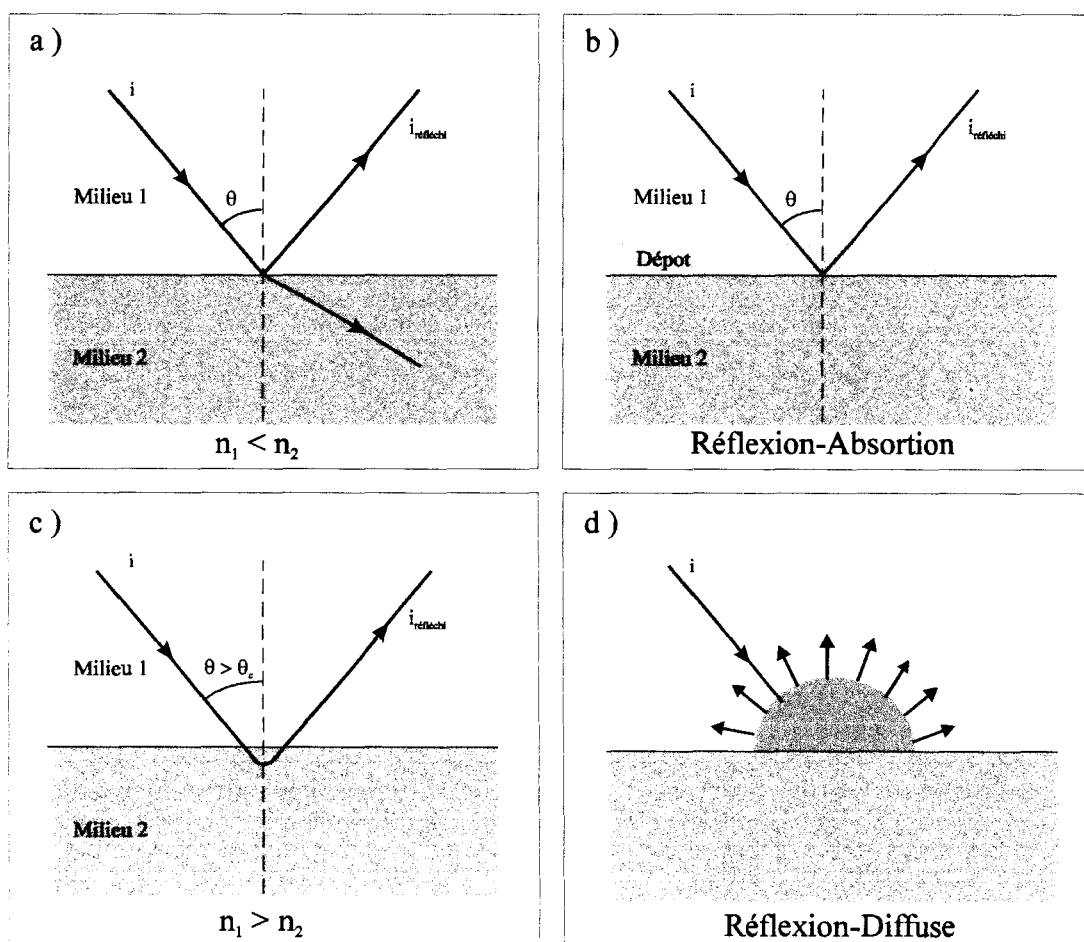


Figure 4 : Représentation des différents types de réflexion d'un faisceau sur une surface

L'intensité de l'onde réfléchie est une fonction des deux indices de réfraction et de l'angle d'incidence (plus l'angle est important, plus l'intensité est grande). Si la fréquence de l'onde incidente correspond à une fréquence d'absorption du milieu  $n_2$ , l'indice de réfraction de ce milieu varie localement, modifiant ainsi l'intensité de l'onde réfléchie.

Cependant, le spectre infrarouge obtenu est composé de bandes asymétriques, il est donc nécessaire de lui appliquer une transformation pour l'exploiter. Cette transformation s'appelle la transformation de Kramers-Krönig.

Cette réflexion est mise à profit pour caractériser un revêtement sur une surface réfléchissante comme un substrat métallique. Cette technique s'appelle la réflexion-absorption, que nous utiliserons par la suite pour caractériser notre traitement ou les surfaces après rupture des éprouvettes mécaniques. Cette technique consiste à envoyer un faisceau infrarouge sur une surface lisse et réfléchissante recouverte d'un dépôt (figure 4b). Le faisceau réfléchi traverse le dépôt qui absorbe les fréquences propres à ces modes de vibration. L'enregistrement du faisceau réfléchi permet d'obtenir le spectre du dépôt.

#### ***II.3.1.b. La réflexion interne***

Si l'onde électromagnétique rencontre un milieu dont l'indice  $n_2$  est inférieur à celui dans lequel elle se propage, nous avons le même comportement à condition que l'angle d'incidence soit inférieur à un angle, appelé angle critique. Si l'angle d'incidence est supérieur, alors l'onde est entièrement réfléchie, mais après avoir pénétré le milieu 2 (figure 4c). La réflexion est dite interne. Cette propriété est utilisée avec la technique de la réflexion totale atténuée (ATR).

#### ***II.3.1.c. La réflexion diffuse***

La réflexion diffuse correspond à une réflexion multiple (figure 4d). L'échantillon se présente sous forme de poudre, ou sous forme d'une surface plane rugueuse. Nous utiliserons cette technique pour l'étude des conditions de mise en œuvre. Il est à noter que si le matériau est très absorbant, la poudre peut être diluée avec un matériau qui ne l'est pas, typiquement du KBr. De plus, l'intensité recueillie n'est pas une fonction linéaire de la concentration en produit, il s'avère donc nécessaire d'apporter une correction donnée par Kubelka-Munk.

### II.3.2. Les spectres de bases.

Les spectres des quatre organosilanes purs ont été enregistrés en transmission. Le spectre de référence est le spectre d'une pastille de  $\text{CaF}_2$ . Le silane est alors déposé sur la pastille puis analysé. Le spectre du  $\gamma$ -MPS pur, celui du  $\gamma$ -MPS après une hydrolyse et une condensation en milieu aqueux sont présentés figure 5 et les trois spectres ( $\gamma$ -APS,  $\gamma$ -APMS et  $\gamma$ -GPS) sont présentés figure 6.

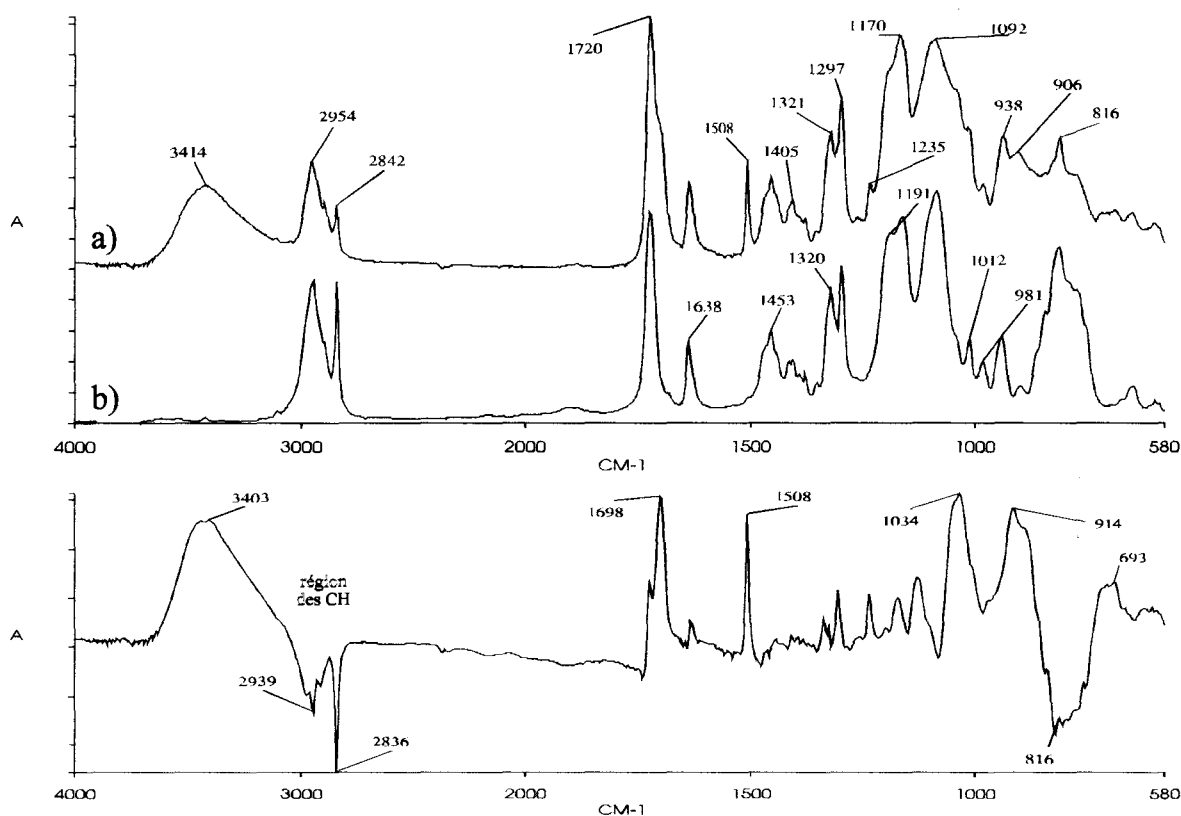


Figure 5 : Spectres infrarouges en transmission du  $\gamma$ -MPS hydrolysé a), pur b) et le spectre de la différence

La comparaison entre le spectre du  $\gamma$ -MPS pur et du  $\gamma$ -MPS hydrolysé et partiellement condensé nous permet de visualiser les modifications engendrées par ces deux réactions (figure 6).

γ-APS			γ-APMS			Bibliographie	Attribution	
Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Intensity	Assignment		Symbol	Assignment
3360	Pic	Int	3358	Pic	TInt	13 ; 14	ν <sub>as</sub>	NH <sub>2</sub> +
3292	Pic-Epaul.	Int	3292	Pic	TInt	10 ; 11 ; 15	ν <sub>s</sub>	NH <sub>2</sub> +
3185	Pic-Epaul.	Int	3177	Pic	TInt	10		Si-O-H...H lié
2975	Pic	TInt	2937	Pic	TInt	12	ν	CH de SiOCH <sub>3</sub>
2928	Pic	TInt	2866	Pic	TInt	10	ν <sub>as</sub>	CH <sub>2</sub>
2886	Pic	TInt	2843	Pic	TInt	10	ν <sub>s</sub>	CH <sub>2</sub>
1582	Pic	TInt	1568	Pic	TInt	10 ; 16 ; 17	ν <sub>as</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1482	Epaulement	TInt	1475	Pic	TInt	10 ; 13 ; 18	ν <sub>s</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1443	Pic	TInt	1412	Pic	TInt	10	δ	CH de SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1390	Pic	TInt	1386	Pic	TInt	18	δ <sub>s</sub>	CH <sub>2</sub>
1296	Pic	TInt	1312	Epaulement	TInt	10	δ <sub>s</sub>	CH de SiCH <sub>2</sub>
1167	Pic	TInt	1192	Pic	TInt	14 ; 19	ν <sub>s</sub>	SiOSi
1081	Pic	TInt	1056	Pic	TInt	12 ; 14 ; 20 ; 21 ; 22 ; 23	ν <sub>as</sub>	Si-OCH <sub>3</sub>
1044	Pic	Int	1033	Pic	TInt	10 ; 12 ; 14 ; 17 ; 24 ; 25	ν <sub>as</sub>	Si-OSi
			1012	Pic	TInt			
957	Pic	TInt	929	Pic	TInt	10 ; 11 ; 14		Si-O-H
848	Pic	TInt	863	Pic	TInt	10 ; 21	ν <sub>s</sub>	Si-C Chaîne
774	Pic	TInt	787	Pic	TInt	12	ν <sub>s</sub>	Si-O-CH <sub>3</sub>

Tableau 3 : Attribution des modes de vibration en infrarouge du γ-APS et du γ-APMS

Nous observons la disparition des groupements méthoxy de l'atome de silicium qui se traduit par la diminution du mode de vibration des CH du méthoxy (2842 cm<sup>-1</sup>) et de la liaison Si-OCH<sub>3</sub> (1080 cm<sup>-1</sup>) et l'apparition de deux nouveaux modes de vibration attribués à la liaison Si-OSi (1040 et 700 cm<sup>-1</sup>) et à la liaison Si-OH (910 cm<sup>-1</sup>).

D'après les spectres en infrarouge de tels produits rapportés dans la littérature, nous avons attribué les principaux modes de vibration de ces spectres. Ces modes et leurs attributions sont donnés dans les tableaux 3 et 4.



γ-MPS			γ-GPS			Bande (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Nombre	Nature	Intensité	Nombre (cm <sup>-1</sup> )	Nature	Intensité		
3421	Pic	TFaible				10	Si-O-H...H lié
3105	Pic	TFaible				21	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> =C
2946	Pic	Moy	2943	Pic	Moy		$\nu$ CH <sub>2</sub> de OCH <sub>2</sub>
2898	Epaulement	Moy	2873	Epaulement	Moy		$\nu$
2842	Pic	Moy	2842	Pic	Moy	21	$\nu$ CH de SiOCH <sub>3</sub>
			1727	Pic	TInt		
1721	Pic	TInt				17 ; 18	$\nu$ C=O
1700	Pic-Epaul	Var				13 ; 16 ; 17 ; 18	$\nu$ C=O...H lié
1638	Pic	Moy	1631	Pic	Moy		$\nu$ C=C
1468	Epaulement	Moy	1468	Epaulement	Moy		$\delta_s$ CH <sub>2</sub>
1455	Pic	Moy					$\nu$ OCH <sub>2</sub> Chaîne
1442	Epaulement	Moy	1439	Epaulement	Moy	10 ; 13	CH <sub>2</sub>
1414	Pic-Epaul.	Faible	1414	Pic-Epaul.	Fbl	21 ; 22 ; 26	$\delta_{dans\ plan}$ CH <sub>2</sub> =C
1404	Pic	Faible	1404	Pic	Fbl	19	$\delta$ CH de CH <sub>2</sub> =C
1389	Pic	Faible	1389	Pic	Fbl	19	$\delta$ CH de CH <sub>2</sub> =C
1352	Pic	Faible	1352	Pic	Fbl	13	$\delta_s$ CC-CH <sub>3</sub> CO
1321	Pic	Moy	1339	Pic	Moy	10 ; 17	COO
1297	Pic	Moy	1164	Pic	Moy	17 ; 27	$\nu_{as}$ C-O-C
1191	Pic-Epaul.	Int	1194	Pic-Epaul.	Int	10	$\gamma_r$ Si-OCH <sub>3</sub>
1167	Pic	TInt	1160	Pic	TInt	17	$\nu_s$ C-O-C
1130	Pic	Int				10 ; 12 ; 21 ; 22	$\nu_{as}$ SiOSi
1088	Pic	TInt	1086	Pic	TInt	12 ; 16 ; 17 ; 18 ; 19 ; 20	$\nu_{as}$ Si-OCH <sub>3</sub>
1041	Pic	TInt				10 ; 12 ; 17 ; 20 ; 21 ; 22	$\nu_{as}$ Si-OSi
1012	Pic	Moy				21	$\tau$ C-CHCH <sub>2</sub>
982	Pic	Faible	999	Pic	Fbl	28	$\delta_{hors\ plan}$ CH <sub>2</sub> =C
940	Pic	Moy				16 ; 21	$\gamma_w$ CH <sub>2</sub> =C
902	Pic	Faible	910	Pic	Fbl	17 ; 18 ; 20	SiO de SiOH
867	Pic	Moy				20 ; 22 ; 23	SiO de SiOH
847	Pic-Epaul.	Moy				10 ; 21	Si-C
818	Pic	Int	820	Pic	Int	16 ; 17	$\nu_s$ Si-O-CH <sub>3</sub>
780	Epaulement	Moy				12	Si-O-CH <sub>3</sub>
761	Epaulement	Moy				21	Si-C Chaîne
700	Pic	Moy				21	SiOSi
652	Pic	Faible					$\nu_s$ Si-O-Si
534	Pic	Faible				21	$\gamma$ C-(CH=)

Tableau 4 : Attribution des modes de vibration infrarouge du γ-MPS et du γ-GPS

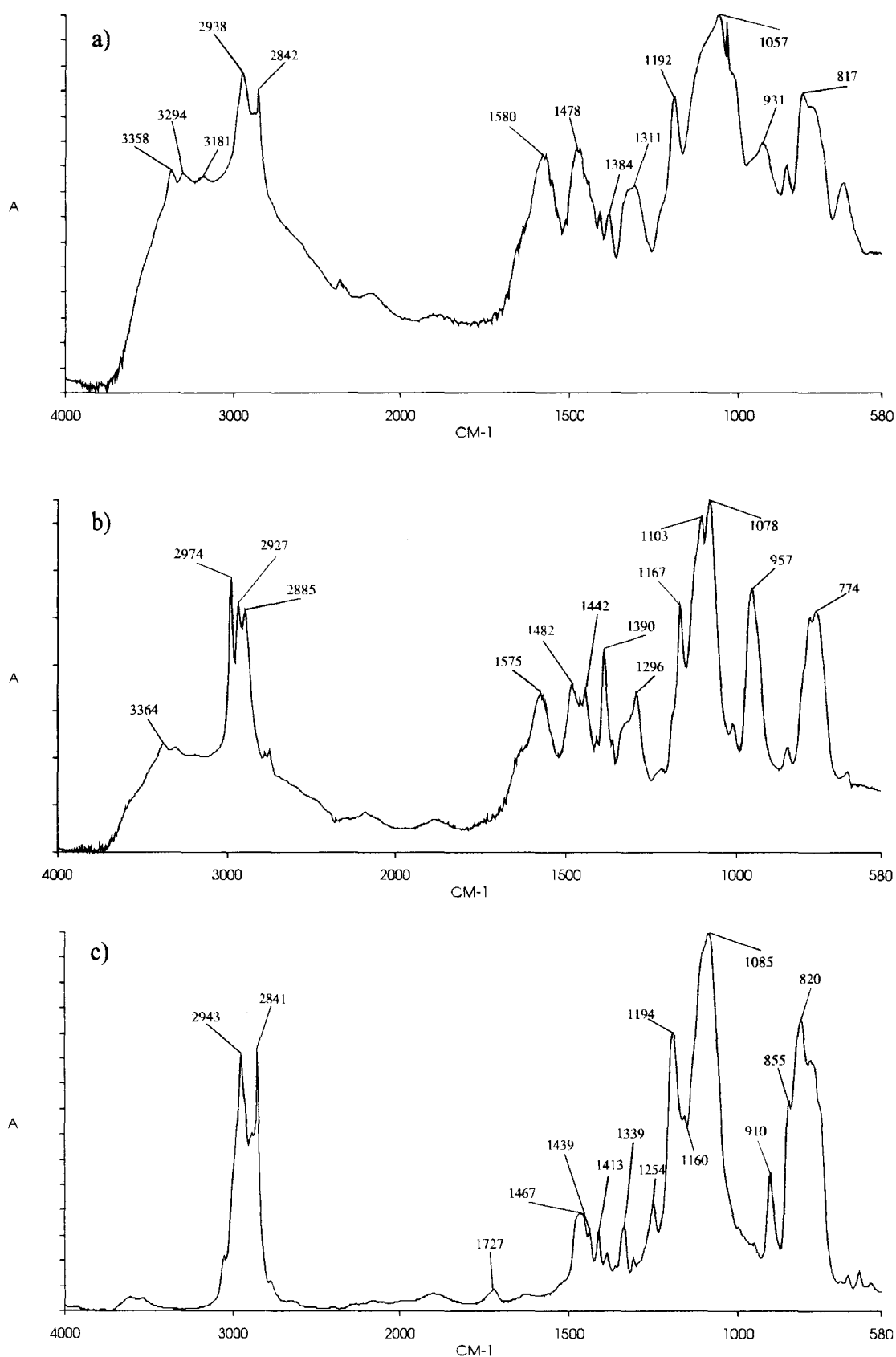


Figure 6 : Spectres infrarouges en transmission du  $\gamma$ -APMS (a), du  $\gamma$ -APS (b) et du  $\gamma$ -GPS pur (c)

### III. ETUDE DES CONDITIONS DE MISE EN ŒUVRE

Nous avons fixé d'après la littérature (C.f. chapitre I) les autres paramètres, à savoir la concentration, la température, et le pH. L'étude des conditions de mise en œuvre consiste à établir surtout les temps optimum d'hydrolyse et d'immersion permettant de réaliser un traitement de l'aluminium homogène et reproductible.

Nous étudierons en premier lieu le temps d'hydrolyse. Cette étude se fera avec le  $\gamma$ -MPS puisqu'il a été établi que les aminosilanes s'hydrolysaient en milieu aqueux en trente minutes<sup>[29]</sup> et formait une solution stable. Quant au  $\gamma$ -GPS, sa nature proche du  $\gamma$ -MPS mais avec une solubilité supérieure ce qui favorise l'hydrolyse, fait que le temps déterminé pour le  $\gamma$ -MPS s'appliquera au  $\gamma$ -GPS. Cette hypothèse sera vérifiée par une caractérisation des énergies de surface.

Nous établirons par la suite le temps d'immersion pour les trois familles de silane organofonctionnel. Enfin, nous verrons l'influence des diverses étapes du processus de mise en œuvre conduisant au traitement de l'aluminium.

#### III.1. Etude de l'hydrolyse

Afin d'optimiser le traitement par le  $\gamma$ -MPS, nous avons étudié l'adsorption de cet organosilane en fonction du temps d'hydrolyse de la solution. La microscopie IRTF en réflexion-absorption a servi à caractériser la couche obtenue. En effet, vu l'impossibilité technique de suivre l'hydrolyse du  $\gamma$ -MPS au sein d'une solution aqueuse au moyen d'une cellule liquide, nous avons réalisé des traitements sur des miroirs que nous analyserons par la suite. L'étude a été réalisée en deux temps : une étude fut conduite en utilisant des miroirs Au et la seconde avec des plaques d'Al.

##### III.1.1. Etude infrarouge de l'hydrolyse sur des miroirs Au

###### III.1.1.a. principe

Nous enregistrons le spectre infrarouge du  $\gamma$ -MPS à différents temps d'hydrolyse après qu'il ait été déposé sur un miroir Au, en réflexion-absorption au moyen de la microscopie IRTF. Avec cette technique, les spectres obtenus sont donc analogues à des spectres de transmission du  $\gamma$ -MPS, puisque le dépôt est en fait traversé par le faisceau infrarouge.

Les miroirs Au sont obtenus par la métallisation d'une lame de verre de microscope. La surface du miroir présente une faible rugosité, qui favorise l'obtention des spectres. Le choix de l'Au, outre ses grandes qualités réfléchissantes, vient du fait que la couche d'Au obtenue possède peu d'oxydes et d'hydroxyles. Il ne peut donc y avoir d'interaction entre l'Au et les molécules de l'organosilane. Si l'expérience est alors répétée avec des miroirs aluminium, les différences observées dans les spectres ne pourraient être attribuées qu'à l'interaction chimique entre le  $\gamma$ -MPS et la couche d'alumine (et ses hydroxyles) et des autres oxydes.

Une solution de 200 ml de  $\gamma$ -MPS à 1 % en poids est réalisée avec pour solvant de l'eau déminéralisée. Elle est agitée moyennement, tout en étant maintenue à la température de 16 °C. A différents temps, nous prélevons au moyen d'une seringue 50 cm<sup>3</sup> de solution que nous versons sur le miroir. Après une minute, l'excès de solution est éliminé par un flux d'air comprimé. Les temps de prélèvements et donc d'hydrolyse sont : 5, 15, 30, 60, 120 et 300 minutes. Les miroirs sont alors conservés dans un dessiccateur sous vide avec du gel de silice.

Le spectre du dépôt est enregistré au plus 12 heures, après la réalisation de la solution. Ils sont enregistrés avec un détecteur MCT de 580 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>. L'enregistrement est réalisé sous flux d'azote et après une purge de vingt minutes du compartiment. La résolution est de 4 cm<sup>-1</sup> et le nombre d'enregistrement est de 100. La référence est prise sur un miroir Au sur lequel aucun dépôt n'a été réalisé.

### ***III.1.1.b.résultats***

Un exemple de spectre obtenu est montré figure 7 pour illustration. Nous nous sommes intéressés aux modes de vibration de cinq groupements du  $\gamma$ -MPS. La nature de ces groupements ainsi que la fréquence du mode de vibration sont résumés dans le tableau 5.

Pour chaque mode de vibration, nous avons mesuré l'intensité du pic sur le spectre en absorbance après soustraction de la ligne de base.

Etant donné l'absence d'accrochage entre la couche d'Au et le silane organofonctionnel, le dépôt n'est pas uniformément réparti à la surface du substrat. Les spectres enregistrés proviennent donc d'un volume de matière différent, d'où l'impossibilité de comparer ainsi les intensités pour un même mode de vibration.

Groupement	Mode de vibration
Si-OCH <sub>3</sub>	≈ 810 cm <sup>-1</sup>
Si-OH	≈ 900 cm <sup>-1</sup>
Si-OSi	≈ 1040 cm <sup>-1</sup>
C-O-C	≈ 1170 cm <sup>-1</sup>
R-CH <sub>2</sub> -R	≈ 1455 cm <sup>-1</sup>

Tableau 5 : Liste des modes de vibration suivies

Pour nous affranchir de la quantité de matière analysée, nous avons utilisé le mode de vibration du groupement C-O-C comme référence, puisqu'il appartient à la chaîne organique du  $\gamma$ -MPS. Son intensité traduit le nombre de molécules analysées par le faisceau infrarouge.

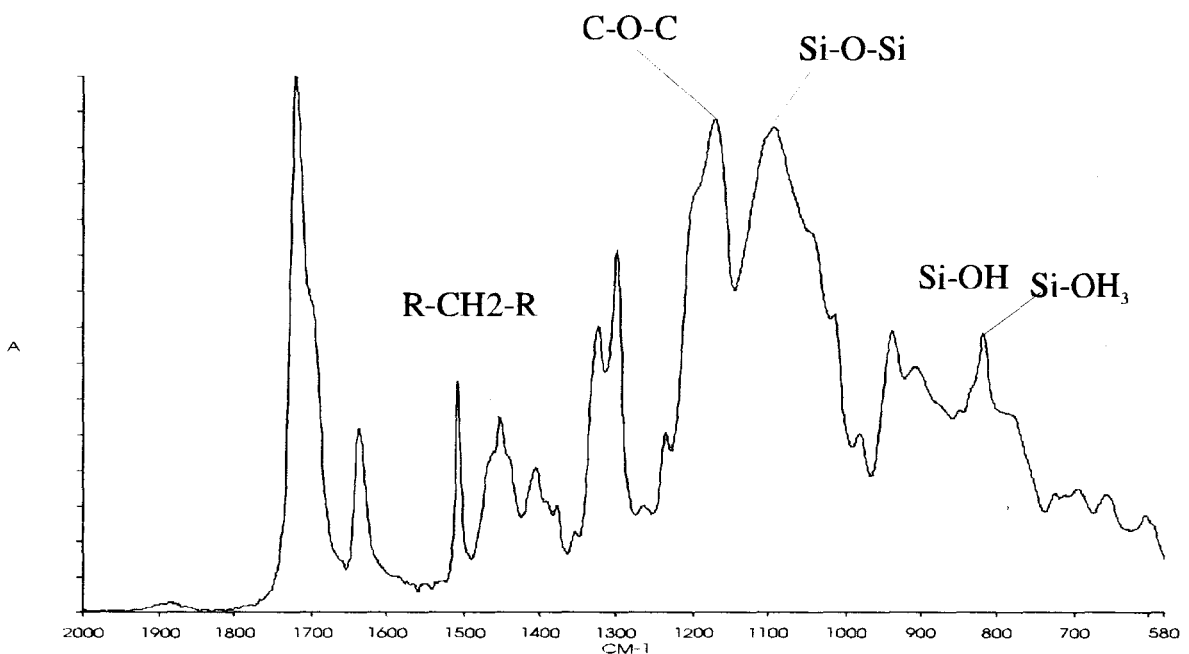


Figure 7 : Exemple de spectre infrarouge obtenu avec les miroirs Au en réflexion-absorption

La variation de l'intensité des modes de vibration des groupements du  $\gamma$ -MPS par rapport au groupement C-O-C est donnée figure 8.

Nous remarquons en premier lieu l'absence de variation du mode de vibration des liaisons C-C de la chaîne carbonée de l'organosilane (R-CH<sub>2</sub>-R). Nous nous sommes donc bien affranchis de la variation de la quantité de matière analysée.

Nous observons une augmentation suivie d'une stabilisation des liaisons Si-O de SiOH et SiOSi et une diminution suivie d'une stabilisation pour les liaisons SiOCH<sub>3</sub>.

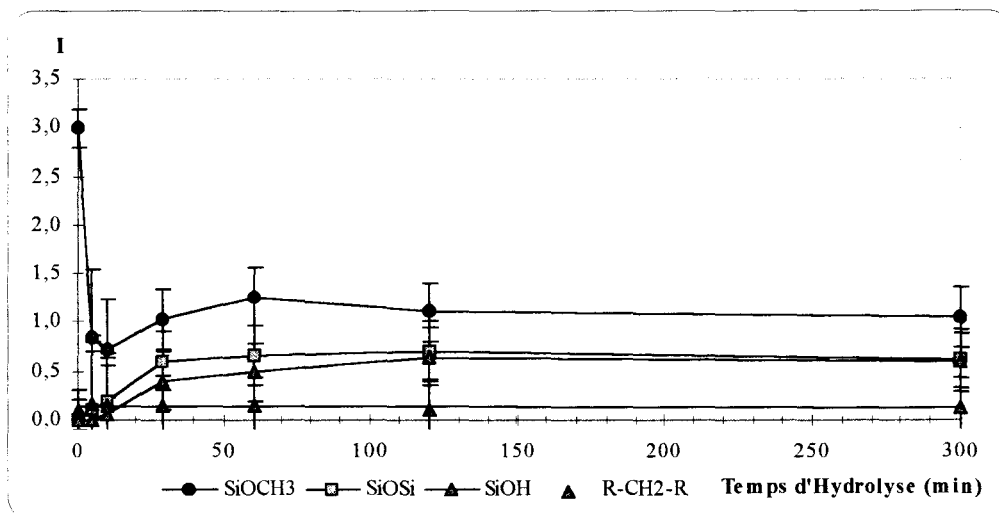


Figure 8 : Variation de l'intensité des modes de vibration des différents groupements du  $\gamma$ -MPS rapportée à l'intensité du mode de vibration de la liaison C-O-C

En faisant l'hypothèse que la somme de ces trois modes de vibration représente toutes les liaisons Si-O de l'atome de silicium à l'instant t, nous avons calculé la contribution de chaque mode de vibration (SiOH, SiOSi et SiOCH<sub>3</sub>). La variation de ces trois pourcentages en fonction du temps d'hydrolyse est montrée figure 9.

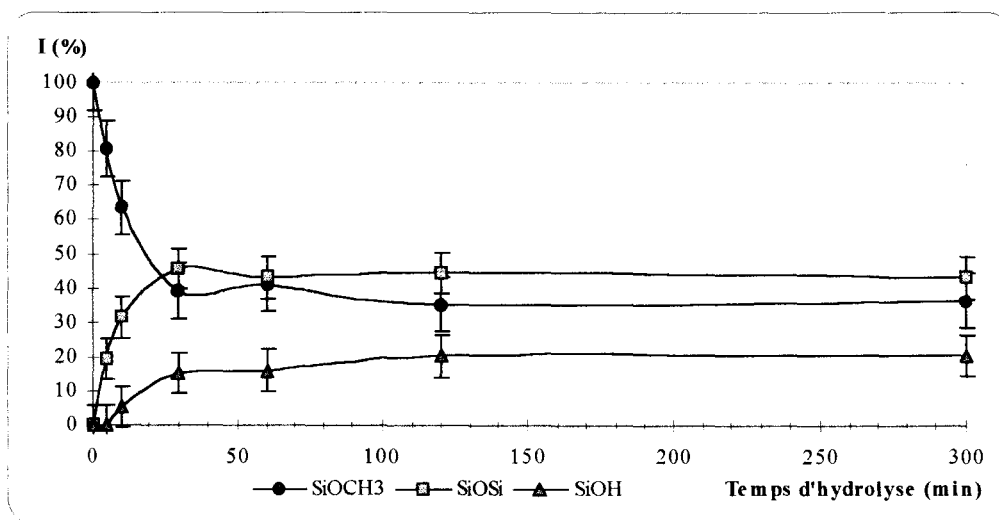


Figure 9 : Variation du pourcentage des liaisons Si-O de l'atome de silicium du  $\gamma$ -MPS en fonction du temps d'hydrolyse

La première observation est une hydrolyse non complète du  $\gamma$ -MPS. En effet, après un temps d'hydrolyse de cinq heures, nous avons presque 40 % des trois liaisons méthoxy (SiOCH<sub>3</sub>) initiale de l'atome de silicium qui reste sous la forme méthoxy. Cela représente 6 liaisons pour 5 molécules de  $\gamma$ -MPS. Dans le même temps, nous avons aussi 6 liaisons qui

ont été hydrolysées puis condensées sous forme de liaison SiOSi et trois liaisons qui sont restées sous forme hydrolysées (SiOH).

La seconde observation est la diminution des liaisons méthoxy au profit des liaisons SiOH et SiOSi qui apparaissent en même temps à partir de 5 minutes, c'est à dire après le temps nécessaire pour que le  $\gamma$ -MPS soit entièrement solubilisé à pH 4. Cette diminution des groupements méthoxy et l'apparition des groupements produits des réactions d'hydrolyse et de condensation se stabilisent et les pourcentages des liaisons respectives deviennent constants à partir de deux heures. Il apparaît donc que la solution de  $\gamma$ -MPS a atteint son équilibre (équilibre des réactions d'hydrolyse et de condensation) après deux heures à pH 4, résultat en accord avec les procédures employées par J.L. KOENIG<sup>[30]</sup> et al. lors de leur étude sur le traitement des fibres de verre par le  $\gamma$ -MPS .

### III.1.2. Etude infrarouge de l'hydrolyse sur des miroirs Al

Selon le même principe, nous avons suivi l'adsorption du  $\gamma$ -MPS en fonction du temps d'hydrolyse. Les miroirs d'aluminium sont des plaquettes de 30 x 10 mm<sup>2</sup> découpées dans les plaques de l'alliage aluminium-magnésium.

Les plaquettes sont à moitié immergées dans une solution de  $\gamma$ -MPS à 1 % en poids après un temps donné d'hydrolyse. Après cinq minutes d'immersion, elles sont retirées et séchées à température ambiante sans avoir été auparavant rincée pour conserver les espèces physisorbées à la surface. Les spectres infrarouges sont alors enregistrés en réflexion-absorption par microscopie. Les conditions d'enregistrement sont les mêmes que pour les miroirs Au, en revanche la référence est prise pour chaque échantillon sur la partie du miroir aluminium qui n'a pas été immergée.

Nous avons pris les hauteurs des mêmes modes de vibration que nous avons rapportées à celui du groupement C-O-C comme précédemment. La variation du pourcentage des groupements réactifs portés par l'atome de silicium en fonction du temps d'hydrolyse est représentée figure 10.

Il est à noter que nous n'avons pas observé de différences notables entre les spectres enregistrés sur les miroirs Au et ceux sur les miroirs Al. Il s'avère donc que nous ne pouvons déterminer l'interaction avec l'aluminium grâce au mode de vibration de la liaison Al-O dans SiOAl. De plus, ce mode se traduit par une bande appartenant au massif des liaisons Si-O et proche de celle de Si-O-Si.

En effet, le calcul montre que le remplacement d'un atome de silicium par un atome d'aluminium provoque le déplacement du mode d'élongation de la liaison Si-O (Al-O) de SiOSi (AlOSi) de  $1040\text{ cm}^{-1}$  à  $1054\text{ cm}^{-1}$ . Ne pouvant donc discriminer les deux modes de vibration, nous suivons la variation de ces deux modes en même temps.

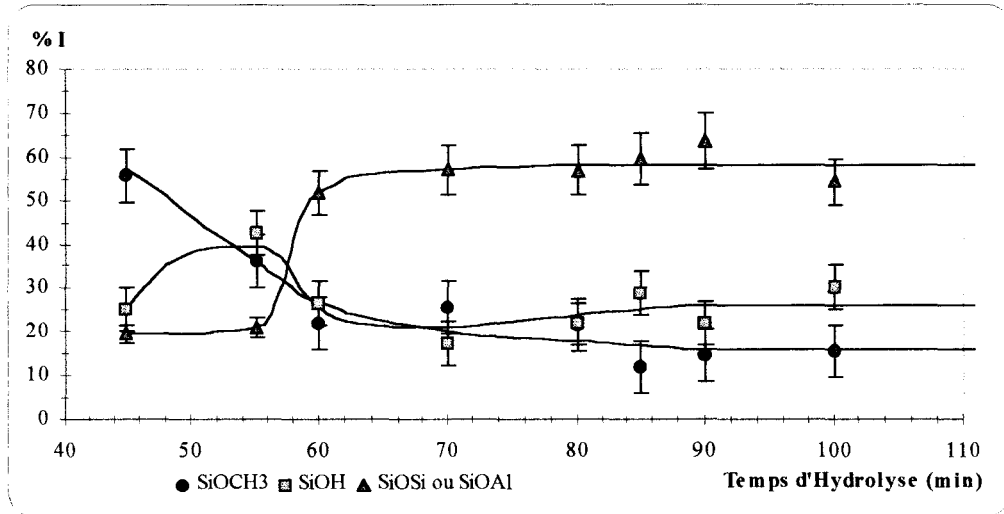


Figure 10 : Variation des différentes modes de vibration des fonctions du silicium en fonction du temps d'hydrolyse

Nous trouvons un comportement identique. Le nombre de liaison méthoxy portée par l'atome de silicium décroît pour se stabiliser autour de 15 % à partir de 90 minutes. Cette disparition se fait au profit des liaisons SiOH, SiOSi et SiOAl.

Cependant, si l'apparition des liaisons SiOSi ou SiOAl suit une variation inverse à la disparition des liaisons méthoxy, aucun comportement précis n'est observé pour le pourcentage des liaisons SiOH. Il semble que ce pourcentage oscille autour de 25 %, traduisant le déplacement des équilibres.

En effet, les liaisons SiOH créées se condensent ; elles disparaissent donc déplaçant ainsi l'équilibre de la réaction d'hydrolyse qui s'était établi comme nous l'avons observé auparavant avec l'étude sur les miroirs Au. L'équilibre est alors rétabli par consommation des groupements méthoxy. C'est pourquoi, nous observons une variation non linéaire du pourcentage des liaisons SiOH, suivant si nous sommes plus ou moins proche de l'équilibre.

Nous observons, en revanche, que la stabilisation s'établit avec presque 60 % de liaisons SiOSi ou SiOAl. Une fraction importante de la différence avec l'étude sur des miroirs Au (40 %) est attribuée à l'établissement de liaisons SiOAl (c'est à dire l'existence de liaisons chimiques) entre la surface de l'aluminium et les molécules de  $\gamma$ -MPS.



Cette stabilisation traduit l'existence d'un dépôt de silane qui n'évolue plus au cours du temps en ce qui concerne la nature des groupements liés à l'atome de silicium, mais qui évolue très probablement en épaisseur. D'après l'étude avec les miroirs aluminium, le temps d'hydrolyse doit être au moins de 90 minutes.

### III.1.3. Etude de l'hydrolyse sur des mesures d'énergie de surface

Nous avons étudié l'influence du temps d'hydrolyse en réalisant un dépôt à la surface d'une plaque d'aluminium 1200 recuit. L'énergie de surface est obtenue à partir des mesures d'angles de contact réalisées par un tensiomètre dynamique. Le principe et la méthodologie sont détaillés en annexe. L'angle à l'avancée est mesuré pour deux liquides différents (eau et le diiodométhane  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) sur une moyenne de trois échantillons d'où nous obtenons les valeurs des différentes composantes de l'énergie de surface en utilisant la méthode de D.K. OWENS<sup>[31]</sup>. La variation des valeurs des composantes de l'énergie de surface est visualisée figure 11.

Nous observons que l'énergie totale de surface reste quasiment constante, mais en revanche, sa composante polaire augmente en fonction du temps d'hydrolyse, c'est à dire avec la couche de silane déposée. Cette augmentation se stabilise à partir d'un temps d'hydrolyse de 80 minutes, traduisant le fait que la surface du dépôt apparaît alors macroscopiquement identique.

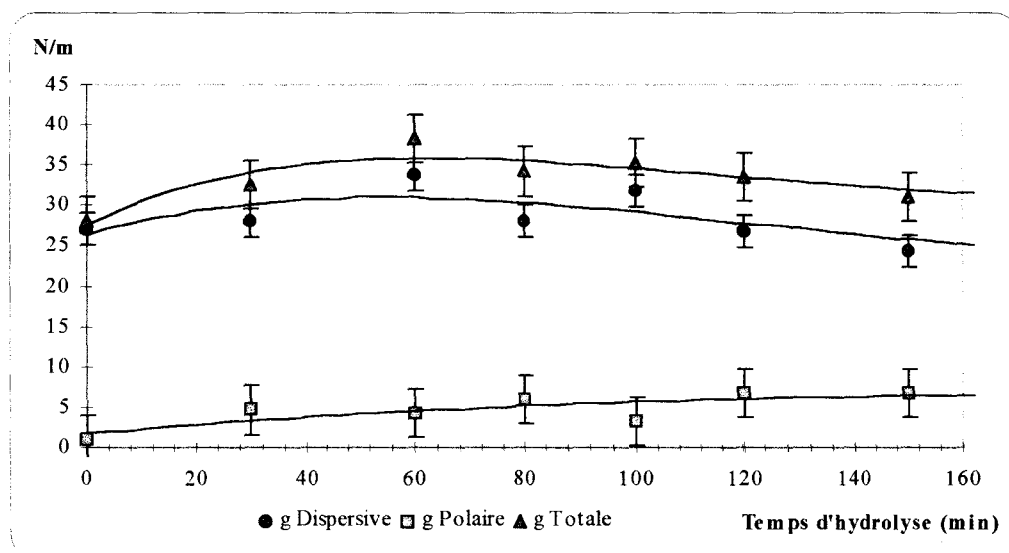


Figure 11 : Variation des composantes de l'énergie de surface en fonction du temps d'hydrolyse de la solution de  $\gamma$ -MPS

En résumé, l'étude en réflexion-absorption sur des miroirs Au des espèces constituant la solution de  $\gamma$ -MPS, montre que la solution est en équilibre à partir de deux heures. L'étude

de la couche de silane en réflexion-absorption sur des miroirs Al (alliage aluminium-magnésium) établit que le temps d'hydrolyse devrait être d'au moins 90 minutes. L'analyse de l'énergie de surface du dépôt sur de l'aluminium pur conduit à l'établissement d'une couche homogène dès 80 minutes.

Nous fixerons alors, par la suite le temps d'hydrolyse de la solution de  $\gamma$ -MPS et des autres silanes organofonctionnels à 120 minutes.

### **III.2. Etude du temps d'immersion**

Après avoir établi le temps d'hydrolyse pour le  $\gamma$ -MPS, nous nous sommes intéressés à l'influence du temps d'immersion. Nous avons mené cette étude au moyen de trois techniques : le taux de carbone de la surface, l'énergie de surface et la spectroscopie infrarouge.

#### **III.2.1. Etude du taux de carbone de la surface**

Cette étude du temps d'immersion a été conduite sur les trois méthoxysilanes ( $\gamma$ -MPS,  $\gamma$ -GPS et  $\gamma$ -APMS). Elle consiste à mesurer la quantité de carbone présent à la surface d'une plaque d'aluminium. Cette quantité est fonction du nombre de molécules organiques présents à la surface. Après nettoyage de l'aluminium, le taux de carbone détecté à la surface est de 1,2 mg/m<sup>2</sup>. L'aluminium utilisé est du 1200 recuit.

Les solutions d'imprégnation sont réalisées avec les paramètres (concentration, pH, le temps de recuit et le temps d'hydrolyse) déterminés par la bibliographie et par l'étude précédente à savoir :

Paramètre	Valeur
Concentration	1 % en poids
pH	4 $\gamma$ -MPS naturel $\gamma$ -GPS (5,5) $\gamma$ -APS et $\gamma$ -APMS (10,6)
Temps d'hydrolyse	2 heures
Recuit	3 heures à 110 °C sous vide

Les plaques sont immergées verticalement dans la solution, puis retirées à différents temps, qui sont 5, 30, 60 secondes et 5, 10 et 15 minutes. La méthodologie pour la mesure du taux de carbone est détaillée en annexe. Si nous supposons une hydrolyse totale, nous pouvons tracer la densité superficielle de molécules de silane déposées en surface en tenant compte du nombre de carbone présent dans la chaîne organique du silane (Figure 12).

Nous observons une augmentation très rapide (en 5 secondes) suivie dans la première minute d'une chute rapide pour les méthoxysilanes autre que le  $\gamma$ -MPS, puis par la suite, un accroissement de la densité superficielle de molécules avec le temps d'immersion.

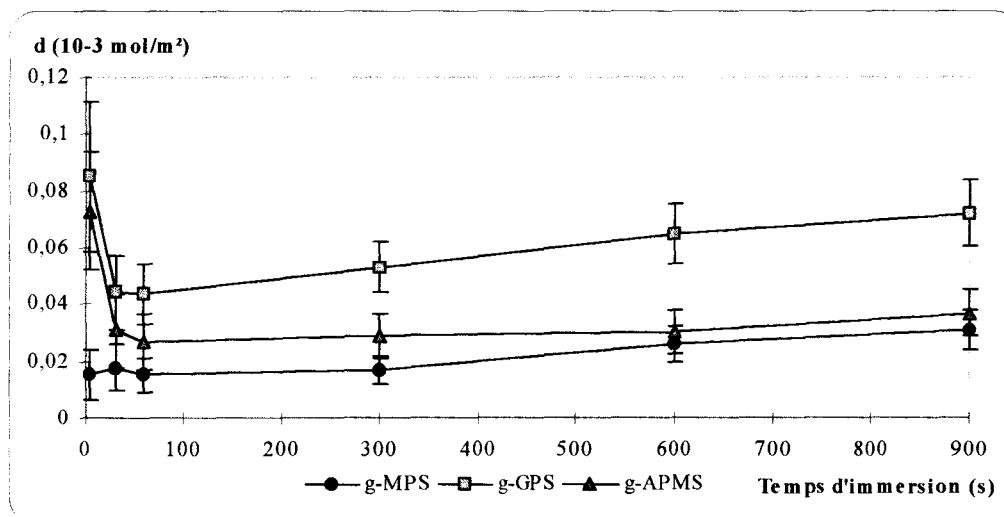


Figure 12 : Variation de la quantité de carbone présent à la surface de l'aluminium traité avec les méthoxysilanes

Nous observons une densité de molécules plus importante pour le  $\gamma$ -GPS. Cette densité plus importante doit provenir d'un degré d'oligomérisation différent comparé aux deux autres silanes. Une molécule de  $\gamma$ -GPS serait donc liée dans la solution avant l'immersion de l'aluminium à un plus grand nombre de molécules que pour le  $\gamma$ -APMS et le  $\gamma$ -MPS.

La chute initiale observée pour le  $\gamma$ -GPS et le  $\gamma$ -APMS indique qu'un grand nombre de molécules sont présentes initialement à la surface, puis s'en détache. Nous pensons que ces molécules sont dans un premier temps physisorbées, puis en solution au cours du temps, une partie d'entre elles établit des liaisons covalentes définitives et une autre partie retourne en solution.

L'absence de cette chute pour le  $\gamma$ -MPS suggère que cette physisorption s'établit entre la surface métallique et la fonction organique du silane. En effet, si nous faisons l'analogie avec la capacité de dispersion des molécules de ces silanes en milieu aqueux, nous retrouvons l'ordre observé, à savoir le  $\gamma$ -MPS (dispersion mauvaise, donc peu de molécules se physisorbent d'où une quantité initiale faible), le  $\gamma$ -GPS et le  $\gamma$ -APMS (dispersion rapide et immédiate, possibilité d'absorption initiale d'un grand nombre de molécules).

Par la suite, l'accrochage des silanes par le groupement SiOH limite le nombre de sites d'où la chute observée.

En ce qui concerne le temps d'immersion, il apparaît que celui-ci doit être supérieur à une minute. Pour un temps inférieur, la couche ne semble pas homogène ou son taux de recouvrement est plus faible comme le prouvent les écarts-types importants. Pour un temps supérieur, la couche croît en épaisseur comme le prouve l'augmentation linéaire à partir d'une minute de la densité superficielle de molécules d'organosilane présentes à la surface de l'aluminium.

### **III.2.2. Etude de l'énergie de surface**

Nous avons étudié le temps d'immersion sur l'énergie de surface de plaques d'aluminium traité avec les trois méthoxysilanes. La variation des différentes composantes de l'énergie de surface pour les trois silanes est montrée figure 13. La préparation des plaques pour le tensiomètre dynamique est la même que pour l'étude du taux de carbone.

Nous observons des variations analogues en fonction du temps d'immersion. De plus, les valeurs des énergies de surface et ses composantes pour les trois méthoxysilanes sont à la précision des mesures analogues. Après une minute, la composante polaire devient pratiquement identique et vaut  $\approx 5$  N/m.

Les énergies de surface deviennent constantes et traduisent l'homogénéité de la couche à partir de deux minutes confirmant ainsi les mesures du taux de carbone.

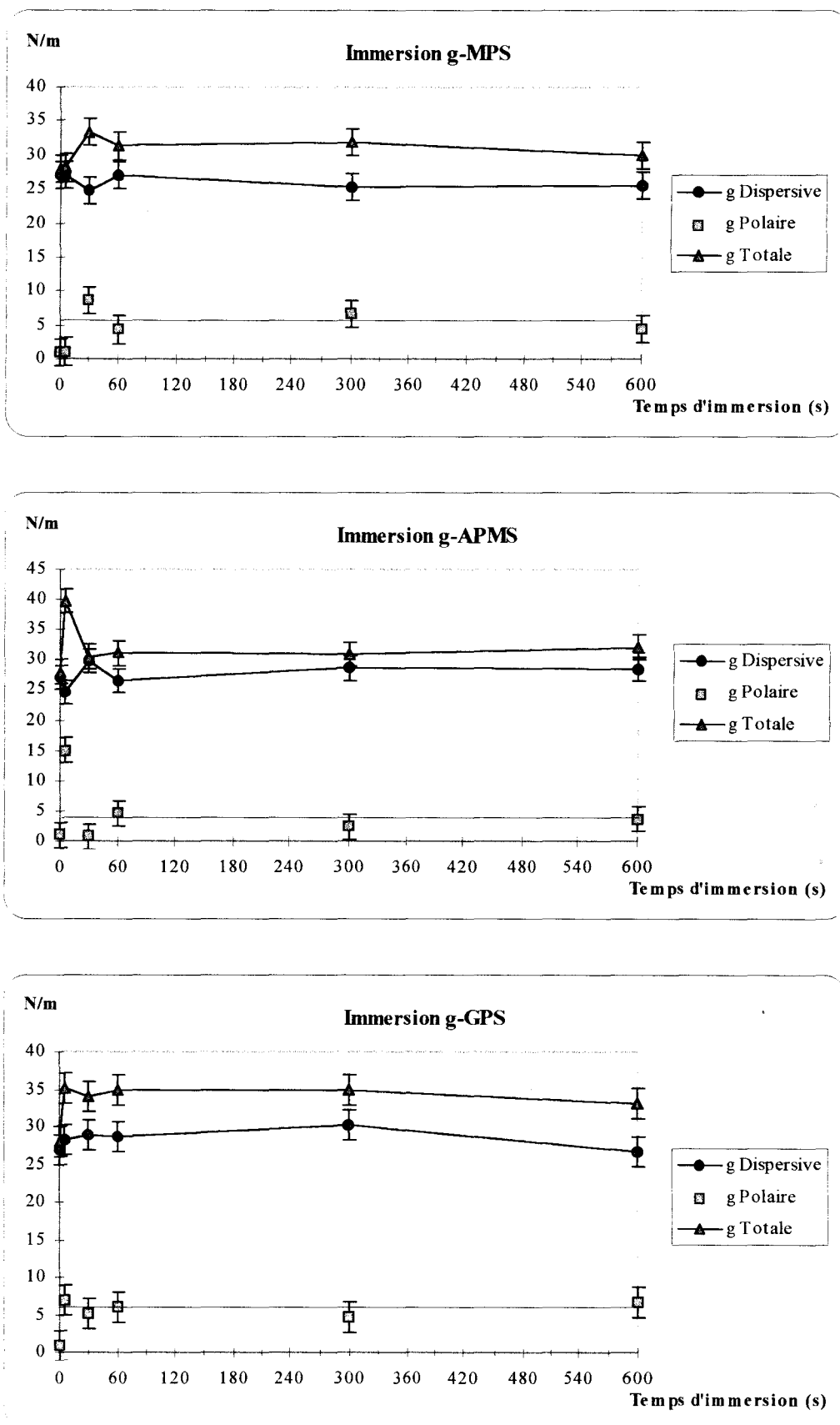


Figure 13 : Variation des composantes de l'énergie de surface du traitement de l'aluminium par les méthoxysilanes

### III.2.3. Etude en spectroscopie infrarouge

L'étude de la quantité de carbone présent à la surface, et les mesures d'énergie de surface conduisent à un temps d'immersion supérieur à une minute. Afin de s'affranchir des fortes variations observées pour les temps courts, une étude infrarouge avec le  $\gamma$ -MPS a été réalisée. Nous avons décidé de nous placer dans des conditions non favorables à la réaction de condensation pour réaliser le traitement.

Pour cela, nous avons réalisé la solution de traitement avec pour solvant un mélange eau/alcool. Nous avons laissé le silane s'hydrolyser pendant 12 heures, puis nous avons traité de la poudre d'aluminium. La poudre a été choisie pour sa très grande surface spécifique, compensant ainsi les conditions peu favorables de condensation par une augmentation des sites réactifs.

Une solution de silane à 1 % en poids de 300 ml est réalisée. La poudre est immergée et la solution est agitée fortement pour maintenir la poudre en suspension. A différents temps, nous prélevons 30 ml, que nous filtrons. La poudre est ensuite rincée, puis analysée en spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse dans les huit heures.

Les spectres sont enregistrés avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , sur un domaine de  $450$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec un détecteur TGS. Nous mesurons l'intensité des bandes des mêmes modes de vibration que pour les études précédentes et de même, nous avons calculé le pourcentage de chaque groupement porté par l'atome de silicium. La variation de ces pourcentages est montrée figure 14. Les pourcentages pour le temps d'immersion nul sont obtenus avec le spectre d'une poudre de KBr imprégnée par la solution de traitement et dont le solvant (mélange eau/alcool) a été évaporé.

Nous observons que le pourcentage des groupements méthoxy ( $-\text{OCH}_3$ ) chute dans les cinq premières minutes, puis se stabilise. La couche étant rincée, nous analysons les molécules fixées à la surface, c'est à dire des molécules qui possèdent un lien insensible au rinçage avec la surface ou avec une molécule accrochée à la surface par un tel lien. La présence de ce groupement confirme que les molécules de  $\gamma$ -MPS ne sont pas entièrement hydrolysées.

Pour le pourcentage de liaisons silanol, nous observons le même comportement avec une chute plus importante. En revanche, le pourcentage des liaisons siloxane augmente fortement pendant ces cinq minutes. Il apparaît donc que les molécules de  $\gamma$ -MPS se fixent rapidement à la surface, puis les silanols se condensent entre eux pour former des liaisons

siloxanes en créant un réseau réticulé. La faible diminution des  $\text{SiOCH}_3$  doit provenir des déplacements des équilibres suite à la fixation du silanol à la surface de l'aluminium.

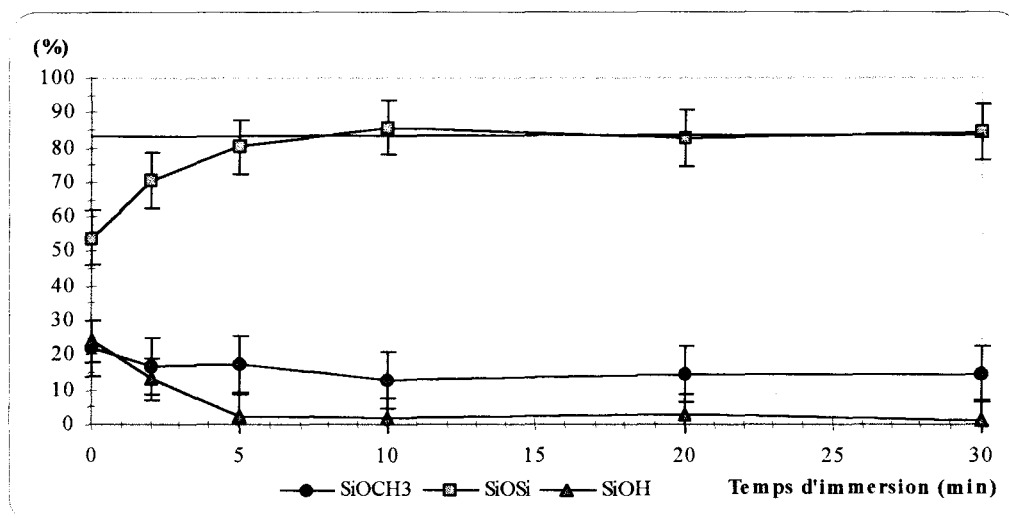


Figure 14 : Variation du pourcentage des différents groupements de l'atome de silicium en fonction du temps d'immersion

L'observation des variations met en évidence que la vitesse de la réaction avec la surface de l'aluminium en poudre est plus rapide que la réaction d'hydrolyse en solution. La stabilisation, elle, provient du fait que la couche est rincée, ce qui nivelle les résultats.

En effet, le rinçage enlève les molécules physisorbées. La couche est donc formée par le réseau de molécules réticulées entre elles avec, à sa surface, les molécules qui ont réagi le plus tardivement et qui sont celles portant la proportion initiale de groupement. Leur nombre doit donc être relativement constant alors que la couche augmente en épaisseur au cours du temps. Au fur et à mesure, leur contribution devient négligeable par rapport à celle des molécules du réseau de la couche, d'où ce nivellement des pourcentages.

Cette étude montre que les molécules composant le réseau silane déposé à la surface de l'aluminium possèdent une composition qui n'évolue plus à la précision et à la sensibilité de la technique en réflexion diffuse après cinq minutes d'immersion de la poudre dans la solution d'imprégnation.

En résumé, bien que les alliages ne soient pas identiques et donc difficile de comparer l'accrochage entre la surface de l'oxyde et l'organosilane, l'étude du taux de carbone et celle de l'énergie de surface conduit donc à un temps d'immersion d'au moins deux minutes pour obtenir une couche homogène à l'échelle microscopique. Avec l'étude en infrarouge sur le  $\gamma$ -MPS, il apparaît que pour obtenir le même résultat ce temps est majoré à cinq minutes, valeur que nous prendrons donc par la suite et ce indépendamment de la solution

d'imprégnation (mélange eau/alcool - 12 heures ; eau - 2 heures), de l'alliage et de la morphologie de l'aluminium.

### III.3. Etude du processus de mise en œuvre

Maintenant que nous avons déterminé les paramètres pour traiter l'aluminium avec les silanes organofonctionnels, nous avons par la suite étudié le processus de mise en œuvre en mesurant la masse de plaques à différent moment du processus : après le traitement, après le lavage et après le recuit.

La différence de masse avec la plaque initiale est représentée pour les quatre silanes organofonctionnels sur la figure 15.

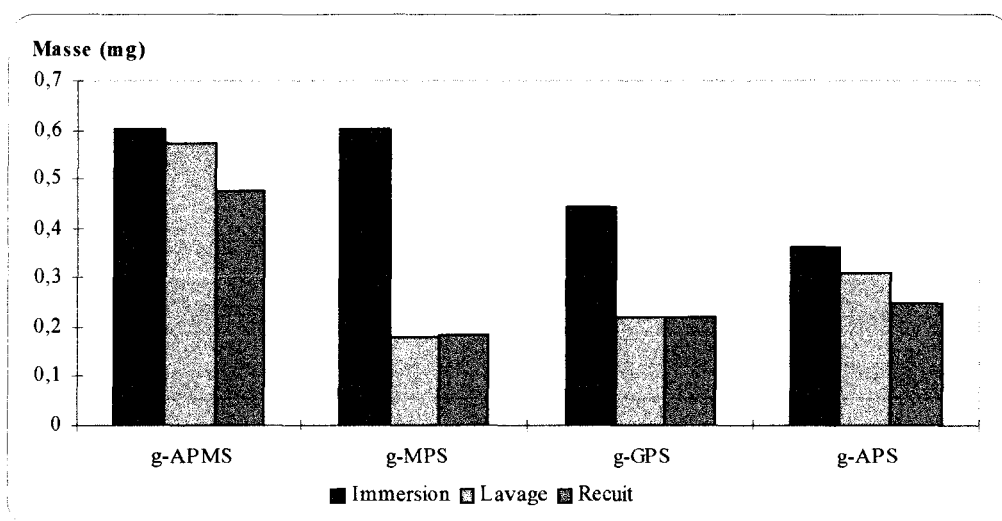


Figure 15 : Masse mesurée sur la plaque d'aluminium après chaque étape du processus de traitement

Nous observons une diminution de la masse après le rinçage et après le recuit pour les aminosilanes tandis que pour les silanes "neutre" ( $\gamma$ -MPS et  $\gamma$ -GPS) la masse reste constante après le recuit. En revanche, la diminution relative après le rinçage est beaucoup plus importante ( $\approx 60\%$ ).

Nous en déduisons qu'après rinçage, une couche d'aminosilanes reste fixée à la couche accrochée chimiquement à la surface de l'aluminium probablement par piégeage et création de liaisons hydrogène. Mais du fait probablement de leur faible masse moléculaire, cette couche est volatile et se dégage lors du recuit à  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous vide. Cette couche ne se crée pas avec les deux silanes "neutre".

Si nous supposons un taux de recouvrement différent suite aux traitements, une autre hypothèse peut être envisagée à partir de la différence d'acidité des solutions d'organosilanes.



En effet, les aminosilanes sont appliqués avec une solution basique ce qui augmente le nombre d'hydroxyles à la surface de l'oxyde d'aluminium alors que les deux autres silanes sont appliqués avec une solution acide ce qui diminue ce nombre. La perte de matière suite au lavage provient alors du départ des molécules physisorbées, et donc seules les molécules accrochées resteront à la surface.

La perte de matière suite au traitement thermique pour les aminosilanes proviendrait elle de la deshydratation des hydroxyles. Cette perte n'est alors pas observée pour les silanes neutres, puisque l'application en milieu acide a déjà deshydraté la surface.

## IV. CONCLUSION

Nous avons dans un premier temps, fixé le pH, la concentration et le processus de traitement en fonction de la bibliographie.

A partir de ces considérations, nous avons étudié l'influence de la durée d'hydrolyse. L'étude infrarouge sur des miroirs Au et Al révèle que l'hydrolyse du  $\gamma$ -MPS n'est pas complète, mais l'équilibre est atteint à partir de 120 minutes. La comparaison des spectres obtenus sur chaque type de miroir montre l'impossibilité de définir un mode de vibration attribuable à l'accrochage du silanol sur l'alumine.

Les mesures d'énergies de surface montrent que seule la composante polaire varie (augmentation) et qu'elle devient constante à partir de 80 minutes. Pour avoir une solution à l'équilibre, nous fixons donc le temps d'hydrolyse à deux heures.

Lors de l'étude du temps d'immersion, la mesure de la quantité de carbone présent à la surface de l'aluminium traité, montre que la réaction de condensation à la surface est très rapide (présence importante de carbone dès 5 secondes d'immersion). Après cette augmentation importante, nous observons une chute (sauf pour le  $\gamma$ -MPS), puis le taux de carbone augmente de manière linéaire à partir d'un temps d'immersion compris entre une et cinq minutes.

Ces résultats sont confirmés par les mesures d'énergies de surface, puisque la composante polaire des énergies de surface devient constante pour un temps d'immersion compris entre une et cinq minutes.

Une étude infrarouge sur un système défavorable pour la condensation du  $\gamma$ -MPS, révèle que la couche apparaît homogène à l'échelle microscopique à partir de cinq minutes. Nous avons fixé alors le temps d'immersion à cette valeur quelque soit l'alliage et la morphologie de l'aluminium, majorant ainsi les résultats des trois études.

L'étude du processus de mise en œuvre établit que l'effet du rinçage est plus important pour les silanes neutres que pour les aminosilanes. En revanche, le traitement thermique sous vide n'influe pas sur la couche créée avec les silanes neutres, mais diminue la quantité des aminosilanes soit parce qu'ils sont volatils et faiblement accrochés, soit à cause de leurs mises en œuvre en milieu basique.

Paramètres	Valeurs
Concentration	1 % en poids
pH	4 $\gamma$ -MPS naturel $\gamma$ -GPS (5,5) $\gamma$ -APS et $\gamma$ -APMS (10,6)
Temps d'hydrolyse	2 heures
Temps d'immersion	5 minutes
Recuit	3 heures à 110 °C sous vide

*Tableau 6 : Récapitulatif des paramètres du traitement de l'aluminium par les silanes organofonctionnels*

Enfin, nous avons établi le processus de traitement. Après un traitement dans une solution de silane selon les paramètres du tableau 6, nous faisons un rinçage puis un recuit à 110 °C sous vide de trois heures. Nous obtenons alors une couche de silane réticulée, et homogène à la surface de l'aluminium à l'échelle microscopique.

A partir de paramètres (pH, concentration, processus) fixé avec la bibliographie, l'étude du temps d'hydrolyse et du temps d'immersion a été conduite.

☛ Etude du temps d'hydrolyse :

Les mesures infrarouges avec le  $\gamma$ -MPS montrent une solution stable à partir de 120 minutes. Les mesures de mouillage sur les méthoxysilanes montrent la stabilisation de la composante polaire à partir de 80 minutes.

Le temps d'hydrolyse est donc majoré et fixé à 2 heures.

☛ Etude du temps d'immersion :

L'étude de la quantité de carbone présente à la surface établit un optimum entre une et cinq minutes.

L'étude des énergies de surface conduit aux mêmes valeurs. Une étude infrarouge avec un système plus défavorable pour la condensation (solvant eau/alcool) conduit à une valeur majorée de cinq minutes.

Le temps d'immersion est alors fixé à cette dernière valeur.

## V. REFERENCES

- [1] CEGEDUR PECHINEY - "*Caractéristiques générales des demi-produits*"
- [2] J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT - "*Métallurgie Générale*"  
ed. MASSON (1984).
- [3] J.C. BOLGER - "*Acid-base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds*"  
in "*Adhesion aspects of organic coatings*", ed. by K.L. MITTAL, Plenum Press, New York, pp 3-18 (1983).
- [4] A. CARRE - "*Caractérisation d'un solide de haute énergie superficielle (aluminium) Relations propriétés de surface/adhésion*"  
Thèse de Doctorat d'Etat - Université de Haute Alsace (1980).
- [5] M. NARDIN, A. ALLOUN et J. SCHULTZ - "*Effet de la longueur de la chaîne alkyle d'un agent de couplage sur l'adhésion élastomère-verre*"  
C. R. Acad. Sci. Paris, Série II, t. 315, pp 293-298 (1992).
- [6] J.L. KOENIG - "*Spectroscopy of polymers*"  
ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington (1992).
- [7] H.W. SIESLER and K. HOLLAND-MORITZ - "*Infrared and Raman spectroscopy of polymers*"  
Practical Spectroscopy Series, Vol. 4, MARCEL DEKKER INC., New York and Basel (1980).
- [8] N.J. HARRICK - "*Internal reflection spectroscopy*"  
HARRICK Scientific Corporation, Ossining New York (1979).
- [9] F.M. MIRABELLE and N.J. HARRICK - "*Internal reflection spectroscopy : review and supplement*"  
HARRICK Scientific Corporation, Ossining New York (1985).
- [10] J.R. FERRARO and L.J. BASILE - "*Fourier Transform Infrared Spectroscopy : I. Applications to chemical systems*"  
Academic Press, New York, San Francisco and London (1978).
- [11] E.D.V. MEERWALL, C.W. FRANCK, S.N. SEMERAK and J.L. KOENIG - "*Spectroscopy : NMR, Fluorescence, FT-IR*"  
Advances in Polymer Science, Vol. 54, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York and Tokyo (1984).
- [12] M.W. URBAN - "*Surface and interface vibrational spectroscopy : relevance to adhesion*"  
Journal Adhesion Science and Technology, Vol. 7, pp 1-47 (1993).
- [13] S.R. CULLER, H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*The silane interphase of composites : effects of process conditions on  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane*"  
Polymer Composites, Vol. 7, N° 4, pp 231 - 238 (1986).
- [14] H. ISHIDA, S. NAVIROJ, S.K. TRIPATHY, J.J. FITZGERALD and J.L. KOENIG - "*The structure of an aminosilane coupling agent in aqueous solutions and partially cured solids*"  
Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 20, pp 701-718 (1982).
- [15] R. CHEN and F.J. BOERIO - "*Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy of aminophenyltrimethoxysilane films on metals*"  
Journal of Adhesion Sciences Technology, Vol. 4, N° 6, pp 453-463 (1990).
- [16] S.R. CULLER, H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*Nondestructive FT-IR sampling technique to study glass fiber composite interfaces*"  
Applied Spectroscopy, Vol. 38, N° 1 (1984).
- [17] W.S. GUTOWSKI, D.Y. WU and S. LI - "*Surface silanization of polyethylene for enhanced adhesion*"  
Journal of Adhesion, Vol. 43, pp 139-155 (1993).

- [18] M.T. MC KENZIE, S.R. CULLER and J.L. KOENIG - "*Applications of diffuse reflectance FT-IR to the characterization of an E-glass fiber/ $\gamma$ -APS coupling agent system*"  
Applied Spectroscopy, Vol. 38, N° 6, pp 786-790 (1984).
- [19] R.G. DILLINGHAM and F.J. BOERIO - "*The effect of a multicomponent silane primer on the interphase structure of aluminium/epoxy adhesive joints*"  
Journal of Adhesion Sciences Technology, Vol. 6, N° 1, pp 207-463 (1992).
- [20] R.T. GRAF, J.L. KOENIG and H. ISHIDA - "*Characterization of silane-treated glass fibers by diffuse reflectance Fourier transform spectrometry*"  
Analysis Chemical, Vol. 56, pp 773-778 (1984).
- [21] H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*Fourier transform infrared spectroscopic study of the structure of silane coupling agent on E-glass fiber*"  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 64, N° 3, pp 565-576 (1978).
- [22] W.D. BASCOM - "*Structure of silane adhesion promoter films on glass and metal surfaces*"  
Macromolecules, pp 792-798 (1972).
- [23] D.E. LEYDEN and J.B. ATWATER - "*Hydrolysis and condensation of alkoxysilanes investigated by internal reflection FT-IR spectroscopy*"  
in "Silanes and Other Coupling Agents", ed. K.L. MITTAL (V.S.P. 1992), pp 143-157.
- [24] H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*Fourier transform infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface*"  
Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 64, N° 3, pp 555-564 (1978).
- [25] H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*Effect of hydrolysis and drying on the siloxane bonds of a silane coupling agent deposited on E-glass fibers*"  
Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 18, pp 233-237 (1980).
- [26] H. ISHIDA and J.L. KOENIG - "*Molecular organization of the coupling agent interphase of fiber-glass reinforced plastics*"  
Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 17, pp 1807-1813 (1979).
- [27] A. STRALIN and T. HJERTBERG - "*Adhesion between hydrated aluminium and ethylene copolymers containing methoxy silane groups*"  
Journal of Adhesion, Vol. 41, pp 51-80 (1993).
- [28] D.L. ALLARA and R.G. NUZZO - "*Spontaneously organized molecular assemblies. 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface*"  
Langmuir, Vol. 1, pp 52-66 (1985).
- [29] E. P. PLUEDDEMANN - "*Silane Coupling Agents*"  
Plenum Press, New York and London (1982).
- [30] R.T. GRAF, J.L. KOENIG and H. ISHIDA - "*Characterization of silane-treated glass fibers by diffuse reflectance fourier transform spectrometry*"  
Analysis Chemical, Vol. 56, pp 773-778 (1984).
- [31] D.K. OWENS - "*Estimation of the surface free energy of polymers*"  
Journal of Applied Polymer science, Vol. 13, pp 1741-1747 (1969).

## CHAPITRE III :

---

*Caractérisation de l'assemblage  
Aluminium/Résine Polyester*





# Sommaire

<b>I. LA RESINE POLYESTER INSATUREE .....</b>	<b>91</b>
I.1. Généralités sur les polyesters insaturés.....	91
I.2. Elaboration de la résine .....	91
I.3. Le réseau tridimensionnel .....	92
I.4. Mise en œuvre de la résine.....	94
I.5. Caractérisation de la résine polyester insaturée .....	96
<b>II. ETUDE EN FLEXION TROIS POINTS .....</b>	<b>97</b>
II.1. Principe.....	98
II.1.1. La préparation des éprouvettes .....	99
II.1.2. L'analyse du test .....	99
II.2. Influence du temps d'hydrolyse.....	101
II.3. Analyse du mode de rupture.....	103
II.4. Influence de la vitesse de sollicitation .....	105
II.5. Comparaison des organosilanes .....	106
II.6. Etude sur le $\gamma$ -MPS et le $\gamma$ -GPS.....	108
<b>III. ETUDE AVEC UN TEST DE PELAGE .....</b>	<b>110</b>
III.1. Principe .....	110
III.2. Séparation des assemblages en milieu air .....	111
III.3. Séparation des assemblages en milieu liquide.....	112
<b>IV. DISCUSSION.....</b>	<b>116</b>
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>119</b>
<b>VI. REFERENCES .....</b>	<b>121</b>

Les conditions de mise œuvre du silane sur la surface de l'aluminium ont été définies dans le chapitre précédent pour réaliser une couche reproductible, adhérente à l'oxyde d'aluminium entre celui-ci et le polymère.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la mise œuvre d'un polymère appartenant aux thermodurcissables sur la surface de l'aluminium traitée par les organosilanes ainsi qu'à la caractérisation mécanique et physico-chimique de l'assemblage.

La résine polyester insaturée, dont la mise en œuvre est maîtrisée au laboratoire<sup>[1,2]</sup>, est choisie pour évaluer l'amélioration des performances de collage par l'utilisation des organosilanes. A partir des caractéristiques de la résine, sa formulation est adaptée (catalyseur, accélérateur) en fonction du système utilisé : aluminium/résine polyester.

Deux tests mécaniques sont utilisés pour évaluer la résistance de l'assemblage pour chaque type de silanes. Le test de flexion trois points est employé pour vérifier que le temps d'hydrolyse défini dans le chapitre II est compatible avec les autres organosilanes, et pour caractériser la résistance des assemblages.

Un second test mécanique est utilisé : le pelage à 180 degrés dont la géométrie spécifique de l'éprouvette autorise une sollicitation en milieu air ou liquide. L'exploitation des résultats permet une identification qualitative des différents types d'interaction mises en jeu lors de la rupture de l'interface.

Enfin, l'analyse par spectrométrie infrarouge des surfaces créées lors des tests mécaniques est utilisée pour localiser la rupture des assemblages.

# I. LA RESINE POLYESTER INSATUREE

Les résines polyester appartiennent soit à la catégorie des thermoplastiques, soit à la catégorie des thermodurcissables, suivant l'absence ou la présence de double liaison réactive dans les chaînes carbonées des produits de base.

Nous nous intéresserons et nous utiliserons par la suite que des polyesters insaturés.

## ***1.1.Généralités sur les polyesters insaturés***

Les polyesters insaturés sont des polymères thermodurcissables dont l'utilisation conduit à des matériaux réticulés, infusibles et insolubles dans tous les solvants.

Ils possèdent une grande diversité de mise en œuvre :

- multiples formes de moulage
- coulée
- injection
- compression
- stratification, etc ...

De plus, une composition chimique très facilement modifiable et une aptitude au renfort par des charges minérales (par exemple,  $\text{CaCO}_3$ ) ou de fibres (généralement, de verre), permettent l'obtention de matériaux dont les propriétés mécaniques, physiques ou chimiques sont ajustables. Il est possible d'avoir des produits caoutchoutiques, des résines très dures, des matériaux transparents, résistants au feu, aux agents chimiques, aux agents extérieurs (intempéries, ultraviolet), etc ....

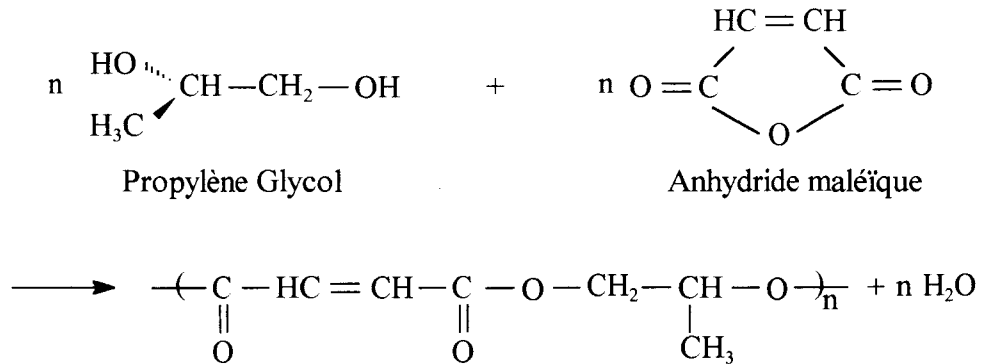
Leurs utilisations sont donc nombreuses, dans l'automobile, le bâtiment, le transport, les biens de consommation, etc.... malgré deux défauts : un retrait volumique lors de la mise en œuvre et une mauvaise adhésion sur les matériaux inorganiques. Des études récentes cherchent à réduire ces défauts<sup>[1,2]</sup>.

## ***1.2.Elaboration de la résine***

L'élaboration des résines polyester insaturée se fait en deux étapes qui font appel successivement à deux réactions de base : la polyestérification et la polymérisation radicalaire.

- i. La première étape consiste à élaborer le prépolymère par la polycondensation d'un ou de plusieurs diacides, qui comportent au moins une double liaison, avec un ou plusieurs dialcools.

Dans notre cas, le diacide insaturé est l'anhydride maléïque et le dialcool, le propylène glycol. La réaction globale est la suivante :



Nous obtenons alors une chaîne courte de polyester linéaire qui après solubilisation dans un solvant monomérique en présence d'inhibiteur (le styrène pour notre résine) forme un produit semi fini, appelé le prépolymère. Cette solubilisation se fait en présence d'un inhibiteur (l'hydroquinone) afin de stabiliser le prépolymère.

- ii. La seconde étape est la polyaddition par voie radicalaire du monomère avec le prépolymère polyester insaturé. Cette réaction est amorcée soit par la température, soit par un système peroxydique (catalyseur-accélérateur), soit par rayonnement ou une combinaison des trois.

Les radicaux créés se propagent en activant les liaisons insaturées du monomère et du prépolymère qui se recombinent en formant un réseau tridimensionnel. Cette réaction s'accompagne d'une forte exothermie et d'un retrait, qui peuvent être contrôlés.

### **1.3.Le réseau tridimensionnel**

De nombreuses études ont été réalisées sur la copolymérisation du styrène avec le polyester (cinétique de la réaction, rendement, etc ...) <sup>[3,4,5,6]</sup>, et sur le réseau tridimensionnel obtenu (suivi des propriétés rhéologiques, de la morphologie, etc...) <sup>[7,8,9,10,11,12,13]</sup>.

A partir de ces études, Y.S. YANG et L. SUSPENE<sup>[13]</sup> ont proposé un modèle de gélification basé sur l'existence de microgels, et qui fait intervenir trois liaisons chimiques, classées en quatre catégories (figure 1) :

- 1) Réticulation intermoléculaire
- 2) Réticulation intramoléculaire
- 3) Branchement du styrène sur le polyester
- 4) Homopolymérisation du styrène.

Les radicaux libres créés par l'amorçage extérieur, sont dans un premier temps consommés par l'inhibiteur (étape d'induction) jusqu'à ce qu'ils puissent réagir avec les deux comonomères styrène et prépolymère.

Commence alors l'étape de formation des microgels ; en effet, les réactions intramoléculaires étant prépondérantes, les chaînes de prépolymère adoptent une configuration sphérique formant des pelotes très réticulées appelées microgels. La viscosité du mélange augmente peu car la concentration en microgel est faible.

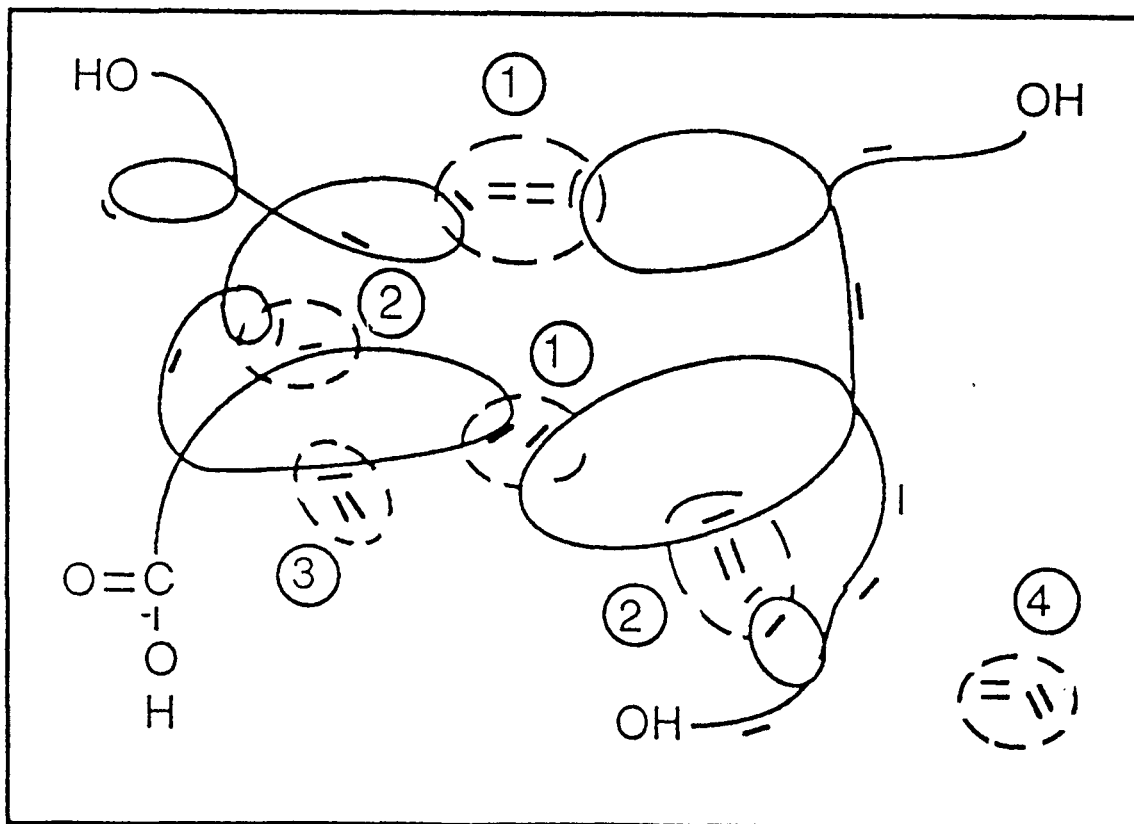


Figure 1: Représentation schématique de la constitution du réseau de la résine polyester d'après [9]

La troisième étape (étape de transition) voit une compétition entre les réactions intramoléculaire et intermoléculaire, du fait de l'augmentation de la concentration en microgel. Il en résulte que nous avons simultanément création, croissance des microgels et réticulation entre eux ; d'où une augmentation de la viscosité.

Lorsque la concentration en microgels devient très élevée, seules les réactions entre deux microgels sont possibles. La viscosité augmente très vite et le réseau se constitue à partir d'un agglomérat de particules fortement réticulées et enchevêtrées les unes dans les autres. Cette dernière étape s'appelle la gélification.

#### ***1.4.Mise en œuvre de la résine***

Le prépolymère de la résine polyester étudiée est fourni par la société Cray Valley (groupe Total). Les chaînes du prépolymère, composées d'anhydride maléique et de propylène glycol, sont diluées à 40 % en masse dans le styrène.

Les propriétés de la résine non durcie sont données dans le tableau 1. Du fait de l'exothermie de la réaction, et du différentiel de dilatation thermique entre la résine et l'aluminium, nous avons choisi une polymérisation à température ambiante.

Caractéristique	Valeur
Mn	1450 ± 65
Mw	3600 ± 250
Mz	8700 ± 1000
Ip	2,48
d (20 °C)	1,13
n (25 °C)	14,5 dPa.s
Taux d'Isomérisation	94,6 %
Taux d'Ordelt	12,9 %

*Tableau 1 : Caractéristiques du prépolymère de la résine polyester non durcie*

Nous utiliserons comme système d'amorçage, un système accélérateur-catalyseur (l'octoate de cobalt-du peroxyde de méthyléthylcétone). Nous mélangeons au prépolymère, l'octoate de cobalt en proportion de 0,3 % en masse. Le mélange est homogénéisé pendant une heure sous faible agitation pour éviter la formation de bulle d'air.

Puis, le catalyseur est mélangé dans la proportion de 1,5 % en masse. Nous disposons alors de 5 à 10 minutes pour homogénéiser le mélange et versé la résine dans le ou les moules.

Cette formulation a été optimisée lors d'une étude particulière<sup>[14]</sup> pour la mise en œuvre de notre résine.

La présence de l'aluminium et les faibles dimensions des moules font que les échanges thermiques avec l'extérieur sont très importants. Cela se traduit par une faible augmentation de la température suite à l'exothermie de la réaction ( $\Delta T \leq 60$  degrés).

Le taux de conversion entre le monomère et le prépolymère n'est donc pas maximal. Il reste des doubles liaisons et des unités styrène qui provoquent une reprise de réticulation par une homogénéisation du réseau entre les microgels.

Nous devons donc effectuer une post-cuisson. Pour éviter une rupture de l'interface entre l'aluminium et la résine polyester suite au différentiel du coefficient de dilatation, la température du recuit est limitée à 80 °C. La durée du recuit est de trois heures. Des mesures en calorimétrie différentielle (D.S.C.) montrent qu'après le recuit, le taux de conversion est supérieur à 95 %. En effet, la reprise de réticulation représente moins de  $3,65 \pm 1,45$  % (figure 2).

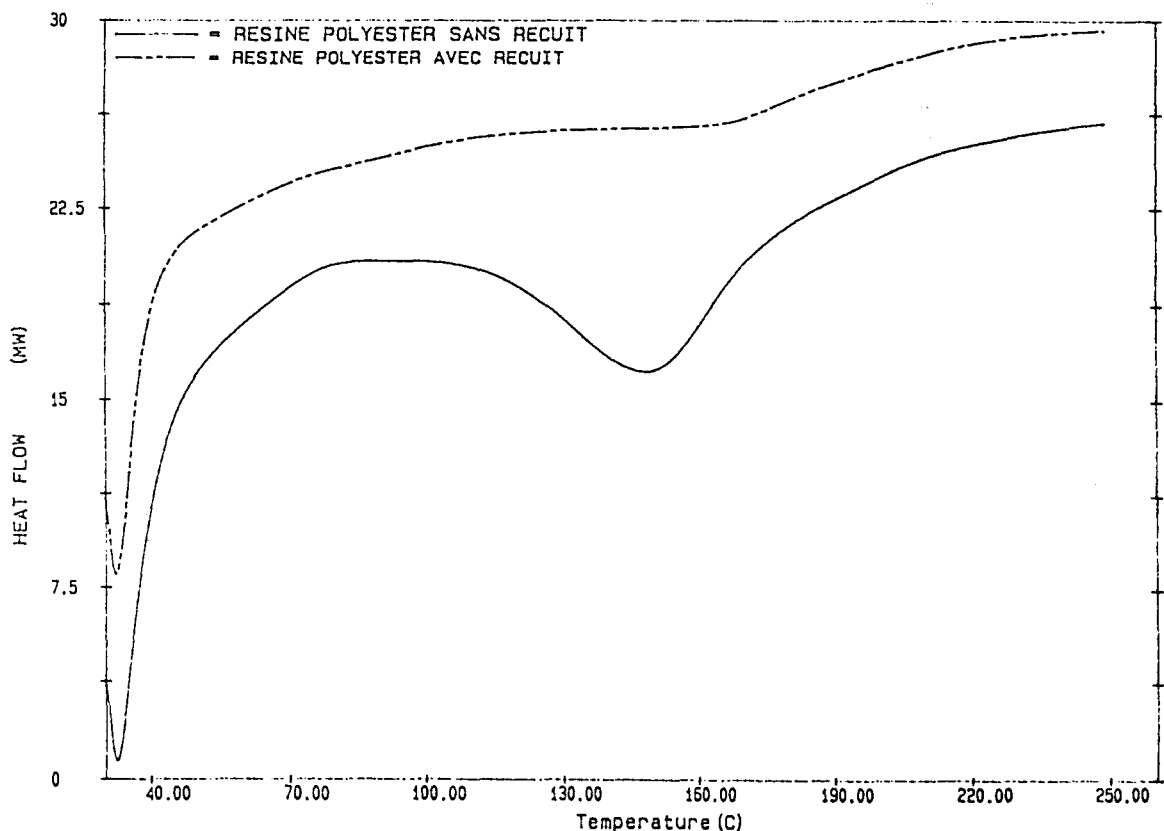


Figure 2: Thermogramme de la résine polyester avant recuit (a) et après recuit (b)

### 1.5. Caractérisation de la résine polyester insaturée

Les principales caractéristiques de la résine sont données dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Valeurs
T <sub>g</sub>	140 °C
d (20 °C)	1,22
E <sub>élasticité</sub>	3600 MPa
α (linéaire)	T < T <sub>g</sub> 8. 10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>
Retrait	8,3 %

Tableau 2: Caractéristiques de la résine polyester durcie

De plus, une caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier pour l'étude par la suite de la surface de l'aluminium après rupture, a été réalisée. Le spectre est pris par réflexion diffuse sur la résine polyester en poudre obtenue par broyage (figure 3).

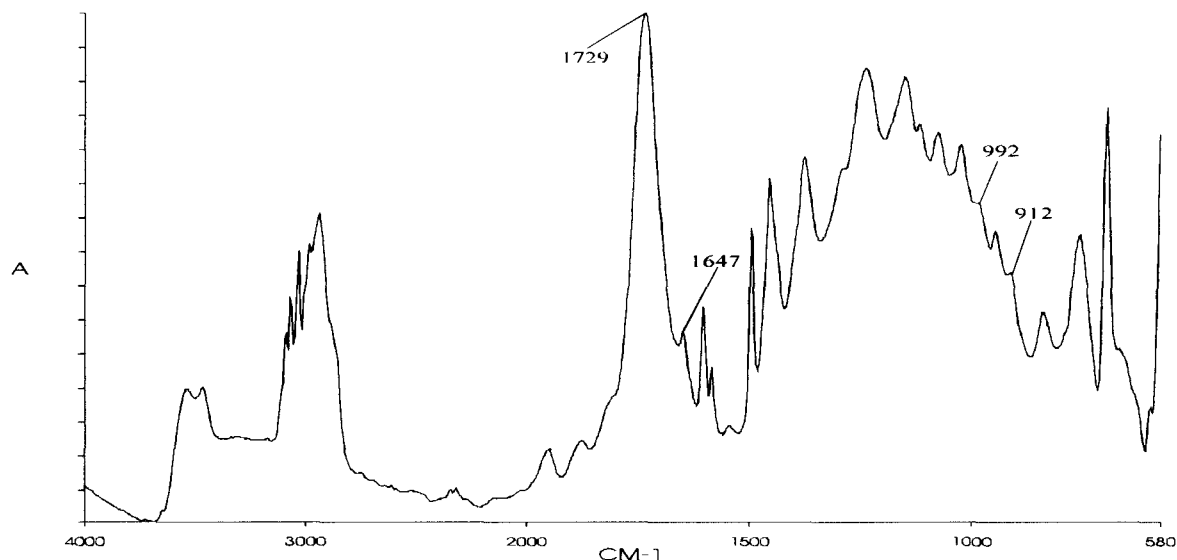


Figure 3: Spectre infrarouge de la résine polyester durcie.

L'attribution des modes de vibration est le suivant :

Modes de Vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1730 cm <sup>-1</sup>	C=O
1646 cm <sup>-1</sup>	C=C styène
1630 cm <sup>-1</sup>	C=C maléate
992 cm <sup>-1</sup>	Styrène
983 cm <sup>-1</sup>	Polyester
912 cm <sup>-1</sup>	Styrène

Tableau 3: Attribution des bandes infrarouges de la résine polyester

Le protocole de mise en œuvre de la résine ainsi optimisé, et ses caractéristiques mécaniques font qu'elle est particulièrement adaptée à la réalisation de nos échantillons.



## II. ETUDE EN FLEXION TROIS POINTS

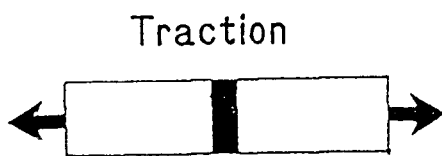
Afin d'apprécier la résistance d'un assemblage réalisé par collage, nous devons déterminer une grandeur représentative de l'adhérence entre les matériaux adhérents.

Plusieurs tests mécaniques existent et ont été détaillés dans la littérature <sup>[15,16]</sup>. Ils sont tous basés sur l'application d'une sollicitation à vitesse constante sur l'assemblage jusqu'à ce que la rupture ait lieu.

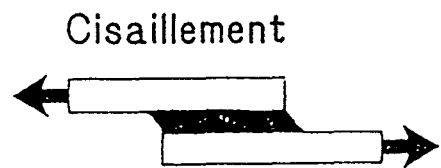
Ces tests se regroupent en plusieurs familles selon le mode de sollicitation dont les quatre principales sont :

- la traction (figure 4a) : la sollicitation est exercée perpendiculairement à l'interface polymère/métal.
- le cisaillement (figure 4b) : la sollicitation est exercée parallèlement à l'interface polymère/métal.
- le pelage (figure 4c) : la sollicitation est exercée à l'extrémité du matériau le plus flexible et perpendiculairement à l'interface polymère/métal.
- le clivage (figure 4d) : la sollicitation est exercée aux extrémités des deux matériaux rigides et perpendiculairement à l'interface polymère/métal.

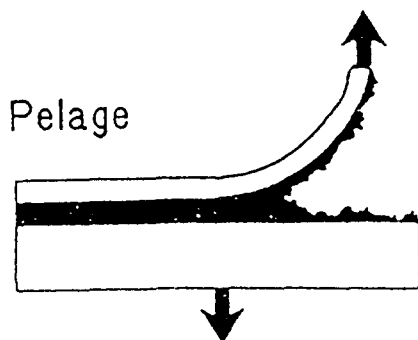
a)



b)



c)



d)

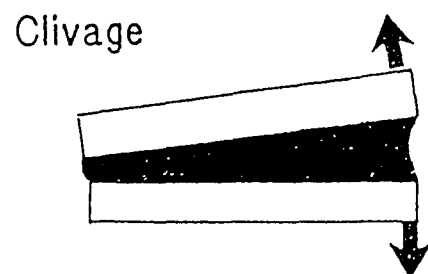


Figure 4 : Principaux modes de sollicitation : cisaillement (a), traction (b), pelage (c) et clivage (d) d'après [13]

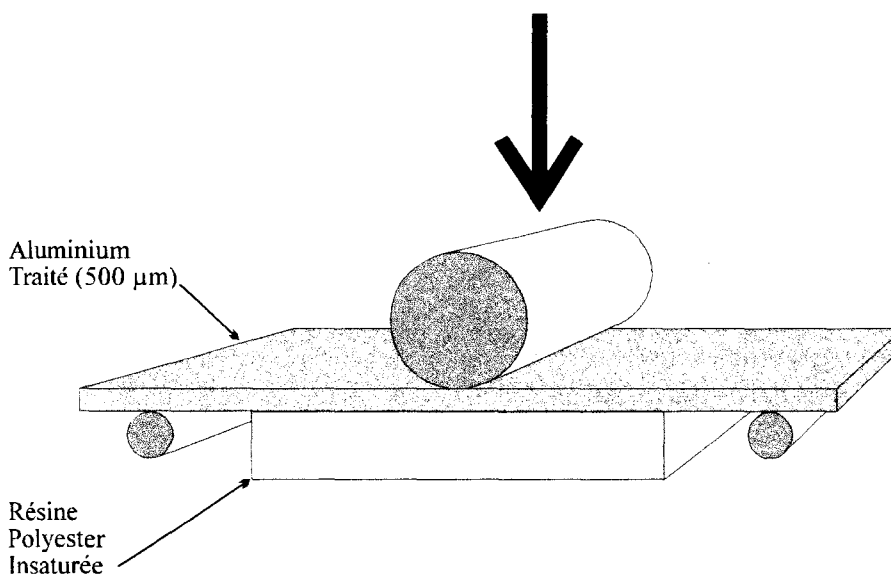
Le test idéal devrait selon K.L. MITTAL <sup>[17]</sup> être non destructif, simple et rapide dans sa mise en œuvre et dans son exploitation. De plus, il doit être possible de l'utiliser quelle que soit la nature des matériaux.

Bien que ces différents tests ne correspondent pas ou peu à cette définition, ils ont l'avantage d'être réalisés avec des éprouvettes représentatives de systèmes réels. Cependant, ils ne sont pas réellement représentatifs de l'interface, car le résultat de ces tests est généralement la valeur de la résistance à la rupture de l'éprouvette. En effet, celle-ci dépend des caractéristiques de l'interface polymère/métal mais aussi des caractéristiques intrinsèques des matériaux.

Pour notre étude, nous avons utilisé deux tests mécaniques qui sont assez proches au sens de K.L. MITTAL du test idéal et qui offrent des informations spécifiques sur l'interface. Il s'agit d'un test de flexion trois points, objet de ce paragraphe et d'un test de pelage à 180 degrés qui fera l'objet du paragraphe III.

### **II.1.Principe**

Le principe du test consiste à solliciter à vitesse constante en flexion trois points une éprouvette qui a la caractéristique de ne présenter qu'une interface polymère/métal. Ce test a été développé aux Etats Unis <sup>[18,19]</sup> et fait l'objet de deux normes françaises <sup>[20,21]</sup>.



*Figure 5 : Représentation de l'éprouvette pour le test de flexion trois points*

De part l'existence d'une seule interface, la géométrie de l'éprouvette, qui est montrée figure 5, favorise l'obtention de grandeurs caractéristiques de l'interface au détriment de

celles intrinsèques aux matériaux. De plus, ce test est quantitatif et permet donc la comparaison entre différents systèmes<sup>[22]</sup>.

### II.1.1. La préparation des éprouvettes

Les substrats métalliques sont découpés par matricage aux dimensions de 55 x 25 mm<sup>2</sup>, dans une plaque d'aluminium 3004 H 19 dont l'épaisseur est de 500 µm. Nous avons augmenté la longueur du substrat par rapport à la longueur de la norme, afin de pouvoir tester aussi ces éprouvettes en flexion trois points mais en régime dynamique et pas seulement en régime statique.

Après le nettoyage des substrats selon la procédure décrite au chapitre II, et le traitement si nécessaire par les silanes organofonctionnels selon la procédure mise au point précédemment, un plot de résine d'un volume de 0,5 cm<sup>3</sup> est moulé à l'aide d'une seringue selon la norme NFT 76-143. La forme du plot est donnée par un moule en silicone et ces dimensions à la base sont de 5 x 25 mm<sup>2</sup>.

La résine est polymérisée selon le protocole décrit au début de ce chapitre. Les éprouvettes ainsi réalisées sont stockées dans un dessiccateur et sont testées au minimum vingt-quatre heures après leur réalisation.

La machine de traction est une machine INSTRON 1185 munie d'un capteur de force de 1 kN et d'un montage de flexion trois points dont la distance entre les points d'appuis inférieurs est de 36 mm. La norme prévoit une distance de 33 mm, mais A. ROCHE<sup>[23]</sup> et F. GAILLARD<sup>[24]</sup> qui ont testé l'influence des différentes dimensions, ont montré que le module de rigidité en flexion des substrats est constant si le rapport distance entre pannes sur l'épaisseur du substrat est supérieur à 40. Or dans notre cas ce rapport est de 72, au lieu de 66 si nous respectons la distance normalisée. Le changement de la distance ne modifie pas ce module et donc le test.

### II.1.2. L'analyse du test

La figure 6 montre une courbe Force-Déplacement d'un échantillon.



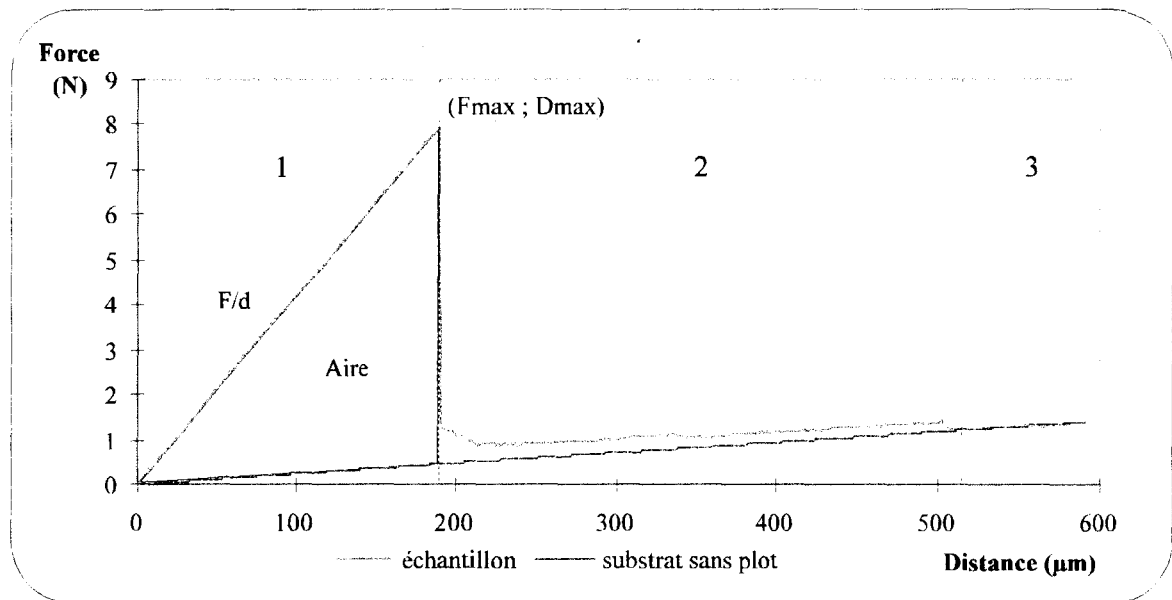


Figure 6 : Exemple de courbe de flexion trois points

Nous distinguons trois phases :

- une phase où l'éprouvette est chargée (1)
- l'amorçage de la rupture du plot, suivi de la propagation de la fissure (2)
- une phase où le plot n'est plus présent, la courbe rejoint alors la courbe d'un substrat sans plot déformé en flexion (3).

Le chargement de l'éprouvette comporte une déformation élastique puis une déformation plastique se traduisant par un écart à la linéarité de la courbe. Le régime plastique n'a jamais été atteint avec nos éprouvettes traitées ou non.

La propagation de la fissure est de trois types : une rupture totale, une propagation lente ou un "stick-slip". Pour nos éprouvettes, le mode de rupture le plus fréquemment rencontré est une rupture totale, bien que les deux autres modes aient aussi été observés. Cependant, aucune corrélation n'a pu être faite entre un mode de propagation et les produits ou les conditions de mise en œuvre.

De cette courbe, les paramètres suivants sont obtenus :

- la pente (F/d) de la courbe dans sa région de déformation linéaire qui correspond à la compliance de l'éprouvette
- les valeurs maximales de la force (F<sub>max</sub>) et du déplacement (d<sub>max</sub>) au moment de l'initiation de la rupture

- l'aire sous-tendue entre la courbe de l'échantillon et celle du substrat seul, jusqu'au point de rupture ( $F_{\max}$ ).

Comme les substrats sont découpés dans des plaques laminées de produits industriels, le module en flexion varie suivant l'endroit où le substrat est prélevé ; bien que la longueur soit toujours prise dans le sens du laminage. Pour nous affranchir de la variation de ce module, la courbe du substrat seul est obtenue par extrapolation de la courbe de l'échantillon enregistrée une fois le plot détaché. En effet, la courbe de l'échantillon après rupture du plot rejoint toujours la courbe du substrat seul, dans sa région correspondante à la déformation élastique.

Les valeurs les plus caractéristiques de l'adhérence sont  $F_{\max}$ ,  $d_{\max}$  et l'aire.  $F_{\max}$  est utilisé si l'éprouvette n'est pas déformée plastiquement,  $d_{\max}$  si l'épaisseur de l'adhésif ne varie pas et l'aire si la rupture s'initie dans la région interfaciale, tandis que la pente correspond à la compliance de l'éprouvette et donc est caractéristique de la nature et des dimensions de l'éprouvette.

## ***II.2. Influence du temps d'hydrolyse***

Afin de valider l'hypothèse que le protocole de traitement optimisé pour le  $\gamma$ -MPS au chapitre II s'applique aux autres organosilanes, nous avons étudié l'influence du temps d'hydrolyse pour un temps d'immersion fixé à cinq minutes.

Nous avons réalisé pour cinq temps d'hydrolyse (30, 60, 90, 120 et 150 minutes) et pour les quatre organosilanes au minimum huit éprouvettes. Ces éprouvettes ont été fléchies à la vitesse de 50  $\mu\text{m}$  par minute. Les trois paramètres  $F_{\max}$ ,  $d_{\max}$  et l'aire sous tendue sont obtenus et représentés en fonction du temps d'hydrolyse pour chaque silane organofonctionnel figure 7.

La première observation est que les trois paramètres suivent les mêmes variations, quels que soit le silane. Par la suite, nous prendrons donc la force maximale à la rupture comme paramètre pour caractériser l'adhérence avec le test de flexion trois points.

Nous observons, par ailleurs, que la réponse mécanique pour les éprouvettes traitées avec le  $\gamma$ -MPS, a le même comportement en fonction du temps d'hydrolyse que le suivi des modes de vibration en infrarouge. En effet, nous retrouvons une augmentation de l'adhérence suivie d'une stabilisation à partir de 90 minutes.

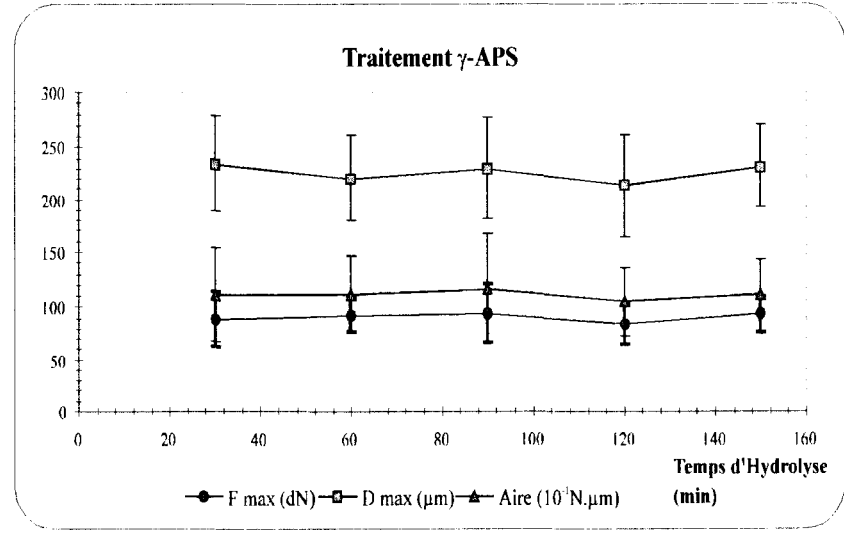
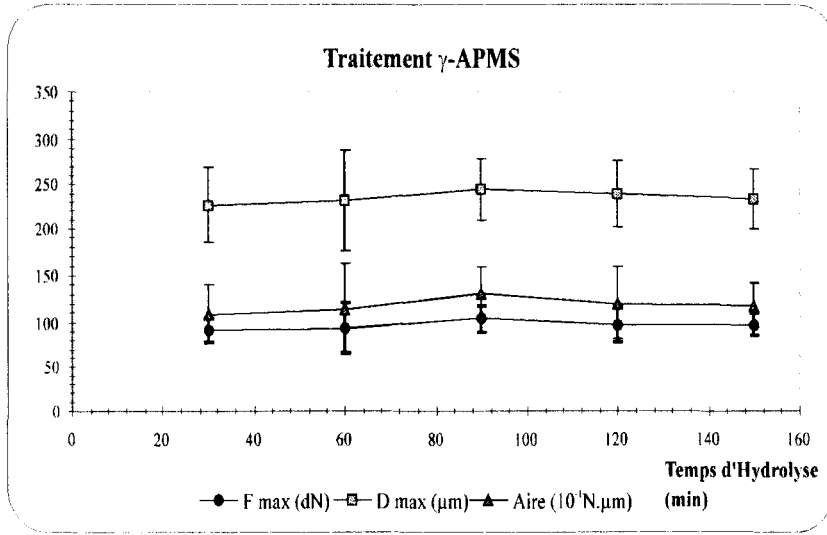
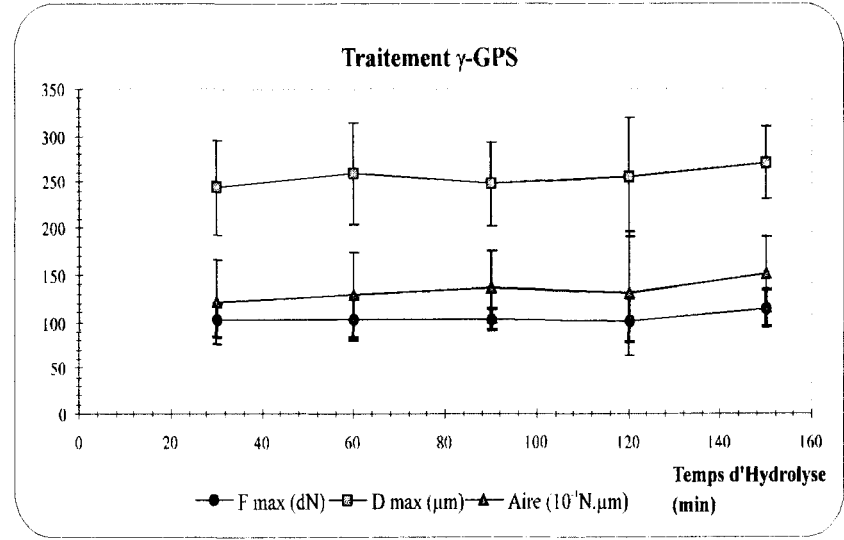
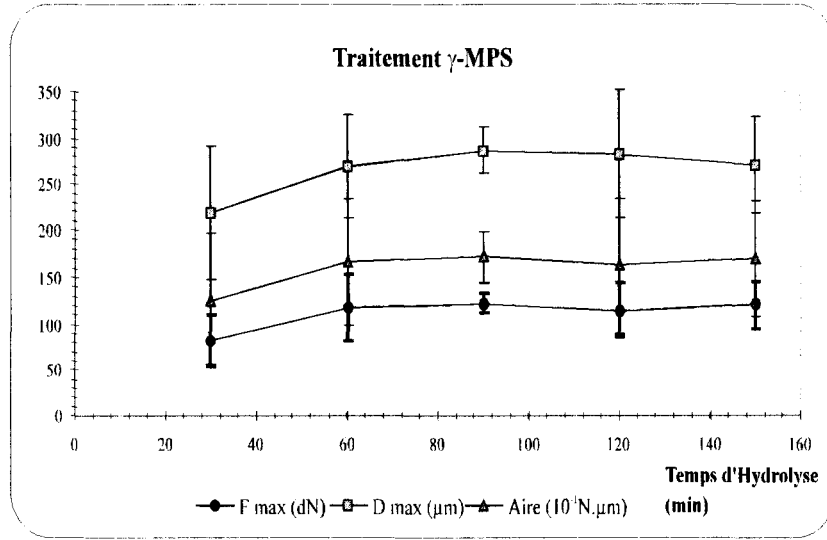


Figure 7 : Influence du temps d'hydrolyse sur les grandeurs obtenues par le test de flexion trois points pour les quatre organosilanes

La résistance mécanique de l'assemblage est donc maximale, pour un traitement fait avec une solution de  $\gamma$ -MPS hydrolysé pendant deux heures avant l'immersion de l'aluminium à traiter.

Pour les trois autres organosilanes, les courbes sont des droites horizontales. Les traitements, pour un organosilane donné sont donc identiques, quel que soit le temps d'hydrolyse fixé dans le domaine de l'étude. Cela traduit que : dès 30 minutes d'hydrolyse, les solutions d'aminosilane et de  $\gamma$ -GPS sont composées d'espèces hydrolysées et stables dans le temps. Ces solutions conduisent donc au traitement et à la résistance mécanique la plus élevée pour les systèmes étudiés. Le choix d'appliquer le protocole optimisé pour le  $\gamma$ -MPS aux trois autres silanes est donc valable.

La dernière observation est la faible différence entre les quatre silanes organofonctionnels puisque la valeur des paramètres, une fois le maximum atteint, pour un même temps d'hydrolyse sont identiques aux erreurs près.

Nous arrivons à discriminer une éprouvette réalisée avec de l'aluminium non traité ou traité avec un film optimisé ou non de silane. Mais, nous ne discriminons pas les traitements, c'est à dire l'influence du lien entre la résine et l'organosilane.

### ***II.3. Analyse du mode de rupture***

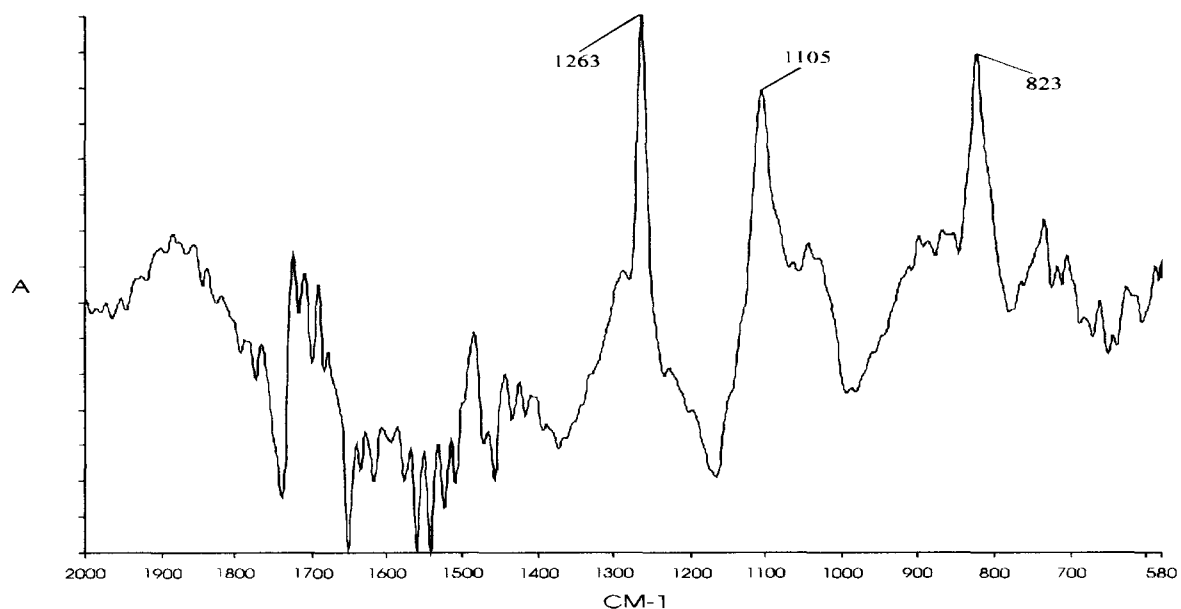
Nous avons enregistré les spectres infrarouges de la surface de l'aluminium après rupture de l'éprouvette du test de flexion trois points.

Les spectres sont enregistrés en réflexion absorption avec un angle de 45 degrés et un masque est utilisé pour cacher la surface du substrat de façon à n'enregistrer que le spectre de la surface sous le plot (100  $\mu$ m).

En effet, le substrat est entièrement traité. Sans le masque et du fait de la taille du faisceau infrarouge, nous aurions enregistré le spectre du silane déposé à la surface extérieure à l'endroit où le plot était moulé. De plus, lors de la rupture du plot, un coin de résine reste au pourtour de l'endroit où le plot était moulé. Le masque a donc des dimensions plus petites que le plot soit 4x20 mm<sup>2</sup>, afin de ne pas enregistrer le spectre de la résine provenant de ces restes de résines.

Les spectres sont enregistrés avec 50 accumulations, au moyen d'un détecteur MCT et avec pour référence un miroir aluminium. Quel que soit l'organosilane et pour toutes les études

réalisées, les spectres enregistrés (figure 8 : exemple du  $\gamma$ -MPS) sont les spectres de l'organosilane.



*Figure 8 : Spectre infrarouge pris sur la surface après rupture en réflexion absorbante*

En effet, nous retrouvons la bande de SiOSi à 1105  $\text{cm}^{-1}$  qui traduit la présence de la couche d'organosilane à la surface, après rupture. La rupture se produit donc soit dans la couche du silane, soit à l'interface résine/organosilane.

Nous ne pouvons départager entre ces deux modes de rupture car l'étude infrarouge de la surface de fracture côté résine ne peut être entreprise. En effet, si la surface côté résine contient après rupture, une partie des silanes, alors, du fait de la faible quantité que cela représenterait, l'intensité des modes de vibration de l'organosilane sera très faible devant l'intensité de ceux de la résine. De plus, les modes de vibration caractéristiques des liaisons SiO (plage 1200 à 900  $\text{cm}^{-1}$ ) sont dans le même domaine de fréquences que ceux propres à la résine. Il s'avère donc impossible de discriminer les modes de vibration des silanes organofonctionnels de ceux de la résine polyester.

En conclusion, la rupture est donc soit cohésive au sein du réseau silane, soit adhésive au niveau de l'interface organosilane/résine polyester.

La première étude en flexion trois points a montré la difficulté de discriminer les différents traitements. Du fait des faibles valeurs de force atteintes, du principe du test, de la faible adhérence entre nos matériaux et de la rupture soit au sein du réseau silane soit à l'interface



silane/résine, il nous a semblé que le comportement identique des éprouvettes pourrait provenir de la vitesse de sollicitation.

En effet, la couche de silane possède un comportement viscoélastique qui lui permet d'accommoder la déformation subie par l'interphase. L'énergie apportée lors du test serait alors trop importante pour discriminer les interfaces silanes/résines, d'où une étude en fonction de la vitesse de sollicitation.

#### ***II.4. Influence de la vitesse de sollicitation***

Cette influence de la vitesse de sollicitation a été étudiée avec le  $\gamma$ -MPS. Trente éprouvettes ont été réalisés avec le même traitement (même solution de traitement avant immersion et résine provenant du même mélange avec le système d'amorçage).

Les éprouvettes ont été fléchies à des vitesses différentes. Six vitesses ont été choisies : 10, 50, 100, 200, 500 et 1000  $\mu\text{m}$  (soit six éprouvettes par vitesse).

La force maximale en fonction de la vitesse de sollicitation est montrée figure 9. Nous observons un plateau de faible valeur pour des vitesses supérieures ou égales à 50  $\mu\text{m}$ , et des valeurs plus élevées à faible vitesse (10  $\mu\text{m}/\text{min}$ ).

La localisation de la rupture étant la même, quelle que soit la vitesse, nous observons donc deux régimes :

- un régime à faible vitesse : l'apport d'énergie est suffisamment lent pour permettre à la couche d'organosilane de répondre à la sollicitation. Comme le réseau de silane est moins dense que celui de la résine, les chaînes peuvent accommoder le cisaillement provoqué par le test.
- un régime à haute vitesse : l'apport d'énergie est trop rapide pour permettre au réseau d'organosilane de jouer son rôle de tampon dans le transfert des contraintes.

La réalisation du test de flexion trois points avec une vitesse de sollicitation de 50  $\mu\text{m}/\text{min}$  s'avère donc peu intéressant pour notre traitement. Par la suite, nous utiliserons donc une vitesse de sollicitation plus faible à savoir 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

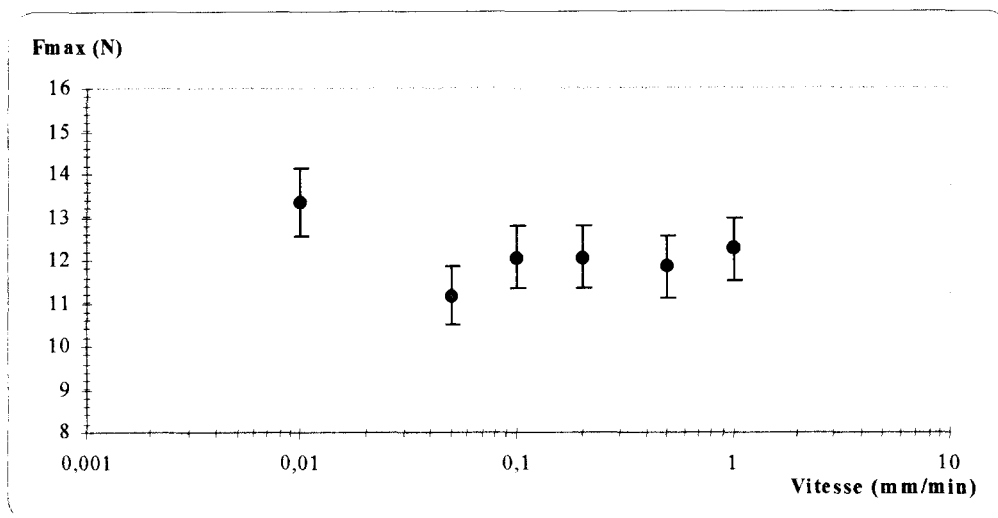


Figure 9 : Influence de la vitesse du point mobile sur la force maximale pour des échantillons traités par le  $\gamma$ -MPS

## II.5. Comparaison des organosilanes

Pour comparer les silanes organofonctionnels entre eux, nous avons réalisé le test de flexion trois points à la vitesse de 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  sur des éprouvettes réalisées avec de l'aluminium traité par le  $\gamma$ -MPS selon le protocole optimisé.

Pour chaque organosilane, le test a été réalisé six fois sur trois échantillons. Les valeurs moyennes des forces maximales de ces six tests et la valeur moyenne totale pour chaque traitement sont notées figure 10. A chaque test, la solution de traitement était nouvelle, mais en revanche, la résine polyester provenait de la même préparation pour les quinze éprouvettes d'un même test (3x5 traitements). Les matériaux de base (aluminium et résine polyester) sont donc homogènes pour toutes les éprouvettes d'un test.

La première observation est la possibilité à cette vitesse de sollicitation de discriminer les cinq traitements.

La seconde observation est un gain d'adhérence d'au moins 4 pour les éprouvettes traitées par un silane par rapport à des éprouvettes non traitées.

Nous observons le gain d'adhérence maximal ( $\approx 7-8$ ) pour les deux aminosilanes ( $\gamma$ -APS et  $\gamma$ -APMS) puis pour le  $\gamma$ -GPS et enfin le  $\gamma$ -MPS. Les deux aminosilanes donnent la même valeur moyenne, mais avec un écart-type différent. Comme les fonctions utiles, une fois l'aminosilane hydrolysé, sont identiques, le comportement et les liaisons entre la résine, l'aluminium et l'aminosilane sont les mêmes. Il n'est donc pas surprenant d'avoir le même

comportement mécanique. En revanche, l'écart-type différent suggère à notre avis une différence entre les espèces hydrolysées en solution.

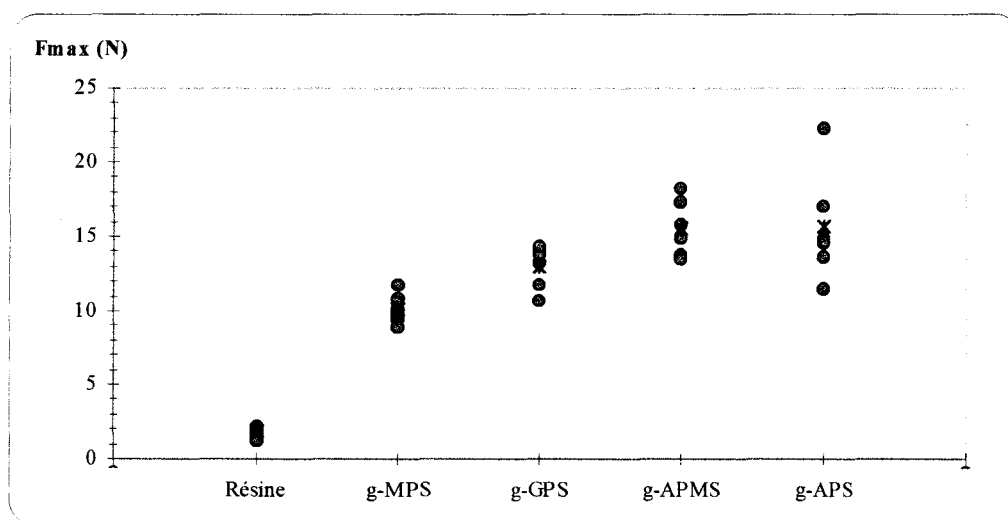


Figure 10 : Comparaison des traitements de l'aluminium par les silanes organofonctionnels sur la force maximale nécessaire à la rupture de l'échantillon de flexion trois points (• test, × moyenne statistique)

En effet, la seule différence est une vitesse d'hydrolyse 6 fois plus rapide pour le  $\gamma$ -APMS, et comme la condensation à ce pH est favorisée entre les espèces hydrolysées et les espèces non hydrolysées, il se peut que la solution de  $\gamma$ -APMS possède un degré d'oligomérisation supérieur au  $\gamma$ -APS avant que la condensation soit bloquée par la formation du cycle zwitterionique.

Le  $\gamma$ -GPS possède un comportement intermédiaire entre le  $\gamma$ -MPS et les aminosilanes. Le  $\gamma$ -MPS est l'organosilane qui a le plus de possibilité de créer un lien covalent avec la résine polyester, du fait de sa possible participation à la réaction de polymérisation radicalaire.

En effet, la résine est versée soit pendant l'étape d'initiation, soit au pire pendant l'étape de formation des microgels. La liaison méthacrylate est donc susceptible de participer aux réactions intermoléculaires qui sont prépondérantes lors des deux étapes suivantes de la polymérisation. Pourtant, face à cette opportunité de réaction, ce traitement s'avère le moins efficace.

## II.6. Etude sur le $\gamma$ -MPS et le $\gamma$ -GPS

Afin de connaître la raison de la faible performance du traitement par le  $\gamma$ -MPS, une étude a été conduite pour savoir si la liaison méthacrylate participe réellement à la polymérisation.

Cette étude consiste à tester le traitement en polymérisant la résine polyester selon deux manières. La première technique est celle utilisée auparavant, la seconde consiste à verser sur la surface de l'aluminium traitée par les organosilanes, une goutte ( $\approx 2 \mu\text{l}$ ) d'une solution acétone/peroxyde en proportion 1:1, avant de verser la résine pour mouler le plot.

La goutte s'étale sur toute la surface, et le caractère très volatile de l'acétone fait qu'après une minute, seul le peroxyde reste à la surface. A ce moment là, nous versons la résine polyester. Le peroxyde provoque l'ouverture de la fonction méthacrylate du  $\gamma$ -MPS en plus grand nombre comparativement à la première mise en œuvre, du fait de sa concentration plus importante à l'interface résine/silane qu'au sein de la résine. La polymérisation radicalaire à l'interface est donc favorisée surtout à partir des cycles du  $\gamma$ -MPS ouverts ainsi de manière forcée.

Ces deux types de polymérisation ont aussi été testés avec le  $\gamma$ -GPS qui lui est insensible à l'action du peroxyde sur sa fonction organique, dans le but de vérifier que la résine obtenue a le même comportement mécanique que celle obtenue jusqu'à présent. La force maximale pour les quatre traitements ainsi réalisés est donnée figure 11.

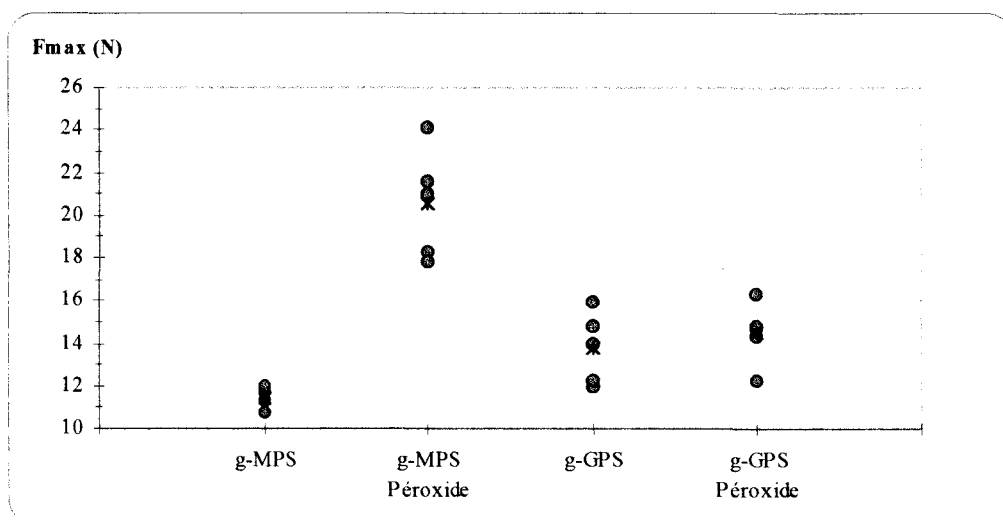


Figure 11 : Influence du mode de réticulation de la résine sur les organosilanes neutres ( $\gamma$ -GPS et  $\gamma$ -MPS)

Notre première observation est que les éprouvettes traitées avec le  $\gamma$ -GPS se comportent de manière identique, quel que soit le mode de réticulation de la résine. Le comportement

mécanique de la résine lors du test est donc identique. Nous pouvons donc comparer les résultats entre ces deux modes de polymérisation.

La seconde observation est une augmentation très significative (un facteur 2) entre les deux modes de polymérisation de la résine. La valeur obtenue lorsque nous forçons l'ouverture de la double liaison du  $\gamma$ -MPS est supérieure de 60 % aux valeurs obtenues par les aminosilanes.

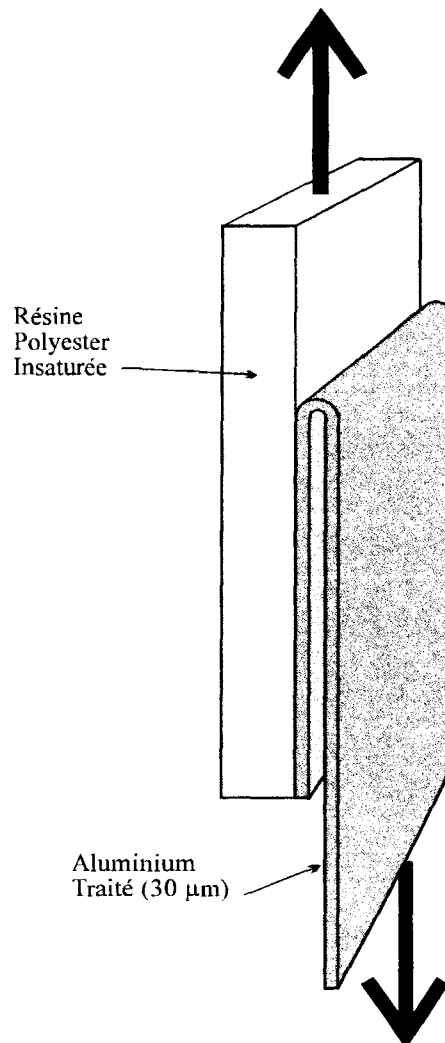
Cette expérience traduit bien que le  $\gamma$ -MPS ne participe pas ou peu lors du moulage du plot à la surface de l'aluminium à la réaction de polymérisation de la résine polyester selon le protocole utilisé, à savoir une polymérisation à température ambiante.

### III. ETUDE AVEC UN TEST DE PELAGE

Le test de pelage est un des tests les plus utilisés qui permettent d'accéder au travail d'adhésion.

#### III.1. Principe

Il consiste à exercer une force sur un des matériaux pour le décoller selon un angle donné de la surface de l'autre.



*Figure 12 : Echantillon pour le test de pelage à 180 degrés*

La résine polyester est un polymère thermodurcissable. Elle est fragile à la température ambiante, et donc le pelage d'un film de résine de la surface d'aluminium, quelle que soit son épaisseur et quel que soit l'angle de pelage, s'avère impossible. En effet, nous n'avons jamais pu réaliser des films de résine polyester d'une épaisseur inférieure à 100 µm, qui aurait permis un pelage à 90 degrés.

Nous avons donc mis au point un moule afin de réaliser un complexe qui permettrait de peler le film d'aluminium. Ce film provient d'une bobine de 30  $\mu\text{m}$  de 1200 recuit. L'échantillon est décrit figure 12. Nous moulons sur la surface brillante d'une bande d'aluminium de 20 x 500  $\text{mm}^2$ , traitée entièrement par immersion avec la solution de silane organofonctionnel, un plot de résine dont les dimensions sont de 10 x 15 x 250  $\text{mm}^3$ . L'éprouvette est par la suite pelée selon un angle de 180 degrés.

### **III.2.Séparation des assemblages en milieu air**

Des solutions des quatre organosilanes ont été réalisées, et ont servi au traitement de bandes d'aluminium. Les éprouvettes ont été fabriquées en respectant le même protocole de mise en œuvre de la résine polyester. Ces éprouvettes ont été pelées par la suite sur au moins 50 mm à différentes vitesses. La longueur de l'éprouvette permet d'enregistrer trois courbes de pelage à trois vitesses différentes pour une même éprouvette. Trois séries de trois éprouvettes pour les cinq traitements possibles ont été réalisées (cf. figure 14).

Le pelage s'effectue sur une machine de traction INSTRON 1122, qui ne nous permet d'utiliser que les vitesses suivantes : 1 mm/min, 5 mm/min et 50 mm/min. La figure 14 montre les moyennes obtenues pour chaque série d'éprouvettes réalisées avec les cinq traitements : l'aluminium non traité, et traité par le  $\gamma$ -APS, le  $\gamma$ -APMS, le  $\gamma$ -MPS et le  $\gamma$ -GPS.

Nous observons deux choses, d'une part un comportement linéaire en fonction de la vitesse quelle que soit la nature de la fonction organique du silane, et d'autre part un classement similaire à celui obtenu avec le test de flexion trois points, excepté pour le  $\gamma$ -GPS qui s'avère plus performant que les aminosilanes.

Le comportement linéaire en fonction de la vitesse, nous permet d'utiliser la relation établie par J. SCHULTZ et A.N. GENT <sup>[25]</sup>:

$$W = W_0 f(V,T)$$

où  $W_0$  est l'énergie réversible de séparation du système (séparation adhésive ou cohésive) et  $f(V,T)$  est un facteur mécanique qui représente la dissipation de l'énergie fournie consécutive à la déformation irréversible des matériaux au cours du pelage. Si la séparation est adhésive, l'énergie réversible de séparation s'écrit alors  $W_0 = W_{0\text{phys}} + W_{0\text{chim}}$  où  $W_{0\text{phys}}$  représente l'énergie réversible d'adhésion d'origine physique et  $W_{0\text{chim}}$  d'origine chimique.

Le classement différent du  $\gamma$ -GPS montre que le système obtenu par ce traitement résiste mieux à une sollicitation en mode pelage qu'en flexion trois points.

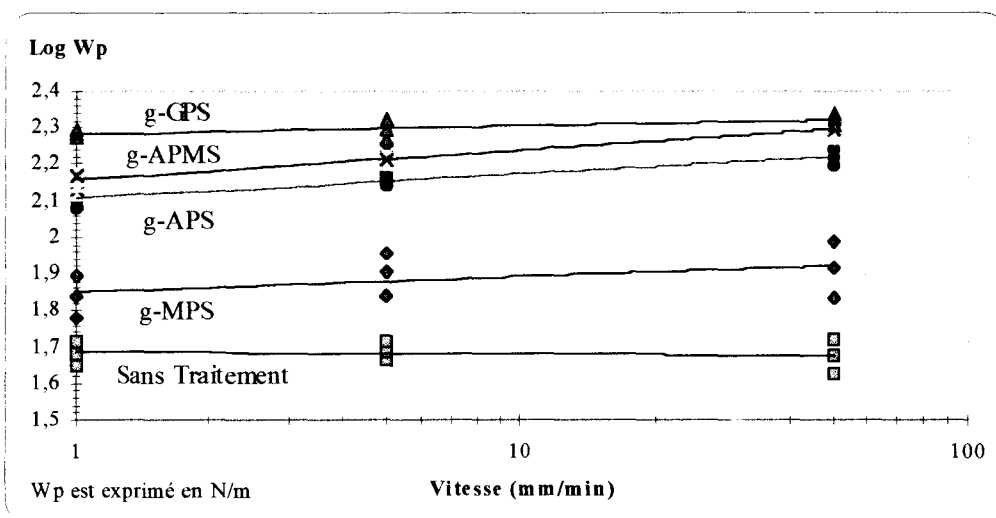


Figure 13 : Variation du travail de pelage en fonction de la vitesse pour des éprouvettes non traitées et traitées par les quatre organosilanes

L'analyse du mode de rupture en infrarouge n'a pu être réaliser sur les éprouvettes de pelage. En effet, lors du test de pelage, la bande d'aluminium est déformée plastiquement. Il s'avère alors impossible d'enregistrer un spectre infrarouge en réflexion absorption sur une telle surface. Cependant, l'observation optique montre une rupture entre la résine et l'aluminium.

### III.3.Séparation des assemblages en milieu liquide

Puisque nous avons une relation linéaire entre la vitesse de sollicitation et le travail de pelage, nous avons utilisé la méthode de J. SCHULTZ<sup>[26,27]</sup> qui permet de séparer les contributions respectives des interactions physiques et chimiques du travail de pelage.

Cette méthode requiert trois conditions :

- un liquide qui est inerte chimiquement vis à vis des deux matériaux et qui ne provoque pas le gonflement du polymère.
- La localisation du front de fissure reste la même en milieu air et liquide (les pertes viscoélastiques reste alors les mêmes).
- Le liquide doit toujours être présent dans le front de pelage (problème surtout pour des vitesses de pelage élevées).

La relation établie auparavant reste valable dans le liquide :

$$W^L = W_0^L f^d(V,T)$$



avec de même si la séparation est adhésive, l'énergie réversible d'adhésion s'écrit alors :

$$W_0^L = W_{0\text{phys}}^L + W_{0\text{chim}}^L$$

Cependant, les deux conditions permettent d'écrire :  $f^L(V,T) = f(V,T)$

$$\text{et } W_{0\text{chim}}^L = W_{0\text{chim}}$$

$$\text{d'où } W^L = (W_{0\text{phys}}^L + W_{0\text{chim}}) f(V,T)$$

Nous retrouvons alors le parallélisme des deux droites puisque le rapport  $\frac{W^L}{W}$  est constant :

$$\frac{W^L}{W} = \frac{W_0^L}{W_0} = \frac{W_{0\text{phys}}^L + W_{0\text{chim}}}{W_{0\text{phys}} + W_{0\text{chim}}}$$

Il est possible de calculer théoriquement l'énergie réversible d'adhésion d'origine physique à partir des valeurs des composantes de l'énergie de surface, d'où la détermination du travail de pelage d'origine chimique. Nous définissons la diminution du travail de pelage suite à la présence d'eau par  $\Delta W = W - W^L$ . Quant au rapport  $\frac{\Delta W}{W}$ , il permet de comparer l'influence

de l'eau sur les différents traitements et rend compte de la composante chimique du travail de pelage. Il est à noter qu'en fait, cette composante représente la partie du travail de pelage qui n'est pas influencée par la présence du liquide. Elle traduit donc l'existence de liaisons chimiques mais aussi d'un accrochage mécanique ou d'une interpénétration possible entre le traitement par les silanes et la résine.

Nous utiliserons comme liquide de l'eau déminéralisée car il répond aux deux conditions pour notre système aluminium/résine polyester. Pour obtenir la valeur du travail de pelage en milieu liquide, nous avons profité de la configuration du test. Du fait de la traction verticale de la bande pelée et d'un front de fissure horizontale orientée vers le haut, nous pouvons déposer au moyen d'une seringue des gouttes d'eau dans le front de fissure.

Le test consiste donc à commencer par peler l'éprouvette en milieu air puis à introduire l'eau dans le front de pelage ce qui provoque la modification du travail de pelage comme cela est montré figure 15. Nous obtenons ainsi directement  $\Delta W$ , d'où la grandeur  $\frac{\Delta W}{W}$  qui permet ainsi de s'affranchir des fonctions de dissipation d'énergie au sein des matériaux  $f(V,T)$ .

La figure 16 montre la valeur de ce paramètre pour les traitements par les silanes organofonctionnels, avec pour le  $\gamma$ -MPS les deux types de polymérisation de la résine polyester. Lorsque l'éprouvette est réalisée avec de l'aluminium non traité, le travail de pelage devient nul, une fois le liquide déposé. L'absence de liaison chimique entre

l'aluminium et la résine ( $W^L = 0$ ) fait que ce paramètre vaut alors 1 que nous prendrons égal à 100 %. Plus  $\frac{\Delta W}{W}$  sera donc proche de 100 %, plus la composante du travail de pelage due à la composante insensible à l'eau est faible.

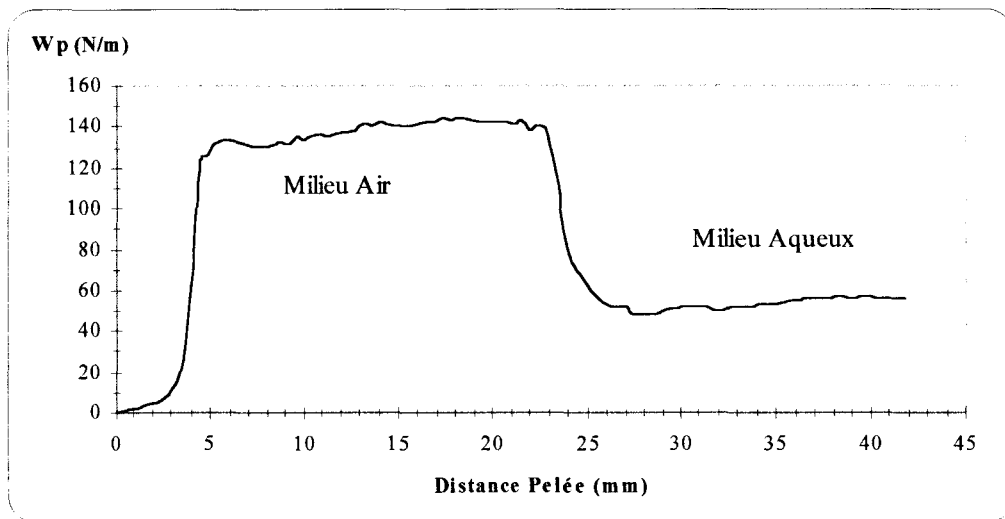


Figure 14 : Exemple de courbe de pelage obtenue avec le  $\gamma$ -APS à la vitesse de 50 mm/min avec l'introduction d'eau dans le front de pelage

Nous observons que les deux aminosilanes ont le même comportement et établissent peu de liaisons chimiques. Plus de 60 % du travail de pelage est influencé par la présence de l'eau, ce qui confirme que l'interaction entre le polymère et l'aminosilane est de nature physique. Au vu des valeurs élevées de pelage, ces liaisons ne peuvent être que des liaisons hydrogènes, puisque l'établissement de liaisons covalentes est impossible entre les aminosilanes et la résine.

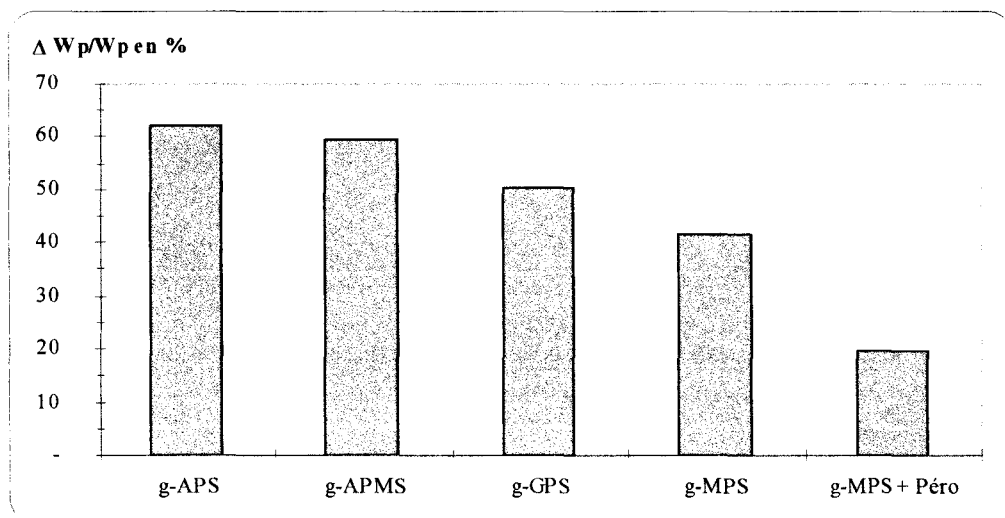


Figure 15 : Variation de la perte de l'énergie de rupture par l'introduction de l'eau sur les différents traitements

Le  $\gamma$ -GPS et le  $\gamma$ -MPS sont moins influencés par la présence de l'eau dans le front de pelage, traduisant l'existence d'un plus grand nombre de liaisons chimiques que de liaisons physiques. Mais les faibles valeurs (par rapport aux aminosilanes) du travail de pelage (ou de la force maximale en flexion trois points) impliquent que ce nombre total de liaisons est plus faible.

De plus, la composante chimique du travail de pelage ne concerne pas que des liaisons covalentes. Elle inclut ces liaisons, mais aussi la résistance dues à l'interpénétration du réseau des silanes organofonctionnels au sein du réseau de la résine polyester. Nous pensons que cette interpénétration est probablement à l'origine de la composante chimique que nous observons avec les aminosilanes.

Enfin, nous observons bien une augmentation des liaisons chimiques entre les deux modes de polymérisation de la résine polyester sur le traitement avec le  $\gamma$ -MPS. La valeur de la composante chimique passe de 58 % à 80 %, confirmant ainsi les observations faites avec le test de flexion trois points.

## IV.DISCUSSION

Pour l'étude de l'assemblage aluminium/résine polyester, deux tests mécaniques sont utilisés :

- Un test de flexion trois points qui par son principe et la déformation élastique des matériaux est utilisé pour caractériser l'assemblage et l'amorçage de la rupture
- Un test de pelage à 180 degrés qui, réalisé en milieu air et en milieu liquide permet d'apprécier la nature des interactions aux interfaces et qui caractérise la propagation de la rupture.

Une première étude en flexion trois points valide l'hypothèse faite pour établir le protocole de traitement, à savoir que le temps d'hydrolyse optimisé pour obtenir un traitement reproductible avec le  $\gamma$ -MPS l'est aussi pour les trois autres organosilanes ( $\gamma$ -APMS,  $\gamma$ -APS et  $\gamma$ -GPS).

Cette étude montre, de plus que la rupture se produit avant la déformation plastique de l'aluminium et qu'il existe une différence de comportement en fonction de la vitesse de sollicitation traduisant un comportement viscoélastique de la couche de silane.

La comparaison des différents organosilanes révèle que la résistance à l'amorçage de la rupture de l'assemblage est plus importante pour les deux aminosilanes, puis le  $\gamma$ -GPS et enfin le  $\gamma$ -MPS, qui n'augmente l'adhérence par rapport à un assemblage sans traitement que de 550 % contre 800 % pour les aminosilanes.

Le comportement faible du  $\gamma$ -MPS est totalement inversé si nous changeons le mode de polymérisation de la résine en provoquant l'ouverture des doubles liaisons de sa fonction méthacrylate avant son contact avec la résine et la réticulation de celle-ci.

Les résultats avec le test de pelage conduisent au classement suivant :

$$\gamma\text{-GPS} < \gamma\text{-APS} \approx \gamma\text{-APMS} < \gamma\text{-MPS} < \text{Sans Traitement}$$

La comparaison entre les valeurs obtenues en milieu air et liquide établit l'existence de liaisons insensibles à l'eau. La contribution de ces liaisons varie en fonction des organosilanes dans l'ordre croissant suivant :

$$\gamma\text{-APS} \approx \gamma\text{-APMS} < \gamma\text{-GPS} < \gamma\text{-MPS} < \gamma\text{-MPS} \text{ avec l'ouverture du cycle provoqué}$$

La déformation plastique de l'aluminium empêche une analyse infrarouge de la surface coté aluminium après rupture.

L'ensemble de ces résultats permettent d'appréhender l'interface entre l'aluminium et la résine par l'intermédiaire des silanes organofonctionnels :

- Quel que soit le silane, les observations infrarouges conduisent à la détermination que la rupture est soit cohésive au sein de la couche d'organosilane, soit adhésive à l'interface silane/résine.

L'accrochage sur l'aluminium est donc plus résistant que la cohésion de la couche ou l'interaction résine/silane, confirmant implicitement l'établissement de liaisons covalentes avec les hydroxyles.

- L'interaction entre les aminosilanes et la résine apparaît comme étant des liaisons hydrogènes avec une légère interpénétration dans la résine, origine de la contribution des liaisons non sensibles à l'action de l'eau lors du pelage.
- L'interaction entre le  $\gamma$ -GPS et la résine semble se réaliser aussi par des liaisons hydrogènes, mais en nombre moins important que les aminosilanes. Cependant, le nombre plus important de liaisons insensibles à l'action de l'eau suggère, soit l'établissement de liaisons covalentes, soit une interpénétration plus importante dans la résine.

Ces deux hypothèses sont en accord avec les résistances élevées de l'assemblage pour les deux tests, et expliquent aussi l'inversion observée dans le classement des organosilanes.

En effet, le test de flexion trois points caractérisant l'amorçage de la rupture sollicite l'assemblage en cisaillement. Dans ce cas, la différence entre les aminosilanes et le  $\gamma$ -GPS est peu importante. La meilleure résistance des aminosilanes proviendrait d'une densité plus importante en surface due à un réseau plus dense du fait de leur encombrement stérique plus faible. Le classement respectifs de ces silanes impose que les liaisons covalentes possibles entre le  $\gamma$ -GPS et la résine polyester soient en nombre suffisamment faible pour que, malgré la différence d'énergie entre ces deux types de liaisons, la contribution des liaisons hydrogènes dans le cas des aminosilanes crée une interphase plus résistante.

En revanche, le test de pelage à 180 degrés sollicite l'assemblage en traction au niveau du front de fissure. La meilleure interpénétration ou les liaisons covalentes du  $\gamma$ -GPS, ajouté à une chaîne plus longue pouvant ainsi emmagasiner plus d'énergie, explique la résistance accrue de cet assemblage à la propagation de la rupture par rapport à celle obtenue avec les aminosilanes. Cette résistance accrue devient alors plus importante que la résistance avec les aminosilanes.

- L'interaction entre le  $\gamma$ -MPS et la résine est principalement des liaisons de VAN DER WAALS, car les faibles valeurs obtenues conduisent à l'hypothèse d'une absence de liaisons hydrogènes.

Les résultats montrent, en effet, que le cycle vinyl du méthacrylate ne s'ouvre pas avec le processus de réticulation de la résine choisie.

La contribution importante des liaisons insensibles à l'eau traduit l'existence de liaisons de covalences ou d'une légère interpénétration des chaînes de l'organosilane dans la résine polyester. Les énergies de liaisons mises en jeu sont dans un rapport très différent. Un faible nombre de liaisons de covalence est suffisant pour justifier le pourcentage élevé.

## V.CONCLUSION

Nous pouvons donc conclure de ces études mécaniques que le meilleur traitement pour l'assemblage aluminium/résine polyester est le traitement par les aminosilanes.

En tenant compte du mode de sollicitation auquel sera soumis l'assemblage, la résistance peut être accrues avec le  $\gamma$ -GPS si le mode de sollicitation est la traction.

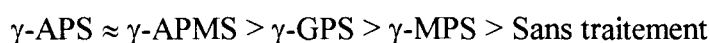
En revanche, si la réticulation de la résine polyester peut se réaliser à plus haute température (exothermie plus importante, mais avec le problème d'un différentiel de dilatation) ou si la fonction méthacrylate du  $\gamma$ -MPS peut être ouverte soit par un système peroxydique, soit par rayonnement avant d'établir le contact avec le prépolymère, alors la meilleure résistance sera obtenue avec le  $\gamma$ -MPS.

L'étude de l'assemblage aluminium/résine polyester est conduite au moyen de deux tests mécaniques :

☛ test de flexion trois points :

une première étude valide l'hypothèse que le temps d'hydrolyse optimum pour le  $\gamma$ -MPS, l'est aussi pour les autres silanes organofonctionnels et montre un comportement élastique de l'éprouvette.

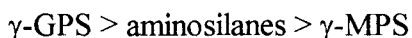
La comparaison des organosilanes conduit à l'ordre suivant :



l'ouverture avant polymérisation de la résine de la fonction du  $\gamma$ -MPS conduit à la meilleure résistance de l'assemblage.

☛ test de pelage à 180 degrés :

la comparaison conduit au classement suivant :



l'étude en milieu air et liquide montre l'existence de liaisons insensibles à l'eau, dont la contribution est dans l'ordre d'importance :



A partir de ces résultats, nous établirons les interactions suivantes :

Aluminium-Silane : liaisons covalentes

$\gamma$ -MPS-Résine : liaisons de VAN DER WAALS

peu ou pas de liaisons covalentes ou légère interpénétration

liaisons covalentes si la fonction méthacrylate est ouverte avant

le contact avec la résine

$\gamma$ -GPS-Résine : liaisons hydrogènes

quelques liaisons covalentes et/ou interpénétration

Aminosilane-Résine : liaisons hydrogènes avec une grande densité de sites

une légère interpénétration



## VI. REFERENCES

- [1] V. GUILLON - "*Sur l'origine de la compensation du retrait de polymérisation dans les formulations à base de polyester insaturé et de polyacétate de vinyle*"  
Thèse de doctorat, Université de Lille (1994).
- [2] C. DELFOLIE - "*Phénomènes d'interface et réponse mécanique dans des composites polyester/verre*"  
Thèse de doctorat, Université de Lille (1996).
- [3] Y.S. YANG and L.J. LEE - "*Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins*"  
Polymer, Vol. 29, p 1793 (1988).
- [4] J.C. LUCAS, J. BORRAJO and R.J.J. WILLIAMS - "*Cure of unsaturated polyester resins : heat of copolymerization and glass transition temperature*"  
Polymer, Vol. 34, p 3216 (1993).
- [5] F.R. TOLLENS and L.J. LEE - "*Cure analysis of unsaturated polyester resins using electron spin resonance spectroscopy, differential scanning calorimetry and rheometry*"  
Polymer, Vol. 34, p 29 (1993).
- [6] C.P. HSU and L.J. LEE - "*Free radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins : 1-Phase separation and microgel formation*"  
Polymer, Vol. 34, p 4496 (1993).
- [7] C.P. HSU and L.J. LEE - "*Free radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins : 2-electron spin resonance study*"  
Polymer, Vol. 34, p 4506 (1993).
- [8] C.P. HSU and L.J. LEE - "*Free radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins : 3-kinetics-gelation mechanism*"  
Polymer, Vol. 34, p 4516 (1993).
- [9] M. RUFFIER - "*Mélanges polyester insaturé-polyacétate de vinyle Etude de la morphologie et de la compensation du retrait de polymérisation*"  
Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1993).
- [10] Y.S. YANG, L.J. LEE, S.K. TOMLO and P.J. MENARDI - "*Monitoring the cure of the unsaturated polyester resins by pressure DSC and FTIR-PLC*"  
Journal of Applied Polymer Sciences, Vol. 37, p 2313 (1989).
- [11] D. MELOT, B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE, R.P. EUSTACHE and F. LAUPRETRE - "*Mechanical properties of unsaturated polyester resins in relation to their chemical structure. I. Secondary relaxations and local motions*"  
Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, Vol. 32, pp 249-260 (1994).
- [12] C.P. HSU and L.J. LEE - "*Structure formation during the copolymerization of styrene and unsaturated polyester resins*"  
Polymer, Vol. 32, p 2263 (1991).
- [13] Y.S. YANG and L. SUSPENE - "*Curing of unsaturated polyester resins : viscosity studies and simulations in pre-gel state*"  
Polymer Engineering Sciences, Vol. 31, p 321 (1991).
- [14] V. WOIMBEE - "*Préparation de composites fibres de polyéthylène-résine polyester*"  
Diplôme d'études approfondies, Université de Lille (1991).
- [15] A.A. ROCHE et M.J. ROMAND - "*Adhésion : théories et mesures expérimentales*"  
Double liaison - Chimie des peintures, N° 349, novembre (1984).
- [16] E. ZIANE - "*Approche mécanique et physicochimique du comportement des assemblages collés : application aux toles d'acier galvanisées*"

Thèse de doctorat d'état, Université de Compiègne (1986).

- [17] K.L. MITTAL - "*Adhesion measurement : recent progress, unsolved problems, and prospects*"  
in *adhesion measurement of thin films, thick films, and bulk coatings*, ASTM STP 640, ed. American Society for Testing and Materials, pp 5-17 (1978).
- [18] A.A. ROCHE, A.K. BEHME and J.S. SOLOMON  
Int. Journal Adhesion and adhesives, Vol. 2, p 249 (1982).
- [19] A.A. ROCHE - "*Traitements chimiques et électrochimiques du titane et de ses alliages ; Caractérisation des surfaces créées. Adhésivité interfaciale dans des composites métal/résine*"  
Thèse de doctorat d'état, Université Claude Bernard (1983).
- [20] Norme Française T 76-143 - "*Caractérisation d'un état de surface*" (1990).
- [21] Norme Française T 30-010 - "*Evaluation de l'adhérence ou de la cohésion*" (1992).
- [22] A. ROCHE, F. GAILLARD, M. ROMAND and M. VON FAHNESTOCK - "*Metal-adhesive bonded systems : adhesion measurement using a three point flexure test*"  
Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 1, N° 2, pp 145-157 (1987).
- [23] A. ROCHE, J. DUMAS, J.F. QUINSON, and M. ROMAND in *Determination of Young's mechanics and mechanisms of damage in composites and multi-materials*, ed. d. baptiste American, Mechanical Engineering Publications Ltd, London (1991).
- [24] F. GAILLARD - "*Collage des aciers inoxydables : traitement de surface, caractérisation, mesures d'adhérence*"  
Thèse de doctorat d'état, Université Claude Bernard (1987).
- [25] J. SCHULTZ et A.N. GENT - "*L'adhésion des matériaux viscoélastiques. Aspects thermodynamique et rhéologique*"  
Journal de Chimie Physique, Vol. 70(5), p 708 (1973).
- [26] A. CARRE and J. SCHULTZ - "*Polymer-Aluminium adhesion. III. Effect of a liquid environment*"  
Journal of Adhesion, Vol. 18, pp 171-184 (1984).
- [27] A. CARRE and J. SCHULTZ - "*Polymer-Aluminium adhesion. IV. Kinetic aspect of the effect of a liquid environment*"  
Journal of Adhesion, Vol. 18, pp 171-184 (1984).

# CHAPITRE IV :

---

*Caractérisation de l'assemblage  
Aluminium/Polyéthylène*



# Sommaire

<b>I. L'ASSEMBLAGE ALUMINIUM/POLYETHYLENE .....</b>	<b>127</b>
I.1. Les éléments de l'assemblage. ....	127
I.2. Le traitement Corona du polyéthylène .....	128
I.3. Le traitement de l'aluminium. ....	131
I.4. La réalisation du complexe .....	131
<b>II. L'ETUDE DU COMPLEXE ALUMINIUM/POLYETHYLENE .....</b>	<b>133</b>
II.1. Définition des paramètres de l'étude .....	133
II.2. Caractérisation mécanique.....	135
II.3. Caractérisation physico-chimique. ....	136
<b>III. ETUDE AVEC LE <math>\gamma</math>-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE .....</b>	<b>137</b>
III.1. Le traitement statistique de l'étude .....	137
III.2. Les résultats expérimentaux .....	140
III.2.1. Etude mécanique.....	140
III.2.2. Etude du traitement de l'aluminium.....	141
III.2.3. Etude des surfaces de rupture.....	143
III.3. Les résultats du plan d'expérience .....	152
III.3.1. Détermination des polynômes.....	152
III.3.2. Le choix des conditions optimales .....	154
III.3.3. Validation du plan.....	155
<b>IV. MODELISATION DU TRAITEMENT PAR LE <math>\gamma</math>-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE .....</b>	<b>157</b>
IV.1. Influences des paramètres .....	157
IV.2. Modélisation du traitement .....	162
IV.3. Confrontation entre le modèle et l'influence du pH .....	165
IV.3.1. Résultats mécaniques .....	165
IV.3.2. Prévision bibliographique de l'influence du pH.....	166
IV.3.3. Le traitement rincé.....	166
IV.3.4. Le traitement non rincé .....	168
IV.4. Conclusion .....	169
<b>V. COMPARAISON DES ORGANOSILANES .....</b>	<b>171</b>
V.1. Résultats mécaniques .....	171
V.2. Les aminosilanes .....	172
V.3. Le $\gamma$ -GPS et le $\gamma$ -MPS.....	175
<b>VI. CONCLUSION.....</b>	<b>177</b>
<b>VII. REFERENCES.....</b>	<b>181</b>

L'aluminium recouvert de polyéthylène est un matériau très largement utilisé, spécialement dans l'industrie de l'emballage. Cependant, l'adhérence entre ces matériaux est relativement faible. Cela est dû au caractère faiblement polaire du polyéthylène et à une surface de l'aluminium qui contient généralement en surface des résidus de laminage.

Actuellement, de multiples méthodes sont utilisées pour améliorer cette adhérence : les traitements d'oxydation de surface (corona, flamme, plasma) qui créent un certain nombre de groupements polaires en surface du film, la coextrusion d'une polyoléfine avec un polymère contenant des groupements polaires (par exemple, l'Éthylène Acide Acrylique) ou le greffage de monomères contenant des groupements polaires dans une polyoléfine. Chacune de ces méthodes présente plus ou moins d'inconvénients du point de vue industriel comme la nécessité d'un traitement hors ligne, une bonne adhérence en milieu sec mais catastrophique en milieu humide.

Nous venons de voir que le traitement par les silanes organofonctionnels améliore l'adhérence entre l'aluminium et la résine polyester. Nous avons donc élargi le champ d'application à un deuxième système d'intérêt industriel majeur. Sur les bases de cette étude, nous avons appliqué ce protocole au système polyéthylène/aluminium.

Le programme d'étude a pour objet d'évaluer les possibilités d'accroître l'adhérence entre le polyéthylène et l'aluminium par le traitement de la surface de l'aluminium avec les silanes organofonctionnels, ainsi que la résistance au vieillissement et la sensibilité à l'eau de cet assemblage.

Après une présentation de l'assemblage et des moyens d'études aussi bien mécanique que spectroscopique, nous présentons les trois parties qui composent ce chapitre.

Nous étudierons en premier lieu le complexe réalisé avec de l'aluminium traité par le  $\gamma$ -APS, afin d'optimiser les conditions de mise en œuvre de l'assemblage dans l'optique d'un traitement en ligne. Le nombre important de variables à suivre nécessite l'utilisation d'un plan d'expérience.

La seconde partie de l'étude consiste d'une part en l'exploitation des résultats obtenus qui nous conduiront à une modélisation du traitement. D'autre part, les résultats de l'étude sur l'influence du pH sur le traitement seront confrontés aux comportements prévus par notre modèle. Puis, dans la dernière partie, quatre organosilanes seront comparés mécaniquement sur la base des conditions déterminées par les plans d'expériences.

# I. L'ASSEMBLAGE ALUMINIUM/POLYETHYLENE

Dans ce paragraphe, nous présenterons les constituants du complexe et les conditions de leurs traitements. Ensuite, l'assemblage et la réalisation du complexe seront décrits.

## *1.1. Les éléments de l'assemblage.*

L'aluminium 1200 recuit se présente sous forme de bobine. Deux épaisseurs de feuilles sont utilisées : 30  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ . La première sert à l'étude de l'interface, la seconde sert de renfort pour les éprouvettes du test de pelage. Toute l'étude a été menée sur un lot homogène.

L'aluminium est utilisé sans nettoyage ni dégraissage respectant un traitement en ligne simplifié. L'utilisation de gants et de pinces lors des manipulations ont limité les pollutions supplémentaires.

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin très utilisé dans l'industrie de l'emballage pour ces propriétés mécaniques et alimentaires. Il existe trois types de synthèse :

- par voie radicalaire
- par synthèse Ziegler-Natta
- par l'utilisation de métallocène

Le polyéthylène utilisé dans cette étude est un des polyéthylènes produit par la société NORSOLOR. Il s'agit d'un polyéthylène radicalaire et mis en œuvre par extrusion soufflage. C'est donc un homopolymère avec des chaînes ramifiées qui se présente sous la forme d'un film de 50  $\mu\text{m}$ .

Le thermogramme de fusion (figure 1) montre que la température du maximum du pic de fusion est de 109°C. Nous déterminons aussi à partir du thermogramme le taux de cristallinité et la densité. La fraction massique de la phase cristalline  $X_c$ , est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie spécifique de fusion de l'échantillon, déterminée à partir de l'aire du pic de fusion, et  $\Delta H_f^0$  est l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment grand. Pour les polyéthylènes, la valeur de  $\Delta H_f^0$  est de 290 J/g<sup>[1]</sup>.

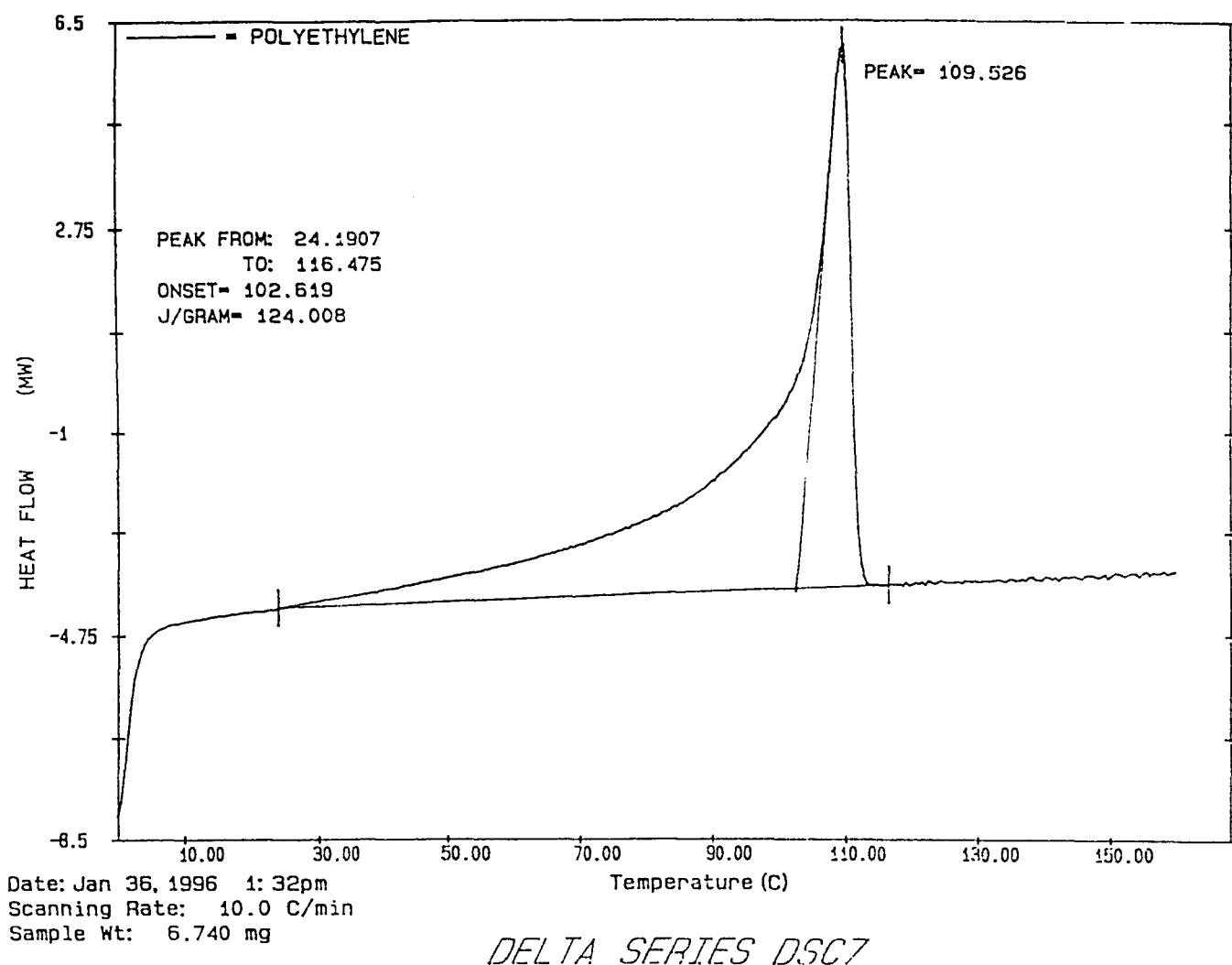


Figure 1 : Thermogramme de fusion du polyéthylène

La masse volumique du polyéthylène,  $\rho$  est déduite du taux de cristallinité  $X_c$  à l'aide de la formule suivante en faisant l'hypothèse d'un matériau à deux phases :

$$\rho = X_c \rho_c + (1 - X_c) \rho_a$$

où  $\rho_c$  est la masse volumique du cristal parfait ( $\rho_c = 1,000 \text{ g/cm}^3$ ) et  $\rho_a$ , celle de la phase amorphe ( $\rho_a = 0,855 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[1]</sup>. Le taux de cristallinité et la densité mesurés du polyéthylène sont respectivement 46 % et 0,922.

## 1.2.Le traitement Corona du polyéthylène

Les traitements de surface des polymères permettent d'améliorer les propriétés d'adhésion. Les techniques de ces traitements sont soit chimiques soit physiques. Pour des problèmes d'environnement et de sécurité, les traitements chimiques deviennent de plus en plus



inexploitables dans l'industrie, d'où l'intérêt croissant pour les techniques physiques, qui de plus sont relativement faciles à mettre en œuvre en continu.

Un traitement physique consiste à mettre la surface du polymère en contact avec un plasma. Suivant la nature de ce plasma, le traitement est appelé "flamme", "corona" ou "plasma". Nous avons utilisé pour traiter la surface de notre polyéthylène le traitement corona. Ce traitement est effectué au Centre de Recherche de Péchiney à Voreppe sur une ligne pilote. Il consiste à créer un plasma à partir de l'air ambiant en utilisant une décharge électrique à haute fréquence entre deux électrodes (figure 2).

Sous l'effet de la haute tension appliquée, les électrons de la cathode sont éjectés vers l'anode. Sur leurs trajets, ils se heurtent aux molécules d'air qu'ils vont ioniser sous forme de radicaux et créer ainsi un plasma constitué d'électrons, de radicaux d'oxygène et d'azote ainsi que des produits provenant des recombinaisons de ces radicaux (rayonnement ultraviolet, ozone, monoxyde d'azote). Les électrons ainsi freinés arrivent sur la surface du film avec une énergie moyenne de 5 eV, où ils peuvent rompre des liaisons C-H (4,3 eV) et C-C (3,7 eV), et créer des radicaux libres. Ceux-ci peuvent réagir avec les espèces et les produits du plasma, de sorte qu'il se produit surtout à la surface des réactions d'oxydation.

Le film de polyéthylène se déplace entre les électrodes à une vitesse de 10 m par minute. La puissance est fixée à 860 W. L'énergie apportée au film est de 0,86 J/cm<sup>2</sup>.

Les trois principaux effets observés de ce traitement sont :

- un nettoyage de la surface suite à la dégradation oxydante des contaminants carbonés<sup>[2]</sup>.
- une dégradation de la surface par scission des chaînes, créant une faible couche de courtes chaînes oxydées, nommée LMWOM (Low Molecular Weight Oxidized Surface) et une rugosité de surface, surtout pour de long traitement<sup>[3]</sup>.
- une modification chimique de la surface par la formation de fonction C-O, C=O, éthers, esters qui peut s'accompagner par une réticulation en surface<sup>[4,5]</sup>.

Cette dernière modification est visualisée par la présence de la bande à 1732 cm<sup>-1</sup> (élongation de C=O) sur le spectre infrarouge du polyéthylène traité (figure 3). Les produits de l'oxydation de la surface sont polaires, ils augmentent l'énergie de surface et donc l'adhésion.

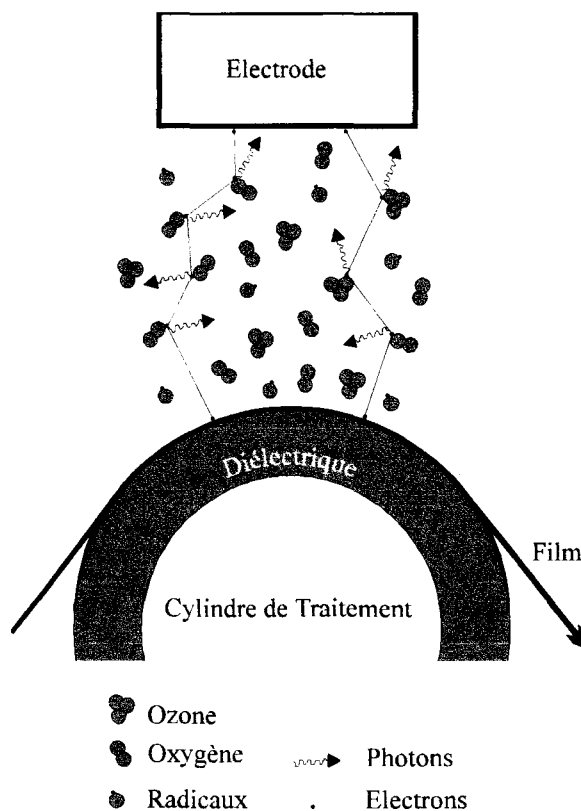


Figure 2 : Représentation du traitement Corona

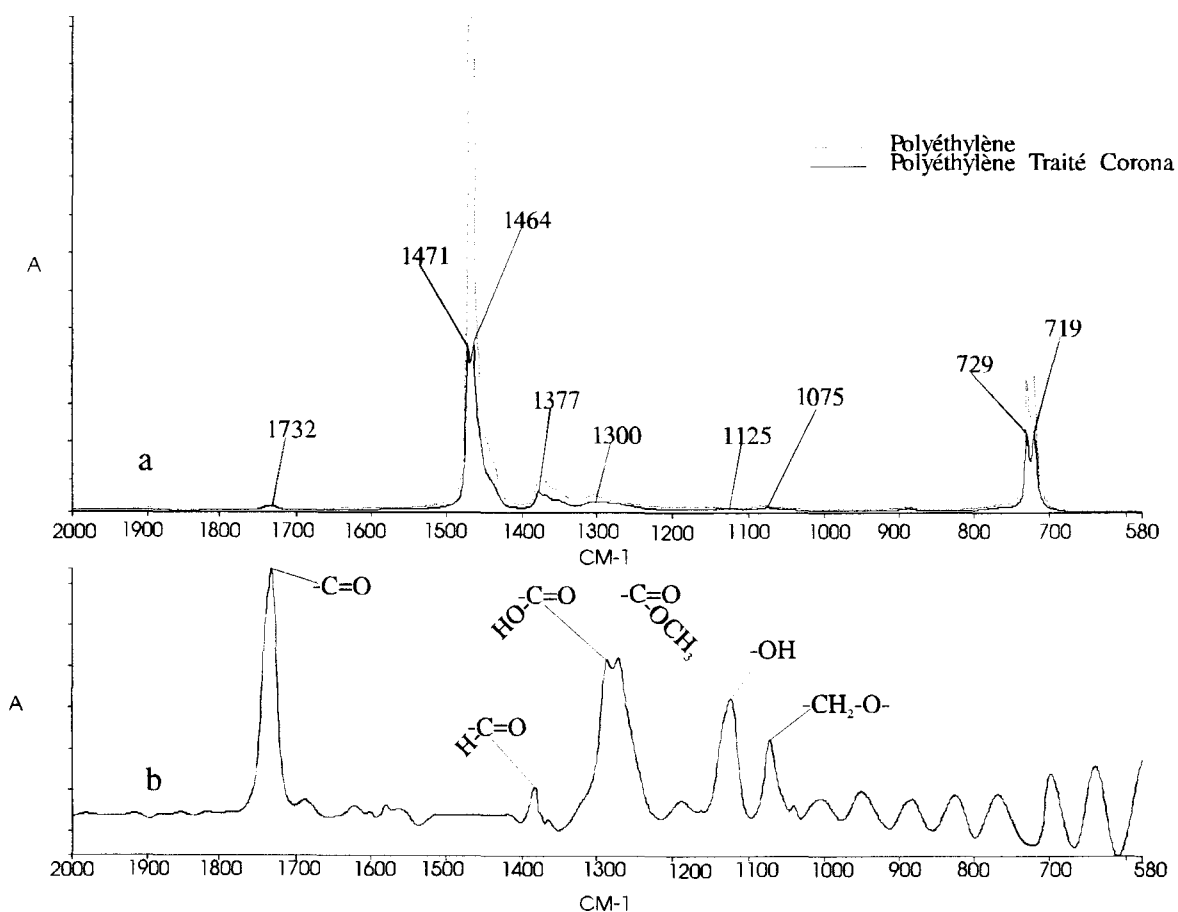


Figure 3 : Spectres IR a) du polyéthylène pur, et traité corona; b) le spectre de la différence PE traité-PE

Mais, en revanche la création de la LMWOM ne favorise pas a priori les propriétés d'adhésion. En effet, elle est composée d'oligomères créés par les chaînes de polyéthylène brisées par les électrons. Elle forme au-dessus du film une couche uniquement soluble dans un solvant polaire, et qui n'a plus aucun lien avec le polymère de base. Ces oligomères comportent jusqu'à 90% de toutes les fonctions d'oxydation créées<sup>[6]</sup>. Ces produits sont certes fortement polaires mais du fait de leur mobilité accrue, les fonctions peuvent se réorienter. Or, elles se réorientent en direction du polymère, d'où une chute de la tension superficielle, défavorisant l'adhésion.

Ainsi, cette couche de courte chaîne oxydée pourra interpénétrer plus facilement dans le réseau de l'organosilane et diffuser dans le polyéthylène au cours du thermocollage. Elle peut donc dans notre cas, favoriser l'adhésion entre l'aluminium traité par les silanes organofonctionnels et le polyéthylène traité. C'est pourquoi nous n'avons pas lavé le polyéthylène afin de conserver la LMWOM.

### ***1.3.Le traitement de l'aluminium.***

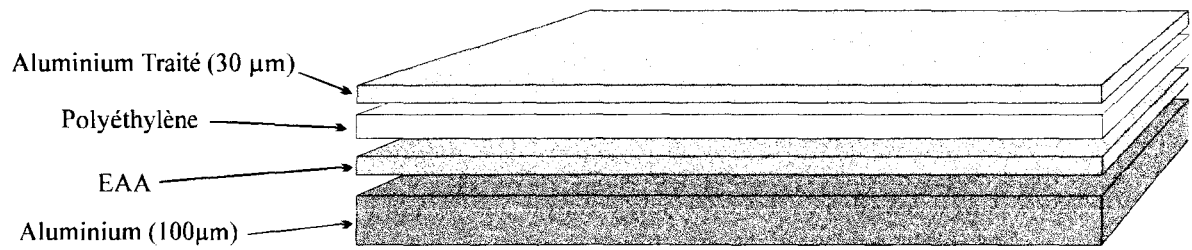
Les plaques d'aluminium sont traitées par immersion dans la solution de  $\gamma$ -APS, deux heures après la fabrication de celles-ci. Ces plaques sont prélevées à partir d'une bobine, et sont utilisées comme telles (pas de traitement de dégraissage ou autres). Une fois traitées, les plaques restent vingt minutes en position verticale à l'air libre pour séchage, puis elles sont mises dans une étuve à 105°C pendant dix minutes. La solution ayant une viscosité très faible, aucun amas ne se crée en bout de plaque.

### ***1.4.La réalisation du complexe***

Dès leur sortie de l'étuve, le complexe est réalisé et thermoformé. Il se compose d'un empilement de feuilles de différents matériaux (figure 4).

A la base du complexe une feuille d'aluminium de 100  $\mu\text{m}$  sert de renfort mécanique à l'éprouvette de pelage. Afin de s'assurer que la rupture interviendra entre le film de polyéthylène de 50  $\mu\text{m}$  et l'aluminium traité, une feuille d'un copolymère Ethylène Acide Acrylique (EAA) de 40  $\mu\text{m}$  assure l'accrochage entre le renfort et le polyéthylène. Enfin, la feuille d'aluminium de 30  $\mu\text{m}$  traitée auparavant avec les silanes organofonctionnels est mise en contact avec la face traitée corona du polyéthylène.

Afin de limiter au maximum la contribution de l'adhésion mécanique à cette interface, la face de l'aluminium en contact est toujours la face brillante, donc la moins rugueuse.



*Figure 4 : Schéma de l'éprouvette de pelage*

## II.L'ETUDE DU COMPLEXE ALUMINIUM/POLYETHYLENE

Nous présenterons maintenant l'étude entreprise avec ses paramètres et le choix de leurs valeurs, ainsi que les moyens d'étude aussi bien mécanique que spectroscopique.

### II.1.Définition des paramètres de l'étude

Ce système aluminium/polyéthylène thermocollé présente de nombreux facteurs qui influencent l'adhésion. Deux séries de paramètres se distinguent. En plus, des paramètres gouvernant la réactivité des organosilanes avec l'aluminium, nous avons ceux qui agissent sur la réalisation du complexe métal-polymère. L'ensemble de ces paramètres est listé dans les tableaux 1 et 2.

TRAITEMENT				
	Concentration	C	étude	0.1%, 0.5%, 2.5%
	pH	pH	étude	4, 7, 11
	Temps d'hydrolyse	Thyd	Fixe	2 heures
	Temps d'immersion	Tim	étude	3 s, 30 s, 300 s
	Rinçage		étude	Oui, Non
	Température du Recuit		Fixe	105°C
	Temps du Recuit		Fixe	10 minutes

Tableau 1 : Choix des valeurs des paramètres du traitement

THERMOCOLLAGE				
<b>Chauffage</b>	Pression	Tthermo	Fixe	50 Bars
	Température		Fixe	110°C
	Temps		étude	30 s, 90 s, 240 s
<b>Refroidissement</b>	Pression		Fixe	50 Bars
	Température		Fixe	≈ 15°C
	Temps	Fixe	120 s	

Tableau 2 : Choix des valeurs des paramètres du thermocollage

A partir des résultats déjà obtenus, nous avons fixé le temps d'hydrolyse de la solution à 2 heures, et le pH selon l'organosilane. La solution de  $\gamma$ -APS a un pH "naturel" de 10,6 et un tel pH pourrait modifier les propriétés de la couche d'alumine. Nous avons donc fait varier le pH pour le  $\gamma$ -APS, en prenant les valeurs de pH acide, neutre et basique couramment utilisées dans la littérature (4, 7 et 11).<sup>[7]</sup>

Afin de déterminer si l'application industrielle est possible, les durées ont été raccourcies. Le temps de recuit est fixé à seulement 10 minutes à la température de 105°C et le temps d'immersion est de nouveau étudié. En plus de la valeur optimale obtenue lors de l'étude

précédente (5 minutes), des valeurs de temps plus courtes ont été prises : 3 secondes et 30 secondes.

Pour contrebalancer l'effet d'un temps d'immersion plus court, le rinçage et la concentration sont étudiés. Les silanes organofonctionnels sont utilisés sous forme de primaire, nous choisissons trois valeurs de concentration représentant ce domaine d'utilisation, soit 0,1% ; 0,5% ; 2,5%.<sup>[8]</sup>

Pour les paramètres du thermocollage, nous avons fixé arbitrairement tous les paramètres autres que le temps de maintien. Nous savons que la pression joue sur l'adhésion dans le même sens, à savoir qu'une augmentation de la pression favorise l'adhésion jusqu'à une valeur limite. Il n'était donc pas nécessaire d'étudier ce paramètre, il a été fixé à 50 bars dans toutes les études. Les paramètres de refroidissement ont eux aussi été fixés : même pression, une température d'environ 15°, un temps de maintien de la pression de 2 minutes. Nous avons pris comme température de thermocollage, 110°C température juste au-dessus du maximum de la température de fusion de notre polyéthylène.

Pour fixer le temps de maintien de la pression, une première étude a tout d'abord été conduite sur des complexes dont la surface de l'aluminium n'a pas été traitée (figure 5). Nous observons que le travail de pelage augmente avec le temps de maintien jusqu'à une valeur limite de 90 N/m.

Seule les théories mécaniques et de l'adsorption thermodynamique peuvent rendre compte de l'adhérence entre le polyéthylène et l'aluminium. Le temps de maintien de la pression favorise les conditions nécessaires de ces deux théories à savoir l'écoulement dans les pores et autour des aspérités d'une part et un contact intime entre les deux matériaux plus long qui favorise le mouillage d'autre part. Mais ces deux phénomènes sont de nature finis, car une fois qu'ils sont entièrement réalisés, aucun gain supplémentaire d'adhérence ne peut être obtenu, d'où l'augmentation de l'adhérence avec la pression de maintien jusqu'à une valeur limite.

Nous avons choisi trois temps qui correspondent à trois systèmes d'adhésion différents (une mauvaise adhésion, une bonne adhésion, et une très bonne adhésion). Ceci afin de vérifier que le traitement par les silanes augmente bien l'adhésion même dans les cas défavorables. Ces temps sont : 30 s, temps pris dans la montée (mauvaise adhésion) ; 90 s, temps pris au début du plateau (bonne adhésion) ; 240 s, temps pris dans le plateau (très bonne adhésion).

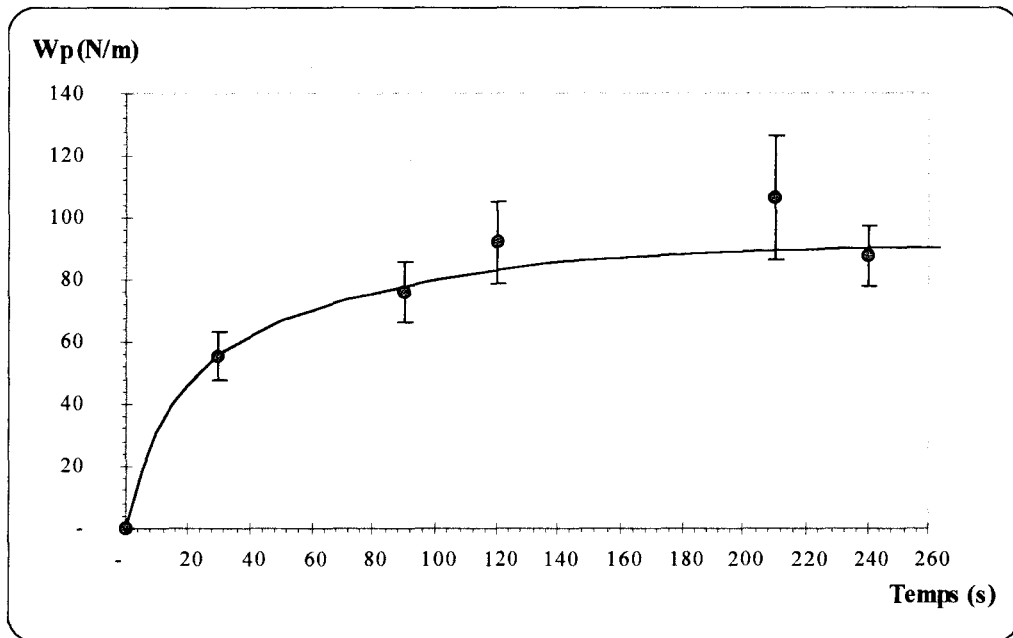


Figure 5 : Variation du travail de pelage en fonction du temps de maintien de la pression exercée pendant le thermocollage pour le complexe non traité

## II.2. Caractérisation mécanique

Dans les dix minutes après sa réalisation, six éprouvettes de pelage de 15 par 200 millimètres sont découpées dans le complexe au massicot. Deux éprouvettes sont pelées une demi-heure après la fabrication du complexe. Les autres sont stockées dans des sachets de polyéthylène. Ces quatre éprouvettes seront pelées vingt et un jours plus tard. Deux de ces éprouvettes seront immergées 48 heures dans de l'eau déminéralisée, puis séchées à l'air libre avant pelage.

Le traitement corona du polyéthylène se fait chaque matin sur la quantité de polyéthylène nécessaire pour réaliser les complexes de la journée. Le thermocollage est effectué au maximum six heures après le traitement corona.

Cependant, des auteurs ont montré que la quantité de LMWOM formée dépend de l'humidité de l'air ambiant lors du traitement<sup>[9,10]</sup>. Comme ce phénomène peut se produire dans le cas du polyéthylène, nous faisons un contrôle du traitement par une mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur la surface traitée. Ce contrôle sert à vérifier la qualité du traitement puisque la valeur de l'angle de la goutte est en moyenne de  $73^\circ \pm 2$  après traitement contre  $102^\circ \pm 1$  avant. Mais, il révèle aussi une dispersion des valeurs moyennes journalières d'angle de contact mesurées d'un traitement à l'autre. Le traitement corona n'est

donc pas reproductible d'un jour sur l'autre, probablement dû au degré d'hygrométrie non contrôlé<sup>[6]</sup>.

Pour nous affranchir des fluctuations de ce paramètre, six complexes sont réalisés chaque jour à partir de plaques non traitées (deux pour chaque temps de thermocollage). Trois éprouvettes réalisées dans chacune de ces plaques (donc six éprouvettes pour chaque temps de thermocollage) sont pelées. Les autres seront pelées vingt et un jours plus tard. La force moyenne de pelage de ces éprouvettes non traitées ( $F_{moy}^{journée}(t)$ ) sert de référence pour un temps donné, et permet de corriger l'effet des fluctuations journalières du traitement corona. La force de pelage prise en compte pour un essai s'exprime donc par :

$$F = F_{mes} - F_{moy}^{journée}(t) + F_{moy}^{total}(t)$$

où ( $F_{mes}$ ) est la valeur de la force de pelage mesurée pour l'essai considéré et ( $F_{moy}^{total}$ ) est la valeur moyenne de toutes les forces de pelage obtenues sur l'ensemble des complexes non traités et fabriqués avec le même temps de thermocollage.

### **II.3. Caractérisation physico-chimique.**

Afin de caractériser la surface métallique avant et après traitement, des mesures systématiques du taux de carbone et des différentes contributions à l'énergie de surface ont été effectuées sur chaque échantillon. La méthodologie est détaillée en annexe.

En complément à l'étude des propriétés mécaniques, une analyse spectroscopique a été menée sur les surfaces de rupture des éprouvettes de pelage. Les deux surfaces séparées ont été examinées par des techniques différentes.

La réflexion absorption a permis d'obtenir une information sur la quantité de matière laissée après le test de pelage sur la surface métallique. Une méthode originale d'échantillonnage sur la surface du polymère a été mise au point pour évaluer la quantité d'agent de couplage qui est restée du côté polyéthylène après rupture.



### III. ETUDE AVEC LE $\gamma$ -AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE

Afin d'évaluer les performances des silanes dans cette étude, le  $\gamma$ -APS a été choisi pour sa compatibilité alimentaire qui le rend particulièrement adapté à son utilisation dans l'emballage.

#### ***III.1. Le traitement statistique de l'étude***

Le nombre important de paramètres, que nous devons faire varier, nous impose d'utiliser la méthode des plans d'expérience. En effet, la méthode usuellement utilisée pour étudier l'influence de la variation d'un paramètre, serait de fixer tous les autres paramètres et de réaliser toutes les expériences en le faisant varier dans le domaine de l'étude. Puis, nous répéterions l'opération avec les autres paramètres.

Cette méthode systématique, bien que très souvent utilisée dans le domaine de la recherche a deux inconvénients. Elle requiert un nombre important d'expériences dès que le nombre de paramètres à étudier ou le nombre de valeurs possibles pour un paramètre est élevé. Et deuxièmement, elle ne donne pas d'information sur l'influence conjointe de deux ou trois paramètres.

Pour palier ces inconvénients et si la loi de comportement entre les paramètres est une loi linéaire, une méthode statistique : "la méthode des plans d'expérience" a été développée par PLACKETT et BURMAN en 1943 à partir des travaux d'HADAMARD<sup>[11]</sup>. Cette méthode optimise les expériences à réaliser pour obtenir soit des informations plus précises (écart-type plus faible) avec le même nombre d'expériences, soit les mêmes informations avec la même précision en diminuant le nombre d'expériences. Cette deuxième possibilité qui réduit le nombre d'expériences d'où un gain de temps et de coûts est à l'origine de son utilisation fréquente dans l'industrie.

De plus, comme les expériences font varier plusieurs paramètres en même temps, il est possible d'obtenir des informations sur les influences croisées des paramètres. Nos paramètres, appelés facteurs du plan sont au nombre de cinq et prennent trois valeurs, appelées niveaux excepté pour le rinçage :

	Concentration	Temps	Renfort	pH	Temps
-1	0,10%	3 s	Non	4	30 s
0	0,50%	30 s		7	90 s
1	2,50%	300 s	Oui	11	240 s

Or, nous remarquons que le temps de thermocollage n'interviendra pas dans la caractérisation du traitement de l'aluminium. Nous avons donc établi deux plans d'expérience un pour la caractérisation mécanique, et un pour la caractérisation du traitement.

Cependant, afin d'avoir le même nombre de facteurs dans les deux plans, nous avons retiré l'étude du pH du premier plan, car d'après la littérature la meilleure réponse mécanique est obtenue à pH naturel pour le  $\gamma$ -APS aussi bien sur les fibres de verre<sup>[12]</sup> que sur un substrat d'acier<sup>[13]</sup>.

Ces plans d'expériences permettront d'obtenir dans le domaine de l'étude une modélisation de la valeur d'une expérience, appelée réponse (ex : travail de pelage) sous la forme d'une équation polynomiale. Les plans d'expérience ont été réalisés par le Centre de Recherche de Péchiney en utilisant le logiciel NEMROD et sont donnés dans les tableaux 3 et 4.

Pour les établir nous avons postulé un modèle de polynôme du second degré pour les facteurs à trois niveaux et du premier degré pour le facteur à deux niveaux, auquel nous ajoutons les termes d'interaction double et d'interaction triple.

Le polynôme cherché s'écrit donc sous la forme :

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_4 * X_4 + b_{11} * X_1^2 + b_{22} * X_2^2 + b_{44} * X_4^2 + b_{12} * X_1 X_2 + b_{13} * X_1 X_3 + b_{14} * X_1 X_4 + b_{23} * X_2 X_3 + b_{24} * X_2 X_4 + b_{34} * X_3 X_4 + b_{123} * X_1 X_2 X_3 + b_{124} * X_1 X_2 X_4 + b_{134} * X_1 X_3 X_4 + b_{234} * X_2 X_3 X_4$$

Le dépouillement consiste à rechercher les 18 coefficients ( $b_0$  à  $b_{234}$ ) afin de modéliser la réponse Y cherchée, par exemple le travail de pelage, en fonction des facteurs ( $X_1$  à  $X_4$ ). Mathématiquement, pour obtenir ces coefficients, nous devons réaliser au moins 18 expériences qui soient le plus possible différentes entre elles.

Le critère de différence est établi par la théorie du plan d'expérience et son application permet d'obtenir la matrice du plan, d'où les essais à réaliser.

	Salinité	Temps Immersion	Rinçage	Temps de séchage
-1	0,10%	3 s	Non	30 s
0	0,50%	30 s		90 s
1	2,50%	300 s	Oui	240 s
1	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>240 s</b>
2	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>30 s</b>
3	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>30 s</b>
4	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>240 s</b>
5	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>30 s</b>
6	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>240 s</b>
7	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>240 s</b>
8	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>30 s</b>
9	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>30 s</b>
10	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>240 s</b>
11	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>240 s</b>
12	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>30 s</b>
13	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>240 s</b>
14	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>30 s</b>
15	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>30 s</b>
16	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>240 s</b>
17	<b>0,10%</b>	30 s	Oui	90 s
18	<b>2,50%</b>	30 s	Oui	90 s
19	0,50%	<b>3 s</b>	Oui	90 s
20	0,50%	<b>300 s</b>	Oui	90 s
21	0,50%	30 s	Oui	<b>30 s</b>
22	0,50%	30 s	Oui	<b>240 s</b>
23	0,50%	30 s	Oui	30 s
24	0,50%	30 s	Oui	30 s
25	0,50%	30 s	Oui	90 s
26	0,50%	30 s	Oui	90 s
27	0,50%	30 s	Oui	240 s
28	0,50%	30 s	Oui	240 s

Tableau 3 : Plan d'expérience pour l'étude des caractéristiques mécaniques des assemblages

	Salinité	Temps Immersion	Rinçage	pH
-1	0,10%	3 s	Non	4
0	0,50%	30 s		7
1	2,50%	300 s	Oui	10
1	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>4</b>
2	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>4</b>
3	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>10</b>
4	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Non</b>	<b>10</b>
5	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>4</b>
6	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>4</b>
7	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>10</b>
8	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Non</b>	<b>10</b>
9	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>4</b>
10	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>4</b>
11	<b>0,10%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>10</b>
12	<b>2,50%</b>	<b>3 s</b>	<b>Oui</b>	<b>10</b>
13	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>4</b>
14	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>4</b>
15	<b>0,10%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>10</b>
16	<b>2,50%</b>	<b>300 s</b>	<b>Oui</b>	<b>10</b>
17	<b>0,10%</b>	30 s	Oui	7
18	<b>2,50%</b>	30 s	Oui	7
19	0,50%	<b>3 s</b>	Oui	7
20	0,50%	<b>300 s</b>	Oui	7
21	0,50%	30 s	Oui	7
22	0,50%	30 s	Oui	7
23	0,50%	30 s	Oui	7
24	0,50%	30 s	Oui	7

Tableau 4 : Plan d'expérience pour la caractérisation du traitement de l'aluminium

A ces essais, nous devons ajouter des essais de reproductibilité, pour déterminer si la variation observée entre les essais est consécutive aux changements de paramètres, ou si elle est due à la dispersion de l'expérience.

### **III.2. Les résultats expérimentaux**

Avec le premier plan d'expérience, nous nous sommes attachés à caractériser la résistance mécanique de l'assemblage et l'influence sur celui-ci d'une immersion prolongée. Nos réponses mécaniques sont au nombre de trois, le travail de pelage de l'assemblage immédiatement après la réalisation du complexe (*Pelage immédiat*), trois semaines après avec (*Pelage immersion*) ou sans immersion préalable (*Pelage 21 jours*).

Avec le second plan, nous caractérisons le traitement de l'aluminium par la quantité de carbone présent à la surface et par son énergie (énergie de surface totale et ses composantes polaire et dispersive). Les réponses du second plan sont donc au nombre de quatre.

#### **III.2.1. Etude mécanique**

Chaque essai exprime le comportement moyen de six échantillons traités avec trois solutions fraîchement préparées de  $\gamma$ -APS. La valeur de la force de pelage représente la moyenne de six éprouvettes provenant des trois solutions différentes.

Nous rappelons dans le tableau 5, les valeurs moyennes des forces de pelage de toutes les éprouvettes issues de complexes non traités en fonction du temps de thermocollage.

Temps de thermocollage	$F(N)$	$\sigma(F)$
30 s	0,8	$\pm 0,1$
90 s	1,1	$\pm 0,1$
240 s	1,3	$\pm 0,1$

*Tableau 5 : Forces moyennes de pelage mesurées sur les éprouvettes non traitées.*

La valeur moyenne des forces de pelage obtenues immédiatement après leur fabrication, après un délai de vingt-un jours pour les éprouvettes respectivement non immergées et immergées dans de l'eau distillée pendant 48 heures sont données pour chaque essai du premier plan d'expérience dans le tableau 6.

L'observation de ces résultats montre une augmentation notable de la force de pelage entre les différents échantillons. Pour l'aluminium non traité, les valeurs se situent entre 0,8 et 1,3 N suivant la durée du thermocollage. Pour les éprouvettes traitées, les forces de pelage sont de :

- 0,8 à 3,8 N pour le pelage immédiat
- 0,8 à 3,4 N pour le pelage après vingt et un jours

- 0,0 à 2,1 N pour le pelage après vingt et un jours dont 48 heures d'immersion.

Nous observons donc une chute de 45 % après immersion de la force de pelage immédiat.

Caractéristiques du Plan d'Expérience					Réponses		
Essai	Taux	Temps Immersion	Pelage	Temps de Démontage	F (N) Immédiat	F (N) 21 Jours	F (N) Immersion
1	0,10%	3 s	Non	240 s	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,2
2	2,50%	3 s	Non	30 s	3,2 ± 0,4	2,6 ± 0,5	0,9 ± 0,4
3	0,10%	3 s	Non	30 s	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,9 ± 0,2
4	2,50%	3 s	Non	240 s	3,5 ± 0,3	3,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1
5	0,10%	300 s	Non	30 s	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2
6	2,50%	300 s	Non	240 s	3,8 ± 0,6	3,4 ± 0,7	0,0 ± 0,0
7	0,10%	300 s	Non	240 s	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,1 ± 0,2
8	2,50%	300 s	Non	30 s	3,2 ± 0,7	2,7 ± 0,3	0,6 ± 0,1
9	0,10%	3 s	Oui	30 s	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1,0 ± 0,1
10	2,50%	3 s	Oui	240 s	2,0 ± 0,4	2,2 ± 0,3	1,5 ± 0,4
11	0,10%	3 s	Oui	240 s	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1
12	2,50%	3 s	Oui	30 s	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,1
13	0,10%	300 s	Oui	240 s	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2
14	2,50%	300 s	Oui	30 s	1,1 ± 0,1	1,3 ± 0,3	1,0 ± 0,4
15	0,10%	300 s	Oui	30 s	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1
16	2,50%	300 s	Oui	240 s	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2
Plan d'Expérience de Réponse Immersion							
17	0,10%	30 s	Oui	90 s	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
18	2,50%	30 s	Oui	90 s	1,6 ± 0,3	1,8 ± 0,2	1,3 ± 0,3
19	0,50%	3 s	Oui	90 s	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,1
20	0,50%	300 s	Oui	90 s	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2
21	0,50%	30 s	Oui	30 s	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2
22	0,50%	30 s	Oui	240 s	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2
23	0,50%	30 s	Oui	30 s	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,1
24	0,50%	30 s	Oui	30 s	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,2
25	0,50%	30 s	Oui	90 s	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,1
26	0,50%	30 s	Oui	90 s	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,2
27	0,50%	30 s	Oui	240 s	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2
28	0,50%	30 s	Oui	240 s	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1

Tableau 6 : Résultats du plan d'expérience pour les réponses Pelage immédiat; Pelage 21 jours et Pelage Immersion

### III.2.2. Etude du traitement de l'aluminium

Cette caractérisation est réalisée en utilisant le second plan d'expérience et se fait par une mesure de l'énergie de surface et de ses composantes, ainsi que par une mesure de la quantité de carbone présent en surface.

Pour chaque essai, une nouvelle solution a été réalisée et une plaque a été traitée. Dans celle-ci, deux éprouvettes pour le test de mesure du taux de carbone et six éprouvettes pour le tensiomètre ont été prélevées. La procédure de traitement est la même que celle utilisée lors du premier plan d'expérience.

Les taux de carbone mesurés sont donnés dans le tableau 7. Le carbone détecté sur l'aluminium non traité provient des contaminants de surface, puisque l'aluminium est utilisé

sans nettoyage particulier. Nous observons peu de différences entre les essais dont le traitement comprend le rinçage quelles que soient les autres conditions de traitement ou de réalisation du complexe.

En revanche, pour les essais sans rinçage, la concentration en  $\gamma$ -APS de la solution de traitement a une grande influence. En effet, tous les essais avec la concentration la plus élevée (2,5 %) présentent en moyenne une masse de carbone par unité de surface dix fois plus importante que les autres essais.

Plan d'Expériences					Essais Attribués et Répétabilité				
Conc.	Temps	Rinçage	n	$\gamma$ (mN/m)	Conc.	Temps	Rinçage	n	$\gamma$ (mN/m)
0,10%	3 s	Non	4	3,9 ± 1,0	0,10%	30 s	Oui	7	2,1 ± 0,4
2,50%	3 s	Non	4	40,4 ± 3,9	2,50%	30 s	Oui	7	1,7 ± 0,4
0,10%	3 s	Non	10	3,6 ± 0,2	0,50%	3 s	Oui	7	1,8 ± 0,1
2,50%	3 s	Non	10	46,4 ± 4,0	0,50%	300 s	Oui	7	1,8 ± 0,5
0,10%	300 s	Non	4	4,0 ± 0,9	0,50%	30 s	Oui	7	1,7 ± 0,2
2,50%	300 s	Non	4	58,2 ± 9,3	0,50%	30 s	Oui	7	1,7 ± 0,6
0,10%	300 s	Non	10	4,1 ± 0,3	0,50%	30 s	Oui	7	1,7 ± 0,1
2,50%	300 s	Non	10	34,1 ± 2,6	0,50%	30 s	Oui	7	2,0 ± 0,1
0,10%	3 s	Oui	4	2,2 ± 0,3					
2,50%	3 s	Oui	4	1,9 ± 0,8	<b>Aluminium Sans Traitement</b>				1,2 ± 0,2
0,10%	3 s	Oui	10	1,6 ± 0,1					
2,50%	3 s	Oui	10	3,7 ± 0,1					
0,10%	300 s	Oui	4	1,5 ± 0,4					
2,50%	300 s	Oui	4	2,0 ± 0,1					
0,10%	300 s	Oui	10	1,9 ± 0,4					
2,50%	300 s	Oui	10	2,1 ± 0,1					

Tableau 7 : Résultats des mesures du taux de carbone présent à la surface de l'aluminium

L'énergie de surface est obtenue à partir des mesures d'angles de contact réalisées par un tensiomètre dynamique. L'angle à l'avancée est mesuré pour deux liquides différents (eau et le diiodométhane  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) sur une moyenne de trois échantillons. Les valeurs d'énergie de surface sont rapportées dans le tableau 8.

Nous observons que les valeurs d'énergie de surface de l'aluminium non traité sont plus faibles que dans la littérature<sup>[14]</sup>. Ces valeurs plus faibles sont probablement dues aux contaminants de surface.

Nous remarquons de plus qu'aux incertitudes de mesure près, aucune différence entre les différents traitements du plan d'expérience n'est observée. En effet, quelles que soient les composantes de l'énergie de surface, les valeurs sont identiques et valent en moyenne :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{dispersive}} &= 27 \pm 2 \text{ mN/m} \\ \gamma_{\text{polaire}} &= 25 \pm 6 \text{ mN/m} \\ \gamma_{\text{totale}} &= 52 \pm 6 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

Lors du traitement par le  $\gamma$ -APS, seule la composante polaire de l'énergie de surface change, la composante dispersive reste constante. Ceci est en accord avec l'explication selon laquelle l'amélioration apportée par les silanes organofonctionnels est due au fait qu'il modifie l'énergie de surface favorisant ainsi le mouillage entre les deux matériaux.

Plan d'Expériences						
Conc.	Temps	Adhésif	SP	$\sigma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\sigma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\sigma^t$ (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Aluminium Sans Traitement</b>				27 ± 2	1 ± 1	28 ± 1
0,10%	3 s	Non	4	28 ± 1	25 ± 3	53 ± 2
2,50%	3 s	Non	4	30 ± 2	30 ± 6	60 ± 5
0,10%	3 s	Non	10	26 ± 2	35 ± 3	61 ± 2
2,50%	3 s	Non	10	31 ± 1	23 ± 3	54 ± 2
0,10%	300 s	Non	4	26 ± 2	24 ± 5	50 ± 4
2,50%	300 s	Non	4	30 ± 3	26 ± 4	56 ± 3
0,10%	300 s	Non	10	29 ± 1	28 ± 2	57 ± 1
2,50%	300 s	Non	10	27 ± 1	24 ± 2	51 ± 1
0,10%	3 s	Oui	4	25 ± 2	24 ± 2	49 ± 2
2,50%	3 s	Oui	4	27 ± 1	18 ± 4	45 ± 3
0,10%	3 s	Oui	10	25 ± 2	28 ± 2	53 ± 1
2,50%	3 s	Oui	10	24 ± 3	28 ± 4	52 ± 3
0,10%	300 s	Oui	4	25 ± 1	25 ± 2	50 ± 2
2,50%	300 s	Oui	4	26 ± 2	23 ± 3	49 ± 3
0,10%	300 s	Oui	10	28 ± 2	23 ± 5	51 ± 4
2,50%	300 s	Oui	10	25 ± 1	24 ± 3	49 ± 3
0,10%	30 s	Oui	7	26 ± 2	22 ± 2	48 ± 2
2,50%	30 s	Oui	7	25 ± 1	38 ± 3	63 ± 2
0,50%	3 s	Oui	7	25 ± 1	30 ± 3	55 ± 3
0,50%	300 s	Oui	7	28 ± 1	15 ± 3	43 ± 2
0,50%	30 s	Oui	7	24 ± 2	16 ± 2	40 ± 1
0,50%	30 s	Oui	7	29 ± 1	16 ± 1	45 ± 1
0,50%	30 s	Oui	7	30 ± 1	21 ± 3	51 ± 2
0,50%	30 s	Oui	7	28 ± 2	30 ± 5	58 ± 4

Tableau 8 : Résultats des énergies de surface et de ses composantes dispersive et polaire

### III.2.3. Etude des surfaces de rupture

Afin de préciser le mode de rupture de l'interface aluminium/ polyéthylène, la spectrométrie IRTF a été utilisée, mettant en œuvre sa diversité expérimentale, pour obtenir les informations physico-chimiques nécessaires à cette interprétation. Les deux surfaces libres ainsi créées, ont été analysées respectivement côté aluminium par réflexion absorption et côté polyéthylène par réflexion diffuse.

#### III.2.3.a. Analyse coté aluminium.

Sur les éprouvettes pelées vingt-un jours plus tard, nous avons enregistré systématiquement le spectre infrarouge de la surface métallique en contact avec le film de polyéthylène après rupture de l'assemblage. Les spectres sont pris dans les dix heures qui suivent le pelage, et

ont été obtenus par spectrométrie infrarouge en réflexion absorption sous une incidence rasante de 78 degrés (angle entre la normale à la surface et le faisceau incident).

Nous prenons comme spectre de référence le spectre de l'aluminium non traité. Le rapport des deux spectres donne un spectre infrarouge de la matière accrochée sur l'aluminium après le pelage de l'éprouvette. Les spectres révèlent la présence de matière organique à la surface de l'aluminium quels que soient les échantillons, c'est-à-dire indépendamment des conditions de traitement de l'aluminium (les différents essais) et de l'histoire de l'échantillon avant le pelage (immersion ou non).

Par exemple, les spectres des échantillons réalisés avec le traitement le moins efficace à savoir une concentration de 0,1 %, un temps d'immersion de 3 s, un rinçage et un temps de thermocollage de 30 s présentent des bandes attribuables aux liaisons CH ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) que l'échantillon ait été pelé 21 jours après avec (figure 6a) ou sans immersion (figure 6b).

L'intensité du mode d'élongation des  $\text{CH}_2$  à  $2922\text{ cm}^{-1}$  est attribuable soit au polyéthylène ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ), soit au  $\gamma$ -APS ( $2925\text{ cm}^{-1}$ ). Rapporté à la ligne de base, il rend compte de la quantité de matière restante sur l'aluminium tout en s'affranchissant de ses propriétés réfléchissantes.

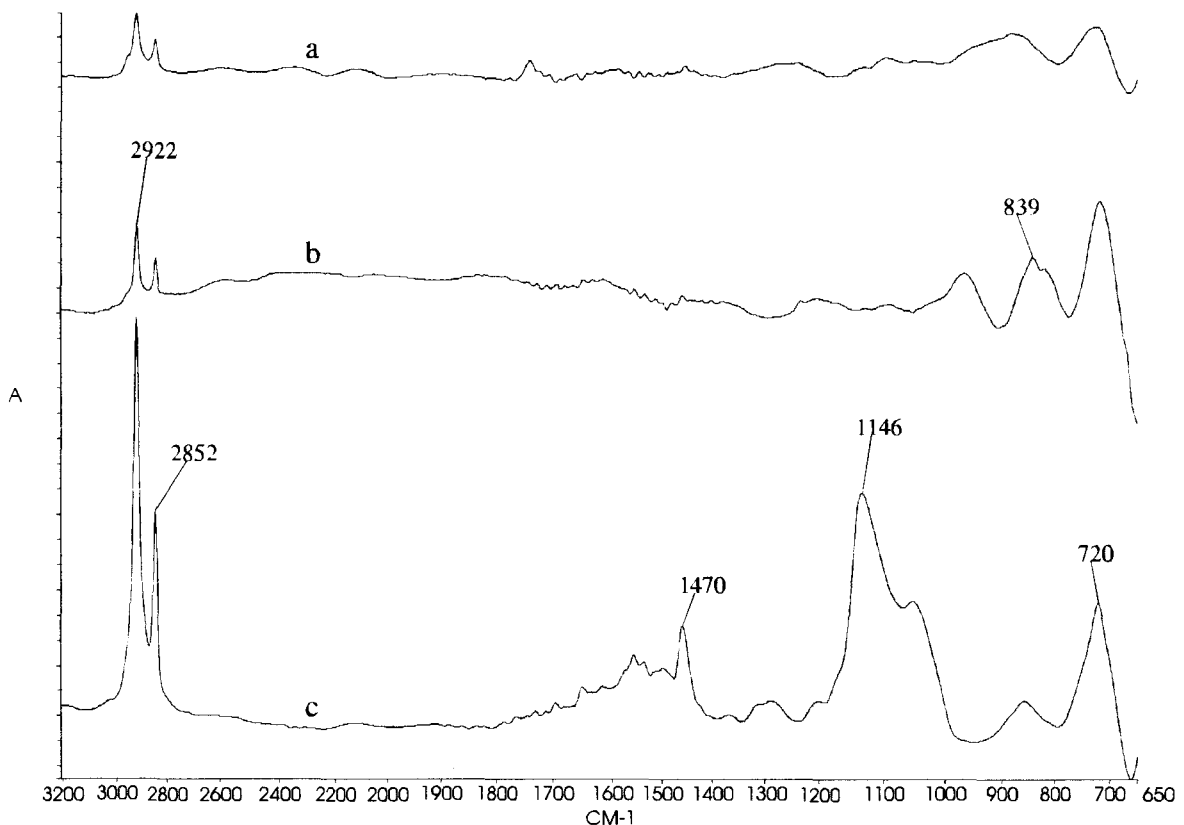


Figure 6 : Spectre de la surface de l'aluminium des échantillons de l'essai 11 pelés après immersion (a), sans immersion (b) et des échantillons de l'essai 8 pelés sans immersion (c)



Si nous traçons (figure 7) la différence entre l'intensité de ce pic entre les échantillons immergés et non immergés d'un même essai (mêmes conditions de traitement), nous observons que la quantité de matière restante à la surface de l'aluminium est quasiment identique aux erreurs d'intensité près de la mesure pour tous les essais dont le traitement est fait avec un rinçage (essai 9 à 28).

En revanche, si la surface n'est pas rincée avant la réalisation du complexe (essai 1 à 8), la différence est très significative et elle est d'autant plus grande et dans le même sens, que la concentration en  $\gamma$ -APS du traitement est élevée (essai 2, 4, 6 et 8, i.e. concentration 2,5 %). La quantité de matière accrochée à la surface de l'aluminium est plus importante sur les échantillons pelés après vingt et un jours sans immersion préalable que celle des échantillons immergés.

De plus, dans ce cas, nous détectons le mode de vibration attribuée à la liaison SiOSi (figure 6c). Il apparaît que la rupture n'a pas lieu à l'interface aluminium/ $\gamma$ -APS pour tous les essais et qu'elle a probablement lieu dans la couche de  $\gamma$ -APS pour un traitement à forte concentration et qu'elle est très sensible à l'immersion.

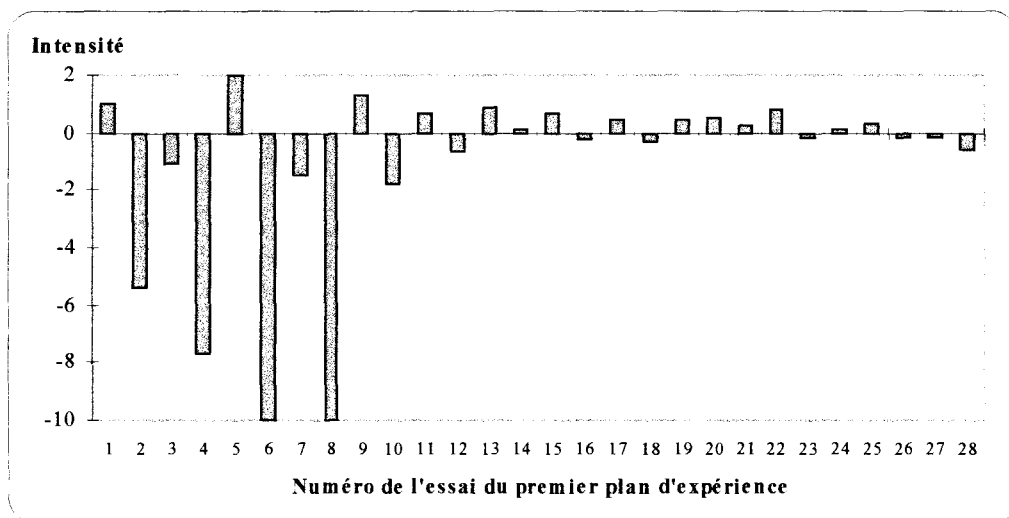


Figure 7 : Différence d'intensité du mode de vibration à  $2920\text{ cm}^{-1}$  entre les échantillons immergés et non immergés en fonction de l'essai du premier plan d'expérience

### III.2.3.b. Analyse coté polymère.

En complément de l'étude systématique de la surface métallique de l'éprouvette de pelage, une étude particulière de la surface du polymère a été effectuée en spectrométrie infrarouge par réflexion diffuse, à partir d'une méthode originale de prélèvement développée par R.A. SPRAGG<sup>[15]</sup>.

Cette méthode consiste à prélever une certaine quantité de polymère au moyen d'une pastille abrasive que nous déplaçons sous une pression donnée à la surface de l'échantillon. Le polymère arraché lors du déplacement de la pastille, est retenu en partie par les grains du support abrasif. Nous prenons le spectre infrarouge en réflexion diffuse de la pastille avant et après son chargement. Le rapport des deux spectres donne un spectre infrarouge du polymère de très bonne qualité représentatif d'une épaisseur donnée de l'interphase de l'ordre de quelques micromètres à une centaine de nanomètres suivant les conditions de prélèvements.

Dans cette étude, seule la surface est prise en considération, c'est-à-dire la première couche prélevée. Cette analyse reproductible sous certaines conditions de prélèvement, a permis une caractérisation des différentes espèces en surface.

### **III.2.3.b.1. Détermination de la profondeur d'échantillonnage**

Avant toute mesure sur l'interface aluminium traité/polyéthylène, nous avons déterminé l'épaisseur prélevée par abrasion. Sur un échantillon non traité et pelé, nous avons prélevé, par abrasion successive de la surface, une couche du film de polyéthylène qui était en contact avec le métal jusqu'à atteindre le film d'EAA qui sert à orienter la rupture mécanique dans l'interface polyéthylène/aluminium.

Le prélèvement s'effectue sur une zone dont la longueur fait 150 mm et dont la largeur correspond au diamètre de la pastille, soit 10 mm. Les spectres du polyéthylène et du film d'EAA sont facilement identifiables et permettent donc de détecter l'instant où le film de polyéthylène a été traversé. La pression exercée sur la pastille est fixe lors du prélèvement. Trois pressions ont été utilisées : 102, 146 et 195 kPa. Les spectres infrarouges enregistrés au cours des prélèvements montrent les différentes étapes de l'analyse en profondeur du film de polyéthylène (figure 8).

Pour l'échantillon non traité, c'est-à-dire sans silanes, les deux premiers spectres (figures 8a et 8b) présentent les modes de vibration caractéristiques du traitement corona entre 2000 et 580  $\text{cm}^{-1}$  dont la plus visible est celle à 1733  $\text{cm}^{-1}$ . Ces modes de vibration ne sont plus détectables sur les spectres des couches suivantes, qui sont tous identiques aux variations d'intensité près (figure 8c), jusqu'à l'apparition des modes de vibration caractéristiques de la fonction acide acrylique à 1705, 1233 et 942  $\text{cm}^{-1}$  (figure 8d) traduisant ainsi que la couche de polymère est prélevée dans la couche d'EAA. Dans ce cas, la profondeur d'analyse totale

est équivalente à l'épaisseur du film de polyéthylène et le nombre total de passages rapporté à une pression donnée mesure la profondeur moyenne de prélèvement de la méthode d'échantillonnage.

Ce test de caractérisation de la profondeur moyenne de prélèvement sur le polyéthylène révèle la nécessité d'effectuer  $155 \pm 5$  passages sous une pression de 125 kPa avec un papier abrasif de rugosité de  $32,5 \mu\text{m}$ . Considérant l'épaisseur moyenne du film de polyéthylène de  $50 \pm 3 \mu\text{m}$  et le nombre de passages, la profondeur d'analyse pour un passage unique est de  $0,32 \pm 0,02 \mu\text{m}$  sous une pression de 125 kPa. Le volume correspondant de matière échantillonnée représente  $0,470 \text{ mm}^3$  équivalent à une quantité d'environ  $450 \mu\text{g}$ .

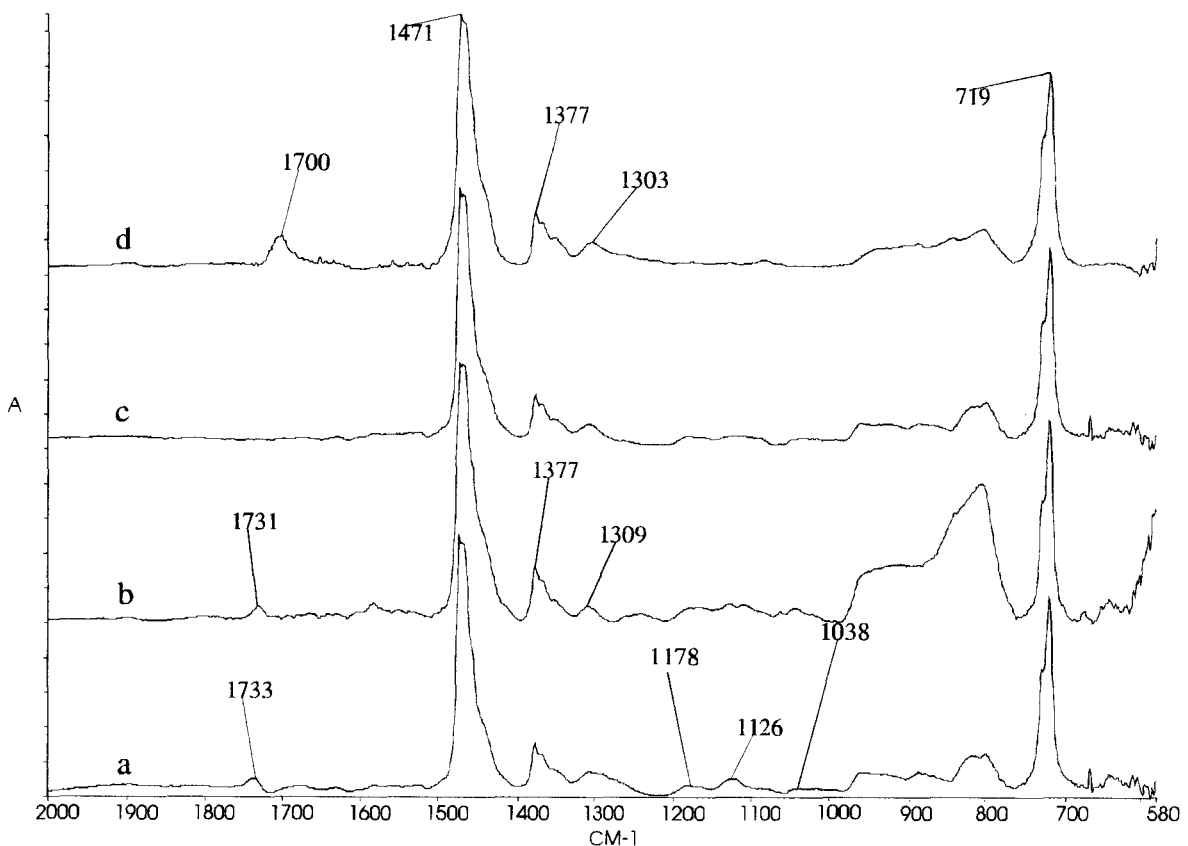


Figure 8 : Spectre IR en réflexion diffuse de la pastille chargée avec la 1ère couche (a), la 2nd (b), avec un exemple des couches suivantes (c) et avec la couche après la traversée du film de polyéthylène (d)

### III.2.3.b.2. Influence du nombre de passages et de la pression exercée

L'influence du nombre de passages sur la surface du polyéthylène avec la même pastille, ainsi que l'influence de la pression exercée lors du prélèvement sur le taux de chargement en polymère de la pastille ont été évalués.

L'influence du nombre de passages sur la quantité de matière prélevée se traduit par une relation linéaire entre le nombre de passages  $N$  et la quantité de polyéthylène mesurée par

spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse sur les bandes d'absorption du polyéthylène à 1462 et 720  $\text{cm}^{-1}$  (figure 9). La pastille n'est donc pas saturée en polymère pour un nombre de passage  $N \leq 5$  pour une zone de prélèvement d'une longueur de 150 mm et sous une pression de 125 kPa.

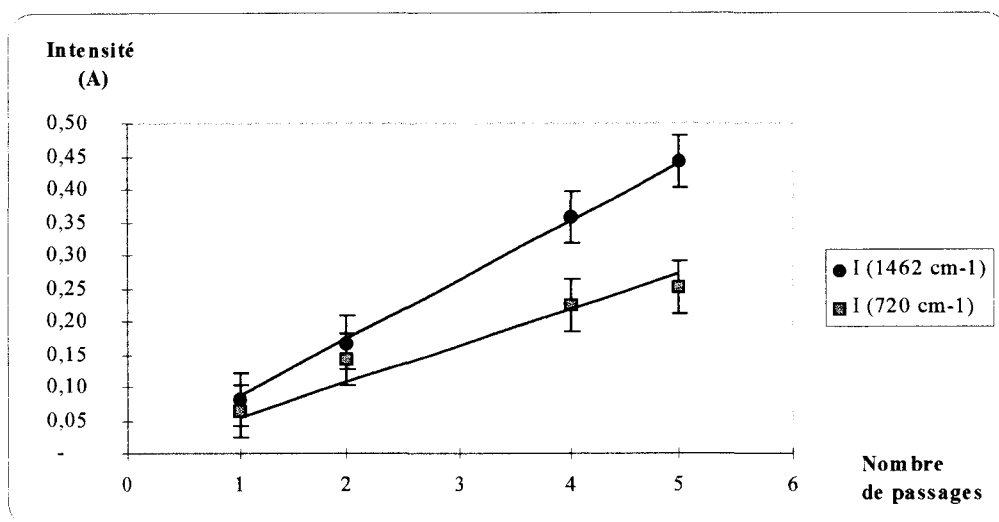


Figure 9 : Variation de l'intensité en fonction du nombre de chargements de la pastille

Lorsque la pression exercée sur la pastille abrasive est modifiée, l'intensité des modes de vibration infrarouge varie selon une courbe présentant un maximum autour de 150 kPa. De part et d'autre de cette valeur, la quantité de polyéthylène prélevée sur la pastille est inférieure (figure 10).

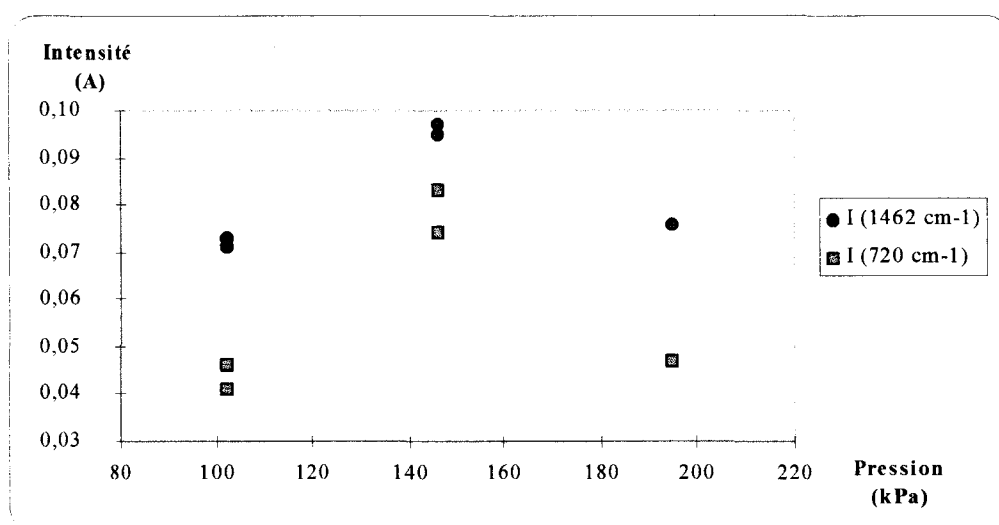


Figure 10 : Intensité mesurée en fonction de la pression exercée lors du prélèvement

En supposant une variation linéaire sur les deux parties de la courbe, les profondeurs de prélèvement varient respectivement de 0,28  $\mu\text{m}$  à 0,30  $\mu\text{m}$  pour les pressions de 102 à 195 kPa. L'allure de la courbe s'explique par la compétition entre deux phénomènes. En

effet, l'augmentation de la pression favorise d'une part l'arrachement du polymère, et d'autre part, son évacuation de la surface abrasive. Il existe donc une charge optimale ; pour le polyéthylène, cette pression optimale est de 125 kPa.

### III.2.3.b.3. Analyse des éprouvettes de pelage

Cette technique originale de prélèvement par abrasion a été utilisée pour accéder aux éléments de l'interphase et permettre de caractériser les différents modes de rupture en fonction des conditions de mise en œuvre des silanes. Deux classes d'échantillons peuvent être dégagées :

1. Ceux dont la concentration de la solution d'imprégnation est inférieure ou égale à 0,5 % pour lesquels aucun des modes de vibration caractéristiques des silanes n'est détecté. La rupture se situe donc à l'interface  $\gamma$ -APS/polyéthylène ou dans le polyéthylène.
2. Ceux dont la concentration de la solution d'imprégnation est de 2,5 %, dans les cas rincé et non rincé pour lesquels la méthode détecte des modifications notables dans la répartition des silanes dans la zone de rupture du côté polymère quel que soit le caractère rincé ou non rincé du traitement. La rupture s'effectue dans la couche de silane ou à l'interface  $\gamma$ -APS/aluminium.

Dans cette classe d'échantillons, quatre échantillons représentatifs ont été étudiés :

- Les échantillons 6T correspondant aux échantillons de l'essai 6 du plan d'expérience soit un complexe réalisé avec une plaque d'aluminium traitée par immersion pendant 300 secondes avec une solution contenant 2,5 % de  $\gamma$ -APS, non rincé, puis thermocollé pendant 240 secondes, pelé vingt et un jours après la réalisation de l'assemblage.
- Les échantillons 16T correspondant aux échantillons de l'essai 16 du plan d'expérience soit un complexe réalisé avec une plaque d'aluminium traitée par immersion pendant 300 secondes avec une solution contenant 2,5 % de  $\gamma$ -APS, rincé, puis thermocollé pendant 240 secondes, pelé vingt et un jours après la réalisation de l'assemblage.
- Les échantillons 16H correspondant aux échantillons de l'essai 16 du plan d'expérience soit un complexe réalisé avec une plaque d'aluminium traitée par immersion pendant 300 secondes avec une solution contenant 2,5 % de  $\gamma$ -APS, rincé, puis thermocollé pendant 240 secondes, pelé vingt et un jours après la réalisation de l'assemblage dont deux jours d'immersion dans de l'eau déminéralisée.
- Les échantillons 8T correspondant aux échantillons de l'essai 8 du plan d'expérience soit un complexe réalisé avec une plaque d'aluminium traitée par immersion pendant 300 secondes avec une solution contenant 2,5 % de  $\gamma$ -APS, non rincé, puis thermocollé pendant 30 secondes, pelé vingt et un jours après la réalisation de l'assemblage.

Pour ces quatre familles d'échantillons, les paramètres mesurés précédemment (F force de pelage en Newton, le taux de carbone C présent à la surface après traitement en mg/m<sup>2</sup>, l'intensité I<sup>IR</sup> (ALU) du pic de CH<sub>2</sub> des spectres infrarouges enregistrés sur la surface métallique après pelage) sont rassemblés dans le tableau .

	6T	16T	6U	21
Force (N)	3,4	1,9	1,6	2,7
C (g/m <sup>2</sup> )	58,0	2,1	2,1	34,1
I <sup>IR</sup> <sub>(ALU)</sub> (%T)	10,1	10,0	3,9	3,7

A titre d'exemple, pour un échantillon 6T, la méthode de prélèvement par abrasion produit un spectre (figure 11) que nous pouvons comparer au spectre du  $\gamma$ -APS en milieu aqueux. L'attribution des bandes d'absorption observées est rappelé dans le tableau suivant :

attribution	APS/PE (cm <sup>-1</sup> )	APS/UEU (cm <sup>-1</sup> )
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> et NH <sub>2</sub>	1615	1576
$\delta_s$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1520	
	1490	1482
$\delta$ CH <sub>2</sub>		1443
C-N	1398	1390
	1304	1296
	1272	
Si-O-Si	1154	1167
C-N	1090	1103
Si-O-C		1079
		957
Si-O-CH <sub>3</sub>		792
		774

Nous observons que les vibrations de déformation N-H, dont le domaine de variation est compris entre 1650 et 1590 cm<sup>-1</sup>, sont déplacées vers les hautes fréquences en accord avec la description par N.B. COLIHUP<sup>[16]</sup> de l'influence des liaisons hydrogènes sur les fréquences des modes de vibration des fonctions amine.

Les modifications observées entre le spectre des silanes en solution aqueuse (figure 11a) et celui en présence du polyéthylène (figure 11b) sont en accord avec la diminution du caractère polaire de l'environnement vis-à-vis des liaisons N-H. Le rapport I<sup>IR</sup>(Si/PE) entre les intensités infrarouges des modes de vibration respectivement attribués au  $\gamma$ -APS (1490 cm<sup>-1</sup>) et au polyéthylène (1462 cm<sup>-1</sup>) donne, pour une profondeur identique d'analyse, le rapport des concentrations dans un même volume de matière.

Pour les quatre familles d'échantillons, les valeurs mesurées du rapport  $I^{\text{IR}}(\text{Si/PE})$  sont résumées dans le tableau suivant :

Différence avec le 6T	-	rincé	rincé + immersion	thermocollage 30 s
$I^{\text{IR}}(\text{Si/PE})$	$2,25 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,05$

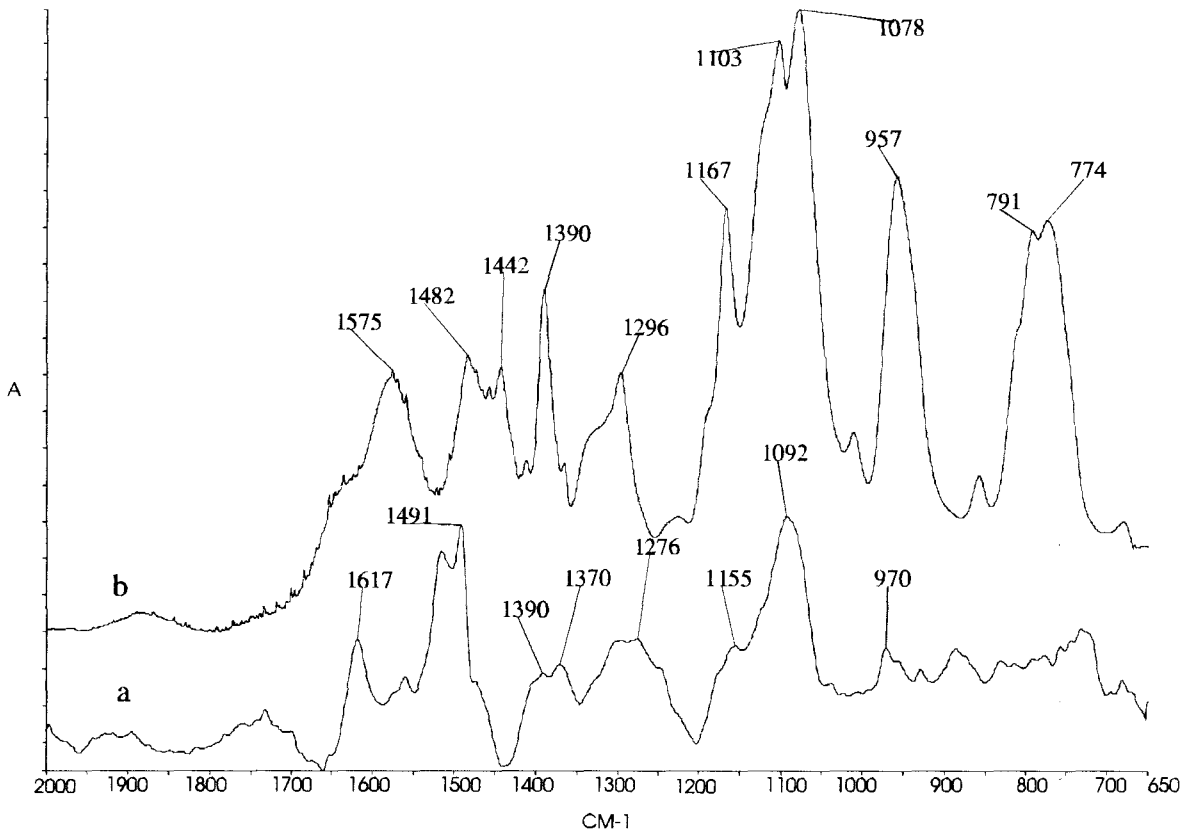


Figure 11 : Spectres IR de l'interphase silane/polyéthylène d'une éprouvette de l'essai 8 enregistré en réflexion diffuse (a) et du silane en solution aqueuse enregistré en transmission (b)

La comparaison des spectres obtenus sur les éprouvettes immergées dans une solution contenant 2,5 % de  $\gamma$ -APS pendant 300 secondes, pelées après vingt et un jours (16T), avec les spectres obtenus sur les éprouvettes ayant subi le même traitement plus une immersion de 48 heures dans l'eau (16H), met en évidence un accroissement de la quantité de silane dans le polyéthylène après pelage pour celles qui ont subi le vieillissement en milieu aqueux.

Comme le montre le rapport  $I^{\text{IR}}(\text{Si/PE})$  qui varie de 0,10 à 0,44, ceci traduit la sensibilité de la couche de silanes et la fragilité de cette couche vis-à-vis de l'immersion. La rupture se produit plus profondément dans la couche de l'agent de couplage dans le cas non immergé, c'est-à-dire plus près de la surface de l'aluminium.

Entre les familles 6T et 16T correspondant à des échantillons non immergés, mais qui diffèrent par l'étape de rinçage, les spectres enregistrés révèlent, pour un prélèvement

identique de la surface (environ  $0,3 \mu\text{m}$ ), une quantité beaucoup plus faible de silanes piégée dans le polymère pour les échantillons 16T. C'est-à-dire ceux qui ont subi l'opération de rinçage. Ce résultat est en accord avec leur taux respectif de carbone mesuré qui varie dans le même sens et selon un rapport de 1 à 25 en faveur de l'essai 6T.

La comparaison des spectres obtenus pour les échantillons 6T et 8T dont les conditions de mise en œuvre ne diffèrent que par le temps de thermocollage montre une quantité plus importante de silane prélevée avec le polymère dans le cas du temps de thermocollage le plus long.

### **III.3. Les résultats du plan d'expérience**

#### **III.3.1. Détermination des polynômes**

Le dépouillement des plans d'expérience consiste à trouver les 18 coefficients de chaque polynôme décrivant une réponse. Ces réponses sont au nombre de neuf : les sept grandeurs des expériences :

- Composante polaire de l'énergie de surface
- Composante dispersive de l'énergie de surface
- Composante totale de l'énergie de surface
- Pelage immédiat
- Pelage 21 jours
- Pelage 21 jours dont immersion 2 jours dans l'eau distillée
- Taux de carbone

et l'influence du temps et de l'immersion obtenue par la différence des mesures respectives de pelage.

Les valeurs de ces coefficients sont données dans les deux tableaux suivants (tableau 11 et 12). Du fait d'un écart-type important lors de la détermination des énergies de surface, le calcul des coefficients ne donne aucune valeur significative à moins de faire plus de 10% d'erreur. La modélisation des énergies de surface sous la forme de polynôme n'est donc pas possible. Cependant, les valeurs (tableau 10) montrent que lors du traitement la composante dispersive reste constante, et que la composante polaire (et donc l'énergie de surface totale) augmente. Quel que soit l'essai, il apparaît macroscopiquement qu'une couche continue d'organosilane s'est fixé sur l'aluminium.



**Caractérisation du Traitement**

Les facteurs du plan

	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
1 Silane	0,1%	0,5%	2,5%
2 Temps immersion	3 s	30 s	300 s
3 Rinçage	NON		OUI
4 Temps thermo	30 s	90 s	240 s

Equations des fonctions de réponses (exprimées en fonction des facteurs centrés-réduits)

		Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>
1	b0	2,204	2,061	1,380	0,142	-0,682
2	b1	0,531 ***	0,442 ***	-0,223 ***	0,089 ***	-0,666 ***
3	b2	0,058			0,033	
4	b3	-0,541 ***	-0,402 ***	0,194 ***	-0,139 ***	0,595 ***
5	b4	0,441 ***	0,381 ***	0,184 ***	0,060 **	-0,197 ***
6	b11			-0,182	-0,097 *	-0,199 **
7	b22					
8	b44	-0,187 *	-0,184 *			
9	b12			-0,120 *		-0,088 **
10	b13	-0,409 ***	-0,236 ***	0,213 ***	-0,173 ***	0,449 ***
11	b23					
12	b14			-0,174 **		-0,138 ***
13	b24					
14	b34			0,129 **	0,028	0,106 ***
15	b123				0,034	0,117 ***
16	b124					
17	b134	0,106 **		0,152 **	0,092 ***	0,139 ***
18	b234		-0,071			0,059 *

R2%	99,1%	98,5%	96,1%	96,5%	99,7%
Ecart-type	0,130	0,130	0,155	0,068	0,084
Résiduel	10	10	10	10	10
Ecart-type	0,102	0,112	0,140		
Expérimental	3	3	3		

Tableau 9 : Valeurs des coefficients des polynômes du premier plan d'expérience

**Caractérisation du Traitement**

Les facteurs du plan

	Centre	Pas
1 Silane	0,013	0,012
2 Temps immersion	151,5	148,5
3 Rinçage	-1=NON	1=OUI
4 pH	7,5	3,5

Equations des fonctions de réponses (exprimées en fonction des facteurs centrés-réduits)

		Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
1	b0	29,432	20,638	50,073	12,667
2	b1				10,407 ***
3	b2				
4	b3	-1,393 *			-11,144 ***
5	b4				
6	b33				
7	b44				
8	b12				
9	b13				-10,016 ***
10	b23				
11	b14				
12	b24				
13	b34				

R2%	61,8%	37,5%	38,7%	96,8%
R2% ajusté	20,2%	0,0%	0,0%	93,3%
Ecart-type	1,848	6,414	6,356	4,313
Résiduel	11	11	11	11
Ecart-type	2,583	6,577	7,688	0,153
Expérimental	3	3	3	3

Tests unilatéraux sur les coefficients

- \* Significatif au risque 5,0% de se tromper
- \*\* Significatif au risque 1,0% de se tromper
- \*\*\* Significatif au risque 0,1% de se tromper

Seuls les coefficients significatifs à au plus 10% de se tromper sont affichés

Tableau 10 : Valeurs des coefficients des polynômes du second plan d'expérience

Pour les trois réponses mécaniques (pelage) et le taux de carbone, nous constatons que les coefficients significatifs (\*\*\*) sont les mêmes. Il s'agit des coefficients  $b_1$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ , et  $b_{13}^*$ , qui correspondent respectivement aux facteurs suivants : la concentration en organosilane, le rinçage, le temps de thermocollage et l'interaction entre la concentration et le rinçage.

Pour comparer les différents organosilanes entre eux, nous allons choisir des conditions de traitement particulièrement intéressantes au niveau des performances mécaniques et de la résistance à l'eau du complexe et nous faisons l'hypothèse que les polynômes trouvés restent valables pour les silanes autres que le  $\gamma$ -APS.

### III.3.2. Le choix des conditions optimales

Nous nous sommes servi du premier plan d'expérience pour établir deux ensembles de paramètres établissant une bonne adhésion. Les deux conditions sont testées de nouveau sur le  $\gamma$ -APS afin de valider les polynômes trouvés et sur le  $\gamma$ -APS, à pH 4 et 7 afin d'obtenir des informations sur l'influence du pH sur la résistance de l'assemblage puisque l'étude du pH à partir du second plan d'expérience n'a pas apporté de renseignements, puis sur les trois autres organosilanes (le  $\gamma$ -MPS, le  $\gamma$ -GPS, et le  $\gamma$ -APMS)

La détermination des ensembles de paramètres se fait en utilisant le logiciel du plan d'expérience par itération sur les polynômes des réponses mécaniques (premier plan), afin de satisfaire la condition demandée.

Les deux conditions choisies sont :

Condition C1 : un travail de pelage maximum mais sans une influence importante de l'immersion.

Condition C2 : l'absence d'effet suite à l'immersion.

Les deux ensembles de paramètres répondant à ces deux conditions sont :

Condition C1			Condition C2		
Silane	= -1	0,1%	Silane	= -0,128	0,4%
Temps Immersion	= 1	300 s	Temps Immersion	= 1	300 s
Rinçage	= -1	Non	Rinçage	= 1	Oui
Temps Thermocollage	= 1	240 s	Temps Thermocollage	= 1	240 s

Nous avons décidé, vu la faible influence du temps d'immersion entre 30 s et 300 s, de prendre ce temps à 30 s et non à 300 s, car seule cette valeur pourrait être utilisée

\* Remarque : le coefficient  $b_4$  n'est pas significatif pour la réponse : taux de carbone car cette réponse est testée avec le deuxième plan d'expérience dont le quatrième paramètre est le pH et non le temps de thermocollage.

industriellement. Nous pouvons alors calculer les réponses attendues pour ces deux conditions en utilisant les polynômes. Celles-ci sont données dans les tableaux 11 et 12.

Condition 11		Réponses			
Paramètres					
Silane	= -1	Force immédiate	=	138 ± 15	N/m
Temps Immersion	= 0	Force 21 jours	=	135 ± 15	N/m
Rinçage	= -1	Force 21 jours et immersion	=	113 ± 19	N/m
Temps thermocollage	= 1	Influence du Temps	=	3 ± 8	N/m
		Influence de l'Eau	=	-22 ± 10	N/m

Tableau 11 : Paramètres et réponses attendues pour la condition Force maximale

Condition 12		Réponses			
Paramètres					
Silane	= -0,1	Force immédiate	=	131 ± 8	N/m
Temps Immersion	= 0	Force 21 jours	=	125 ± 8	N/m
Rinçage	= 1	Force 21 jours et immersion	=	117 ± 10	N/m
Temps thermocollage	= 1	Influence du Temps	=	6 ± 4	N/m
		Influence de l'Eau	=	-8 ± 5	N/m

Tableau 12 : Paramètres et réponses attendues pour la condition Pas d'effet de l'immersion

### III.3.3. Validation du plan

Pour les réponses mécaniques sans immersion, nous observons un bon accord entre les valeurs prévues par les polynômes et les valeurs trouvées expérimentalement, cela pour chacune des deux conditions (figures 12 et 13). En effet, les moyennes des valeurs expérimentales appartiennent aux intervalles prévus par les polynômes associés aux réponses.

En revanche pour la réponse mécanique après l'immersion, les valeurs expérimentales sont supérieures pour les deux conditions.

Nous pensons que l'influence du rinçage sur l'immersion est à l'origine de ce désaccord. En effet, l'immersion a provoqué sur les éprouvettes non rincées des décollements partiels, voire totaux. Les valeurs pour les essais correspondants du plan d'expérience, sont basées sur des mesures ayant un écart-type très important, contrairement aux essais avec rinçage (l'immersion a peu d'effet sur les éprouvettes rincées).

Le calcul des coefficients du polynôme pour la réponse *Pelage immersion* repose sur des valeurs d'essais ayant des écarts-types importants pour les essais sans rinçage et des écarts-types normaux pour les essais rincés. Le polynôme trouvé ne sera donc pas fiable.

Nous remarquons par ailleurs, que l'écart-type expérimental est souvent plus petit que celui donnée par le plan d'expérience.

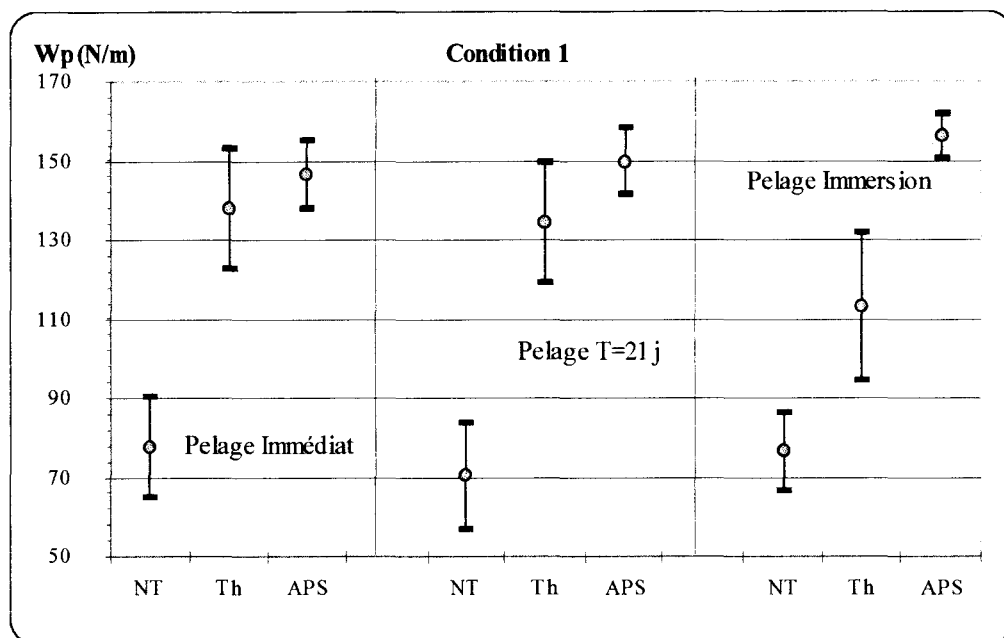


Figure 12 : Validation du plan d'expérience pour la condition Force maximale

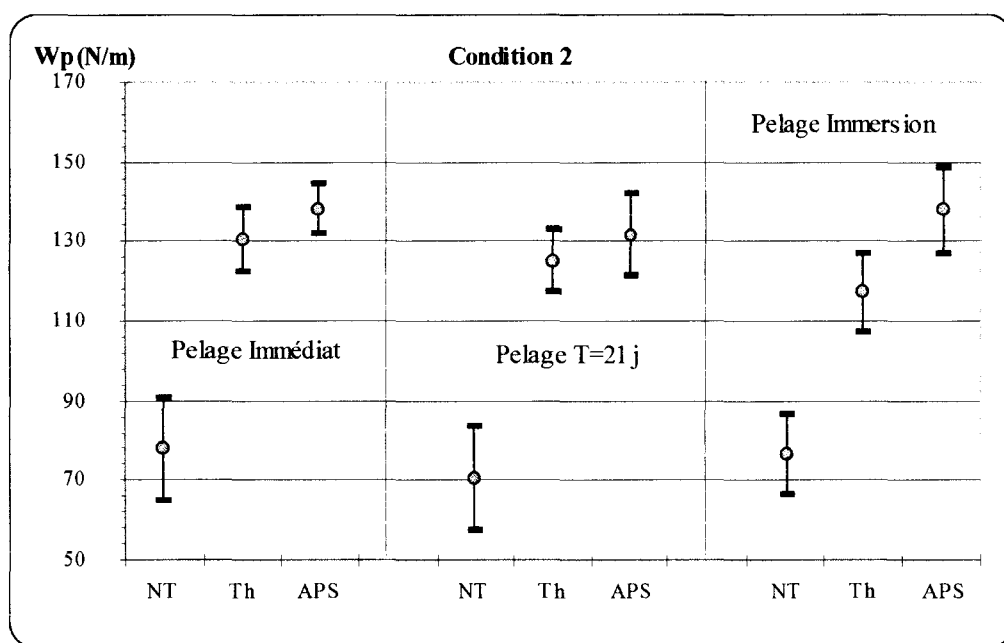


Figure 13 : Validation du plan d'expérience pour la condition Pas d'effet de l'immersion

Ces séries d'expériences confirment les résultats obtenus avec le plan d'expérience. Nous pouvons donc affirmer que les polynômes pour les réponses sans immersion sont valides, et que celui pour l'immersion sous-estime la réponse. Nous sommes donc capables de prédire pour le  $\gamma$ -APS la valeur du travail de pelage après réalisation du complexe et son évolution dans le temps sur le domaine de l'étude.

## IV. MODELISATION DU TRAITEMENT PAR LE $\gamma$ -AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE

Après une discussion sur l'influence des divers paramètres observés et obtenus par l'exploitation des plans d'expériences, nous modéliserons le traitement par le  $\gamma$ -APS en tenant compte de toutes les observations. Puis, nous utiliserons ce modèle pour expliquer l'influence du pH en le confrontant à l'expérience.

### ***IV.1. Influences des paramètres***

#### ***IV.1.1.a. Influence du temps d'immersion***

Si nous traçons les courbes d'isoreponses entre le temps d'immersion et le temps de thermocollage pour la réponse : Pelage immédiat (figure 14), nous pouvons remarquer que ces courbes sont quasiment parallèles à l'axe vertical pour les faibles temps de thermocollage quel que soit le caractère rincé ou non, ce qui traduit l'absence d'effet du temps d'immersion. Ce fait est confirmé par une valeur nulle de tous les coefficients ayant un indice 2. Le greffage de la première couche chimisorbée à la surface est donc une réaction rapide. Comme nous avons vu que la couche de silane était continue, nous en déduisons que le temps d'immersion n'a pas d'influence sur le greffage de la couche chimisorbée. Autrement dit, la couche chimisorbée est quasiment identique que le traitement comprenne un rinçage ou non.

#### ***IV.1.1.b. Influence du temps de thermocollage***

Nous retrouvons l'influence du temps de thermocollage, déjà observé et décrite avec les complexes réalisés avec de l'aluminium non traité, puisque les coefficients  $b_4$  sont positifs, à savoir une augmentation de l'adhésion avec un temps plus long. Nous confirmons ainsi la courbe obtenue lors de l'étude du complexe sans traitement. De plus, nous retrouvons cette augmentation sur les courbes d'isoreponses (figure 14), puisque la valeur de ces courbes augmente selon l'axe du temps de thermocollage. Le gain d'adhésion supplémentaire apporté par le traitement de l'aluminium par le  $\gamma$ -APS n'est donc pas influencé par le temps de thermocollage.

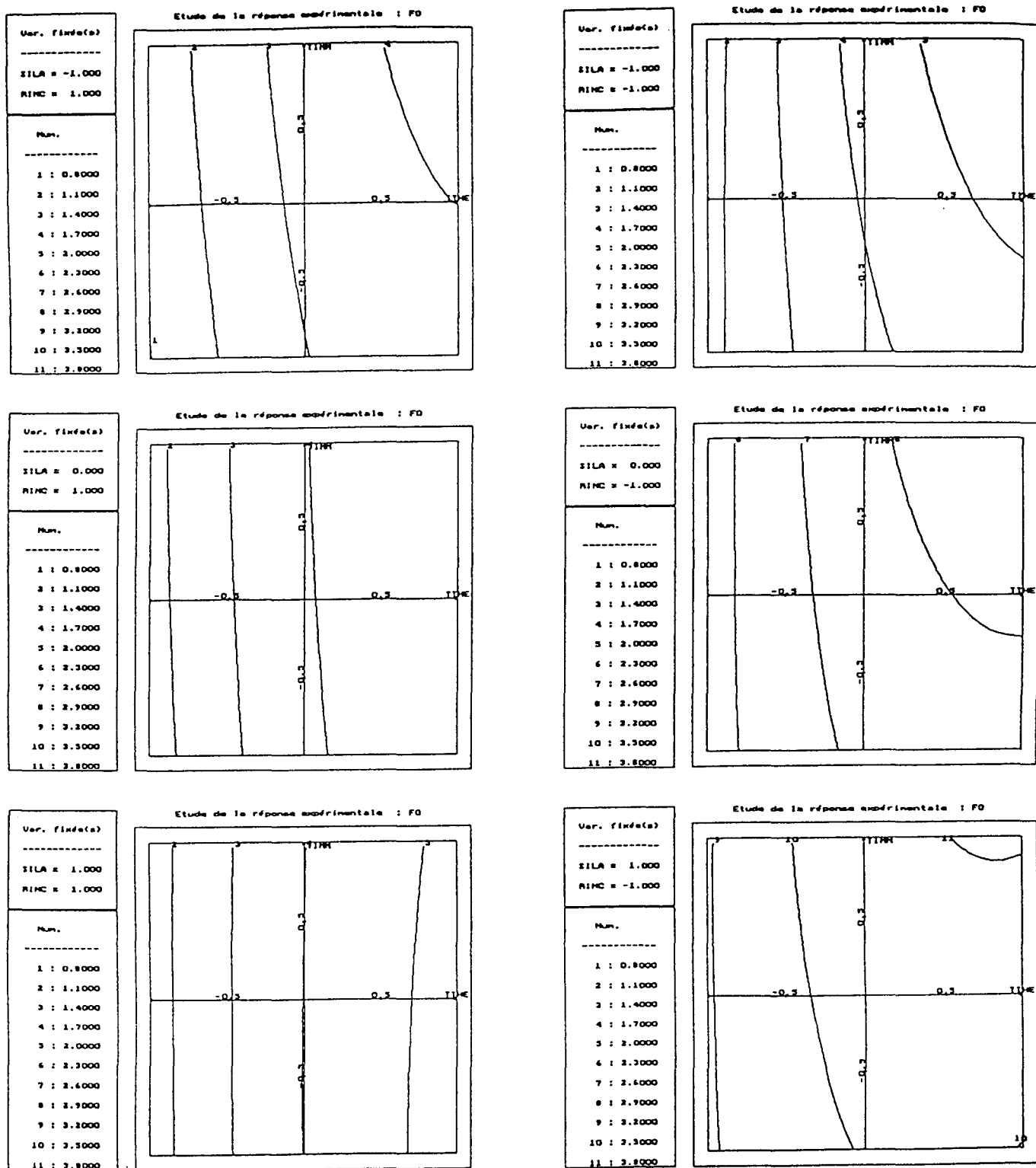


Figure 14 : Courbes d'isoréponses temps d'immersion en fonction du temps de thermocollage pour la réponse Pelage Immédiate

Cependant, lorsque la concentration est élevée et que le traitement se fait sans rinçage, une augmentation est observée avec le temps de thermocollage. L'augmentation notable de la force de pelage (2,7 à 3,4 N) entre les essais ayant le même traitement mais avec un temps de thermocollage de 30 s (8T) et de 240 s (6T) montre une hétérogénéité et met en évidence le comportement variable de la couche de siloxane vis-à-vis de l'opération de thermocollage pour les fortes concentrations.

En effet, cette opération s'effectue à une température légèrement supérieure au maximum du pic de fusion et sous pression. L'épaississement de la couche de silane n'explique pas cette augmentation du travail de pelage entre ces deux essais puisque la surface traitée est la même. L'effet thermique et la pression permettent de densifier le réseau et/ou de favoriser l'interpénétration des chaînes silanes/polymères à l'interface. La comparaison des spectres obtenus pour les échantillons 6T et 8T dont les conditions de mise en œuvre ne diffèrent que par le temps de thermocollage est en accord avec cette interpénétration. Etant donnée la faible variation d'épaisseur de la couche de silane pour les deux échantillons, l'action du thermocollage sur le recuit du réseau siloxane peut être considérée comme faible.

Nous devons plutôt considérer la diffusion des chaînes entre elles et la création d'une interphase entre les deux milieux

#### ***IV.1.1.c. Influence de la concentration***

Si nous traçons les courbes d'isoréponses entre la concentration et le temps de thermocollage pour la réponse : Pelage immédiat (figure 15), nous remarquons que les courbes deviennent horizontales à partir de 1,1% lorsque le traitement se fait avec un rinçage, ce qui indique que la concentration n'a plus d'influence au-delà de 1%. Nous confirmons ainsi notre choix initial fait à partir de la littérature de prendre la concentration à 1% avec le rinçage de la surface traitée.

La plage de concentration pour l'utilisation du  $\gamma$ -APS en tant que primaire d'adhésion s'étend donc jusqu'à 1% en poids. En revanche, le travail de pelage augmente avec la concentration si l'échantillon n'est pas rincé, mais au détriment de la résistance à l'immersion.

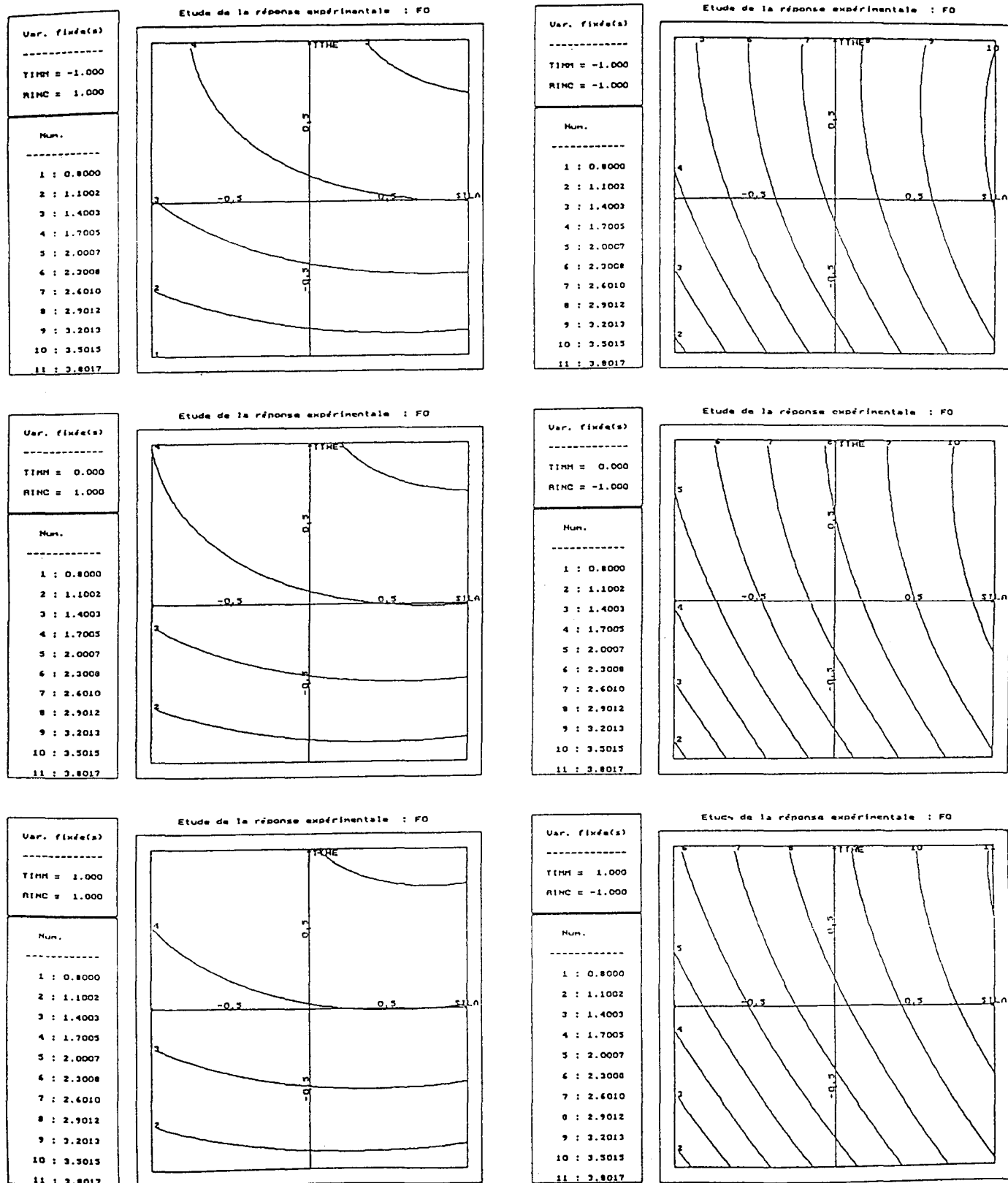


Figure 15: Courbes d'isoréponses temps de thermocollage en fonction de la concentration en silane pour la réponse Pelage Immédiat



#### IV.1.1.d. Interaction rinçage-concentration

Ces deux paramètres ont une influence du même ordre de grandeur mais antagoniste puisque leurs coefficients ont des signes opposés. De plus, ils interagissent ensemble du fait de l'existence d'un coefficient  $b_{13}$ . L'influence conjointe de ces deux facteurs est visualisée sur les courbes Travail de pelage ou Taux de carbone en fonction de la concentration en silane (figures 16-18).

Sur ces figures, nous retrouvons l'influence de la concentration vu auparavant. L'adhésion augmente avec la concentration jusqu'à une valeur comprise entre 0,5% et 1%, puis nous constatons une stabilisation. De plus, nous observons que le rinçage a quasiment aucune influence à faible concentration tandis qu'à forte concentration, le non rinçage augmente fortement l'adhésion si l'éprouvette n'est pas immergée (1,6 à 3 N) et la diminue fortement dans le cas contraire (1,3 à 0,5 N).

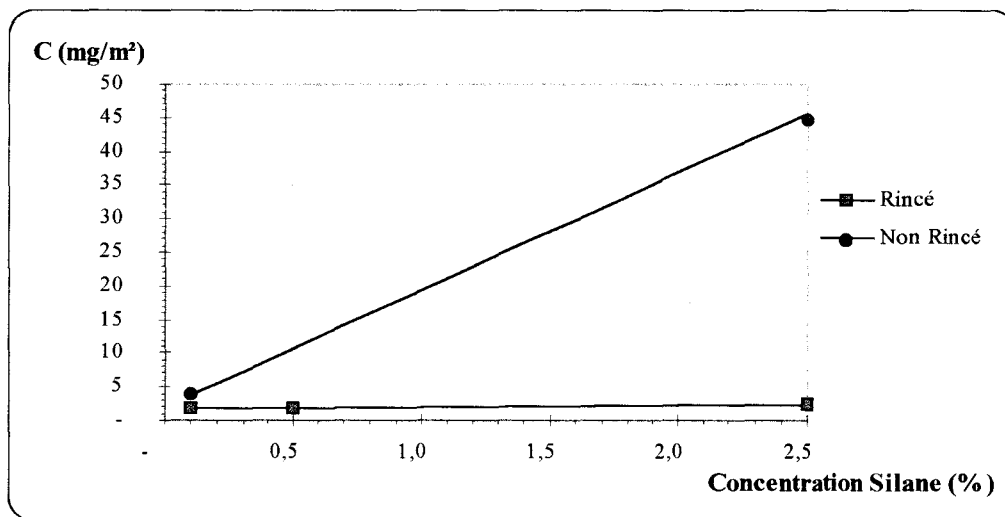


Figure 16 : Influence du rinçage sur le taux de carbone

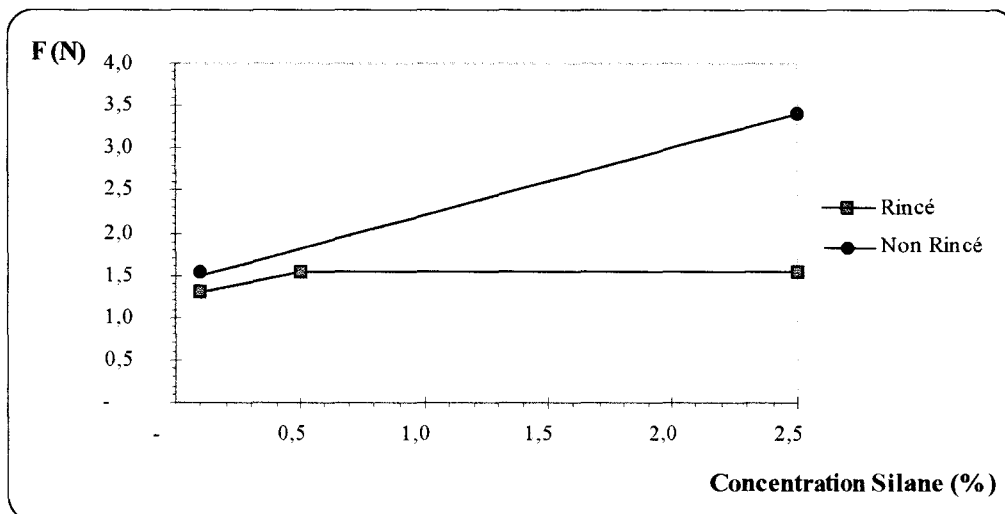


Figure 17 : Influence du rinçage sur la réponse Pelage immédiat

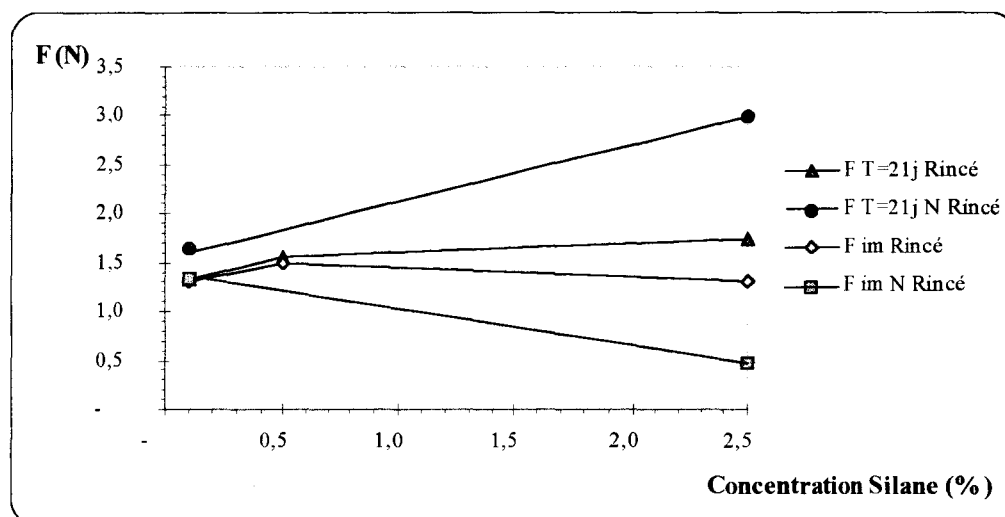


Figure 18 : Influence du rinçage sur la réponse Pelage 21 jours et Pelage immersion

Ceci est confirmé par l'observation en infrarouge, car entre les échantillons 6T, 16T, et 16H, l'influence du rinçage sur la quantité de silane est très importante. La sensibilité à l'hydratation discrimine les phénomènes liés à un accroissement de la couche de silane dont la tenue mécanique chute d'un facteur deux au contact d'une atmosphère humide. L'augmentation de la valeur du travail de pelage avec la quantité de matière accrochée à la surface n'est pas nécessairement générateur d'une bonne adhésion. Le thermocollage représente une autre étape cruciale dans l'assemblage des deux matériaux.

## IV.2. Modélisation du traitement

Une explication peut être proposée à partir d'un modèle d'interphase prenant en compte l'ensemble des observations. Ce modèle explique l'influence du rinçage par l'évacuation des molécules d'organosilane physisorbées sur la couche d'organosilane chimisorbée.

Lors de l'immersion, les molécules d'organosilanes se fixent très rapidement et occupent tous les sites disponibles, puisque la couche est macroscopiquement identique d'après les observations faites avec la caractérisation du traitement par le deuxième plan d'expérience (% de carbone, énergie de surface).

A faible concentration, le réseau siloxane de la couche chimisorbée croît lentement du fait du nombre peu important de molécules en solution. Nous obtenons une couche de faible épaisseur ayant donc en surface peu de fonctions amine pouvant créer des liaisons hydrogène avec le polyéthylène et étant peu propice à l'interpénétration des chaînes de polyéthylène (figure 19a). Les molécules physisorbées aident à densifier le réseau de la première couche après le recuit, la différence entre une surface rincée et une qui ne l'est pas

est donc faible (figure 19b). Nous avons alors dans les deux cas à l'interface une couche chimisorbée de faible épaisseur. De plus, comme la liaison Al-O-Si est très forte, elle n'est pas détruite par l'eau pendant l'immersion. Le travail de pelage est faible mais très résistant à l'immersion, d'où l'observation de résultats identiques pour les essais avec ou sans immersion.

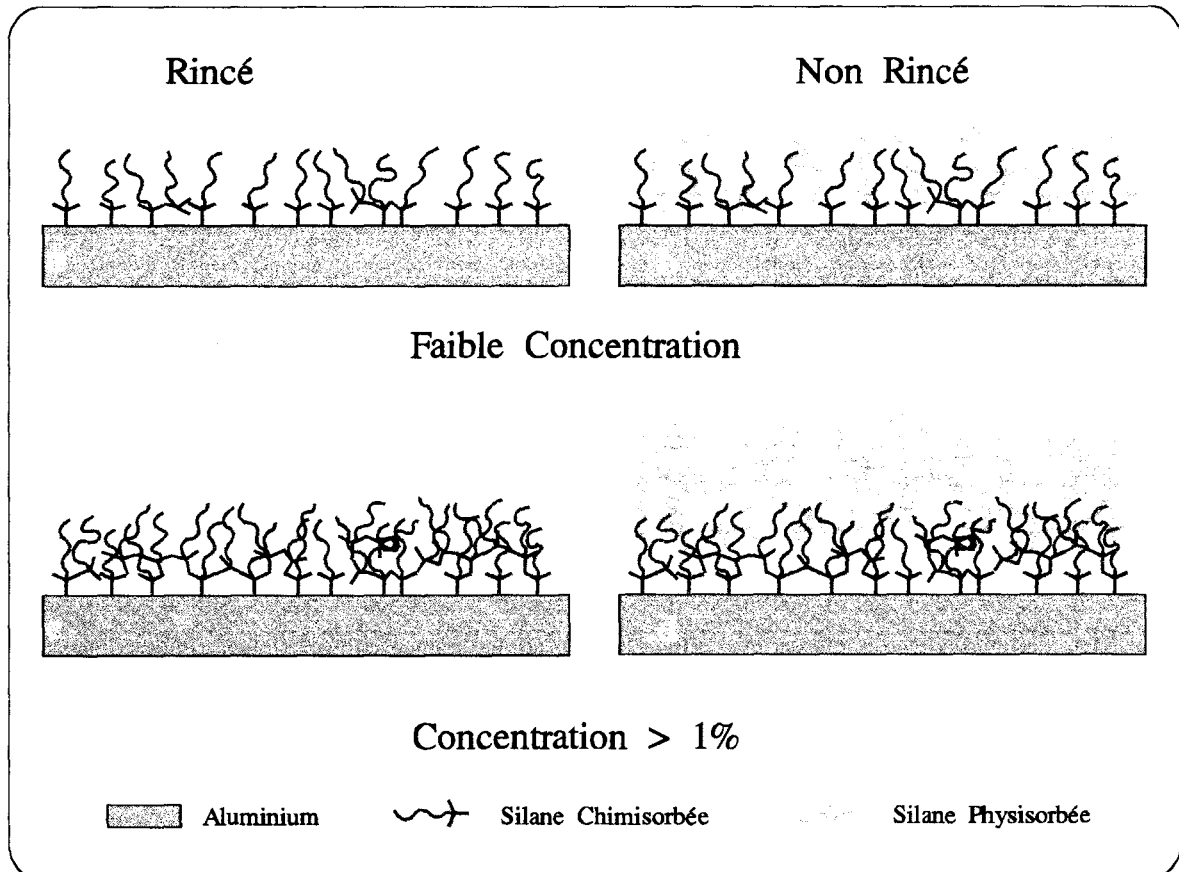


Figure 19 : Modélisation de la couche de aps à faible concentration rincée a) et non rincée b) et pour une concentration supérieure à 1% rincée c) et non rincée d)

Lorsque la concentration augmente pour un même temps d'immersion, le réseau siloxane accrochée à la surface est de plus en plus dense et le nombre de groupement amine en surface de la couche augmente donc. Lorsqu'il est complètement densifié, ce nombre devient constant en surface et les molécules suivantes se physisorbent à la surface en créant une seconde couche moins bien réticulée et faiblement liée à la première. Cependant, cette couche est moins solide mécaniquement et possède une sensibilité à l'action de l'eau, en revanche, le nombre de fonctions amine vis-à-vis de la surface de polyéthylène reste constant.

Si la plaque est rincée, seul le réseau chimisorbé reste (figure 19c), le travail de pelage augmente donc pour se stabiliser une fois que le nombre de groupements amine devient

constant. Comme nous avons un réseau très dense de molécules condensées les unes avec les autres, le traitement est très résistant à l'immersion pour la même raison qu'à faible concentration.

Mais si la plaque n'est pas rincée (figure 19d), nous avons alors un réseau de molécules physisorbées entre le polyéthylène et la couche chimisorbées. La couche d'organosilane est plus épaisse (cf. la quantité de carbone élevée figure 14). La couche de faible cohésion du polyéthylène crée par le traitement corona interpénètre cette couche.

Cependant, cette interpénétration augmente le nombre de sites organiques réactifs. Nous avons donc une interphase dont la cohésion est créée par des liaisons hydrogènes entre les SiOH, les amines et les fonctions oxydées du polyéthylène traité sans de réels pontages entre la surface de l'aluminium et le polyéthylène. Une telle interphase renforce l'adhésion tant que l'interface n'est pas soumise à un solvant polaire.

En effet, comme l'interpénétration est favorisée par les molécules physisorbées puisque le réseau SiOSi qu'elles créent est peu dense, et comme la cohésion de l'interphase est due aux interactions hydrogènes (donc fortes), le travail de pelage sera élevé.

Mais lors de l'immersion, cette interphase épaisse et structurée par des liaisons hydrogènes sensibles à l'eau, permet aux molécules d'eau de casser ces liaisons et de se propager dans la couche. Nous avons alors une diminution du travail de pelage pour les éprouvettes immergées d'autant plus importante que la couche est épaisse (concentration élevée). Et, nous avons une rupture de l'éprouvette dans le réseau siloxane, laissant une grande partie de la couche d'organosilane à la surface de l'aluminium et la partie restante interpénétrée avec le film de polyéthylène comme l'ont montrés les résultats en spectroscopie IRTF.

L'opération de rinçage préalable de l'aluminium avant assemblage du complexe apparaît donc suffisante pour éliminer une partie de l'agent de couplage, ceci au détriment du travail de pelage, mais en faveur d'une diminution de la sensibilité à l'immersion prolongée. Dans le même sens, la plus forte sensibilité à cette immersion des essais présentant un taux de carbone important confirme cette proposition. Nous comprenons alors pourquoi la concentration en silane et l'opération de rinçage sont antagonistes.

L'analyse post rupture de l'interphase aluminium polyéthylène par spectrométrie IRTF sont en accord avec cette modélisation en bicouche hétérogène car elle confirme les modèles d'organisation de la couche de traitement. En effet, les spectres enregistrés par la méthode de prélèvement abrasif sur le film de polyéthylène correspondant aux éprouvettes des essais

de pelage 6, 8 et 16 donne une image de la rupture de l'interface compatible avec la description précédente.

### IV.3. Confrontation entre le modèle et l'influence du pH

Nous allons confronter dans cette partie, notre modèle aux résultats mécaniques obtenus en utilisant les deux conditions sur l'influence du pH sur le traitement par le  $\gamma$ -APS.

#### IV.3.1. Résultats mécaniques

Nous avons suivi la même procédure pour la réalisation des complexes métal-polymère que lors du premier plan d'expérience. Et de même, des complexes avec des plaques non traitées ont été fabriqués chaque jour. Les éprouvettes réalisées dans ces complexes ont été pelées et ont servi de référence lors des tests de pelage pour s'affranchir des variations du traitement corona d'un jour sur l'autre.

Les valeurs de pelage immédiatement après la réalisation du complexe, après 21 jours avec et sans immersion pendant 48 heures dans de l'eau déminéralisée sont données pour les deux conditions choisies (C1 et C2) dans les tableaux 13 à 15.

	Condition 1		Condition 2	
	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	151	10	121	16
Pelage 21 jours	159	1	121	12
Pelage immersion	140	9	114	15
Influence Temps	8		0	
Influence Eau	-19		-7	

Tableau 13 : Résultats pour le  $\gamma$ -APS à pH=4

	Condition 1		Condition 2	
	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	133	8	133	10
Pelage 21 jours	143	3	132	23
Pelage immersion	133	5	125	10
Influence Temps	10		-1	
Influence Eau	-10		-7	

Tableau 14 : Résultats pour le  $\gamma$ -APS à pH=7

	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	147	9	151	15
Pelage 21 jours	157	13	142	7
Pelage immersion	163	9	145	18
Influence Temps	10		-9	
Influence Eau	6		3	

*Tableau 15 : Résultats pour le  $\gamma$ -APS à pH=11*

### IV.3.2. Préviation bibliographique de l'influence du pH

Nous observons une différence de comportement entre la condition C1 et la condition C2, c'est-à-dire un point du domaine rincé et un point du domaine non rincé. Le rinçage semble encore jouer un rôle important.

Nous avons vu dans la littérature, que l'hydrolyse et la condensation sont très favorisées à pH acide et basique car les réactions sont alors catalysées, tandis qu'elles ne le sont pas à pH neutre. Le  $\gamma$ -APS est très soluble et s'hydrolyse complètement en 15 à 30 minutes pour le pH basique. La condensation est catalysée à pH acide et basique, mais le mécanisme en milieu basique correspond à une condensation entre un silanol et un alkoxy silane.

Nous pouvons donc d'après les résultats bibliographiques (C.f. paragraphes I.4), prévoir :

- pour un pH acide, une hydrolyse très rapide, et une faible condensation. Car en solution, il apparaît des espèces zwitterioniques qui stabilisent les structures intermédiaires lors des réactions de condensation. Cette réaction est donc bloquée.
- pour un pH neutre, une hydrolyse et une condensation moins rapide. L'hydrolyse est totale (triols) au bout des deux heures, mais la condensation est faible car la réaction n'est pas catalysée et dispose de moins de temps pendant les deux heures de mise en solution du fait de l'apparition moins rapide des espèces hydrolysées.
- pour le pH basique, l'hydrolyse et la condensation sont catalysées. Le  $\gamma$ -APS est rapidement entièrement hydrolysé ( $\approx$  15 à 30 min) et les espèces peuvent se condenser. La solution contient alors beaucoup de dimères et de trimères.

### IV.3.3. Le traitement rincé

Ces prévisions permettent d'expliquer le comportement pour les essais avec rinçage, c'est-à-dire pour la condition C2 (figure 20). En effet, nous observons une baisse du travail de

pelage en fonction du pH que ce soit immédiatement après la réalisation de l'éprouvette ou 21 jours plus tard avec ou sans immersion.

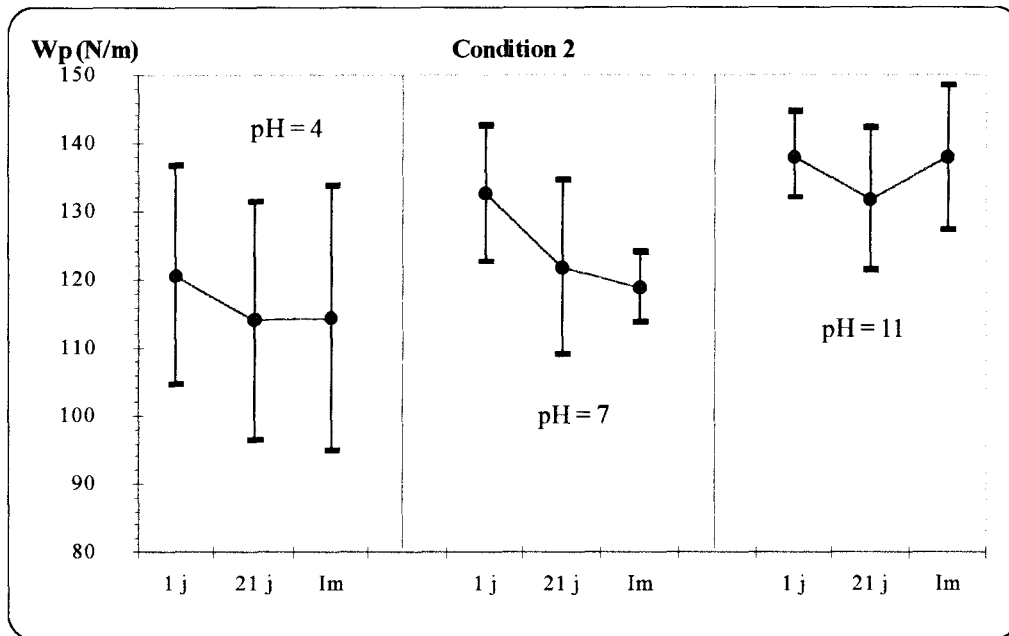


Figure 20 : Influence du pH de la solution de  $\gamma$ -APS pour la condition Pas d'effet de l'immersion

Nous l'expliquons ainsi :

- à pH acide, les silanols sont peu condensés en solution d'où lors de l'immersion, une condensation sous la forme de petites molécules et sur tous les sites possibles de la surface. Le nombre de molécules greffées est important, et le réseau est dense car la condensation entre les silanols est catalysée. Nous avons pratiquement une monocouche. Le travail de pelage est donc faible car l'interpénétration du polyéthylène est faible.
- à pH neutre, les silanols sont faiblement condensés en solution. Lors de l'immersion, chaque molécule qui se condense sur la surface est au moins liée à une autre. Le réseau est plus épais avec un nombre d'amine plus important pour créer des liaisons hydrogènes avec le polyéthylène, d'où une interpénétration possible de la couche de faible poids moléculaire LMOWM du polyéthylène. Le travail de pelage devient plus important ou au pire équivalent à celui obtenu en milieu acide.
- à pH basique, les silanols sont fortement condensés (oligomères), mais de plus, lors de l'immersion, leur condensation avec la surface est catalysée. Nous obtenons alors un réseau épais, et hautement réticulé. Le travail de pelage est donc élevé.

Nous remarquons aussi que ce réseau se densifie au cours du temps. Cette densification qui se traduit par une augmentation du travail de pelage à vingt et un jours est la conséquence d'un réarrangement plus ou moins rapide des molécules par l'agitation

thermique et par des minimisation d'énergie de conformation. Suite à ce réarrangement un SiOH peut se condenser avec celui d'une molécule voisine. Nous n'observons pas ce phénomène à pH neutre mais il a probablement lieu aussi.

#### IV.3.4. Le traitement non rincé

Pour la condition C1, ces comportements sont toujours valides mais le non-rinçage, c'est-à-dire le fait de laisser les molécules physisorbées, modifie les résultats (figure 21). En effet :

- à pH acide, nous avons pratiquement une couche sur laquelle les molécules sont physisorbées. Par la suite, lors du recuit une partie peut se condenser. Le réseau se réticule à l'interface de ces deux couches. En effet, les molécules physisorbées créent des liens avec les molécules chimisorbées. Nous avons alors un réseau dense comme pour un pH basique. Le travail de pelage est donc élevé.

Cela est confirmé par la densification au cours du temps avec la réduction de l'intervalle et l'augmentation de la force moyenne après vingt et un jours. Mais lors de l'immersion, l'eau se propage facilement dans le réseau des molécules physisorbées faiblement densifié et le détruit. Le travail de pelage chute énormément.

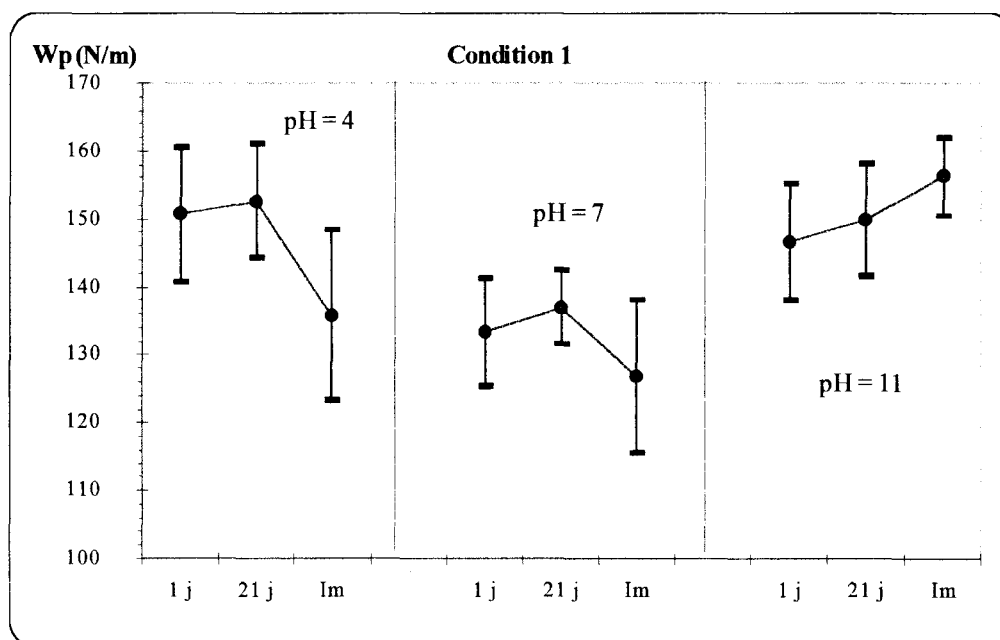


Figure 21 : Influence du pH de la solution de  $\gamma$ -APS pour la condition Force maximale

- à pH neutre, les molécules physisorbées sont des oligomères. Cependant, le milieu ne favorise guère leur condensation avec la couche chimisorbée. Comme précédemment, elles se condensent alors en partie lors du recuit. Nous avons donc un réseau assez dense



d'où une faible force de pelage. Nous remarquons aussi une densification au cours des trois semaines et lors de l'immersion une chute pour les mêmes raisons qu'à pH acide.

- à pH basique, les molécules physisorbées sont des oligomères. Le milieu basique favorise cette fois leur condensation. Le réseau ne se densifie pas mais croît plutôt par l'ajout d'une couche de grosses molécules (Dimère, Trimère) que favorise de plus le recuit. Du fait de l'encombrement stérique des molécules déposées sur la surface, cette couche permet une bonne interpénétration du polyéthylène.

Le travail de pelage est plus élevé pour cette condition que pour le traitement avec rinçage (condition 2) bien que la concentration soit plus faible. L'augmentation légère pendant les trois semaines est à notre avis due à une densification au endroit de la couche où le réseau était le moins dense. Quant à l'immersion, elle a peu d'influence puisque l'eau doit se propager dans une couche hautement réticulée et interpénétrée au niveau de l'interface organosilane/polymère.

#### **IV.4. Conclusion**

L'exploitation de ces plans d'expériences nous a donc permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- La réaction entre le  $\gamma$ -APS et les sites hydroxyles de la surface métallique est très rapide. Même si tous les sites ne seraient pas occupés après un traitement de 3 s, la couche déposée est macroscopiquement identique à celle d'un traitement plus long (cf. composante polaire de l'énergie de surface).
- Le rinçage a une très grande influence sur la formation de l'interphase et sa résistance à l'immersion.
- La concentration de la solution d'organosilanes pour leur utilisation comme primaire d'adhésion, n'a plus d'influence sur l'assemblage et sa résistance au-delà de 1% en poids à condition que le traitement comprenne un rinçage.
- Par ailleurs, nous observons aussi que le traitement de l'aluminium avec le  $\gamma$ -APS améliore l'adhésion même pour un mauvais système. En effet, si nous prenons le système le plus défavorable (0,1%, immersion 3 s, rincé), nous obtenons un travail de pelage immédiat de 53 N/m, 93 N/m et 109 N/m pour respectivement un temps de thermocollage de 30 s, 90 s, 240 s. Ces valeurs sont supérieures d'environ 25% à la valeur correspondante pour une éprouvette sans traitement dans les mêmes conditions, sauf pour le premier temps de thermocollage où la valeur est identique. En revanche,

pour le système favorable (2,5%, immersion 300 s, non rincé) l'augmentation est supérieure d'au moins 180% quel que soit le temps de thermocollage.

- Les résultats obtenus montrent que si le pH basique de la solution a une action sur l'alumine, ce milieu s'avère être celui qui donne la meilleure augmentation d'adhésion.

A partir de ces points, nous proposons un modèle d'interphase qui est la représentation de la couche de  $\gamma$ -APS sur l'aluminium comme étant composée d'une couche chimisorbée se fixant rapidement sur la surface, et sur laquelle est liée principalement par des ponts hydrogène, une couche physisorbée, éliminable par un rinçage, plus ou moins importante en fonction de la concentration initiale de la solution de traitement et interpénétrable par la couche oxydée de faible densité du polyéthylène traitée corona. Ce modèle d'interphase rend parfaitement compte du comportement des aminosilanes vis-à-vis du pH tel qu'il est rapporté dans la littérature.

## V.COMPARAISON DES ORGANOSILANES

En partant de l'hypothèse que les deux conditions déterminées par le plan d'expérience pour le  $\gamma$ -APS restent valables pour les autres organosilanes, nous avons testé ceux-ci afin de les comparer.

### V.1.Résultats mécaniques

Pour comparer les silanes organofonctionnels entre eux, nous avons réalisé des complexes suivant la même procédure et selon les paramètres des conditions C1 et C2.

Les résultats des essais mécaniques pour le  $\gamma$ -APS, le  $\gamma$ -APMS, le  $\gamma$ -GPS et le  $\gamma$ -MPS sont répertoriés dans les tableaux 16 à 19. Nous observons un ordre équivalent à celui observé pour le système aluminium/résine polyester, c'est-à-dire les aminosilanes, le  $\gamma$ -GPS, le  $\gamma$ -MPS.

	Condition 1		Condition 2	
	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	147	9	151	15
Pelage 21 jours	157	13	142	7
Pelage immersion	163	9	145	18
Influence Temps	10		-9	
Influence Eau	6		3	

Tableau 16 : Résultats pour le  $\gamma$ -APS à pH=11

	Condition 1		Condition 2	
	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	129	7	127	15
Pelage 21 jours	139	9	120	10
Pelage immersion	144	10	127	14
Influence Temps	10		-7	
Influence Eau	5		7	

Tableau 17 : Résultats pour le  $\gamma$ -GPS

	Condition 1		Condition 2	
	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	96	16	111	12
Pelage 21 jours	101	15	93	11
Pelage immersion	99	20	104	21
Influence Temps	5		-18	
Influence Eau	-2		11	

*Tableau 18 : Résultats pour le  $\gamma$ -MPS*

	Condition 1		Condition 2	
	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)	$W_p$ (N/m)	Ecart-type (N/m)
Pelage immédiat	178	33	137	7
Pelage 21 jours	189	21	136	5
Pelage immersion	187	15	147	6
Influence Temps	11		-1	
Influence Eau	-2		11	

*Tableau 19 : Résultats pour le  $\gamma$ -APMS*

## V.2. Les aminosilanes

La fonction organique de ces organosilanes est une amine. Le nombre de possibilités de liaison hydrogène avec les fonctions créées par le traitement corona à la surface du polyéthylène est important. Nous nous attendons donc à une force élevée pour les deux aminosilanes avec l'optimum pour le  $\gamma$ -APS puisque les conditions ont été optimisées pour celui-ci par le plan d'expérience. Cependant, nous observons une force de pelage plus élevée avec le  $\gamma$ -APMS pour la condition C1, mais un niveau identique pour la condition C2 (figures 22 et 23). En revanche, le comportement dans le temps et vis-à-vis de l'immersion est le même. Ces deux molécules, une fois hydrolysées, sont identiques.

En effet, la seule différence résulte dans la nature du groupement hydrolysable  $OCH_3$  ( $\gamma$ -APMS) et  $OC_2H_5$  ( $\gamma$ -APS). Cette différence se traduit par une hydrolyse quatre à cinq fois plus rapide pour le  $\gamma$ -APMS.

Pour expliquer cette différence de comportement, nous supposons que lors de l'immersion des plaques, la solution de  $\gamma$ -APMS est composée d'espèces plus condensées (trimère, tétramère) que la solution de  $\gamma$ -APS.

Ce degré d'oligomérisation différent peut provenir :

- soit d'un temps de mise en solution trop court pour être à l'équilibre
- soit d'une possibilité de réaction de condensation plus favorable pour le  $\gamma$ -APMS. En effet, la condensation se produit entre un SiOH et un SiX (X groupement alkoxy). Dès qu'un SiOH est créé, il peut réagir avec un SiX voisin. Mais dans le même temps, l'eau disperse les molécules du fait de son affinité avec les amines. Il existe donc une compétition entre la dispersion des molécules et la réaction de condensation. Or comme pour le  $\gamma$ -APMS, l'hydrolyse est cinq fois plus rapide, la possibilité de condensation est plus favorable pour le  $\gamma$ -APMS que pour le  $\gamma$ -APS avant la dispersion. Par la suite, les aminosilanes sont totalement hydrolysés ; la réaction de condensation devient identiques pour les deux organosilanes (même vitesse de condensation).

L'immersion de trente secondes et le milieu catalysant la réaction permettent une condensation rapide avec la surface et entre les molécules. Les molécules qui s'accrochent à la surface, puis sur la couche chimisorbée sont des oligomères plus longs pour le  $\gamma$ -APMS. Elles occupent plus de place, le réseau est donc moins dense en surface du fait de la gêne stérique.

Si nous rinçons (condition C2), nous obtenons une couche fortement accrochée et réticulée mais plus épaisse (oligomère) pour le  $\gamma$ -APMS. L'interpénétration est donc plus importante d'où un travail de pelage important pour les deux aminosilanes mais plus élevé avec  $\gamma$ -APMS. En revanche, il présente une dispersion plus grande suite à la plus faible densification du réseau.

Au cours du temps, un réarrangement de la couche de  $\gamma$ -APMS se produit qui permet à des groupements SiOH libres entre eux de se condenser, puisque cette réaction peut se produire en l'absence d'eau ou avec l'eau piégée à l'interface. Les deux réseaux deviennent identiques, d'où un même comportement après vingt et un jours et vis-à-vis de l'immersion.

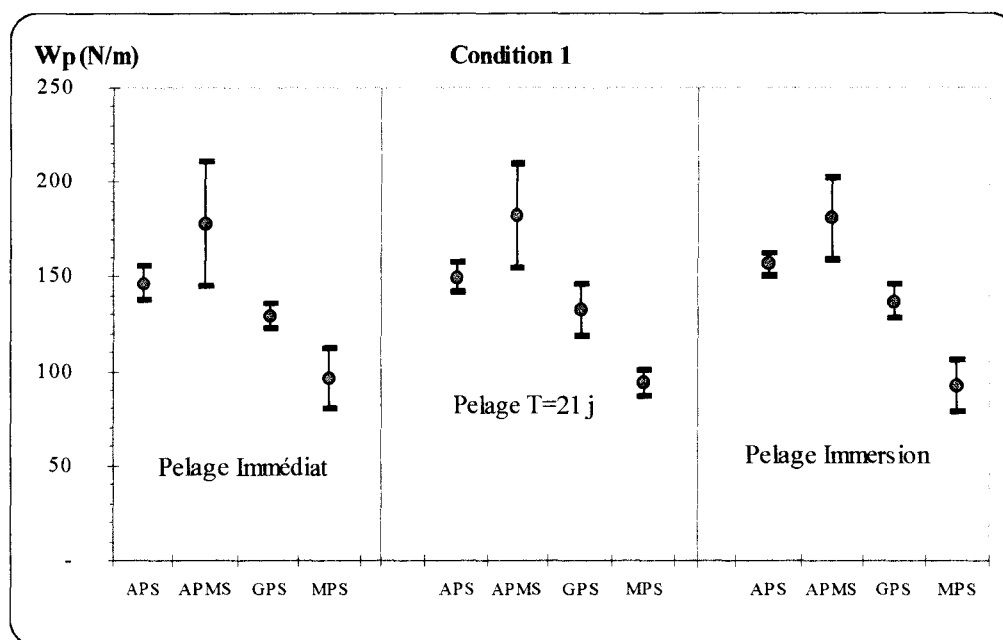


Figure 22 : Comparaison des organosilanes pour la condition Force maximale

Nous observons de plus que l'immersion provoque une augmentation du travail de pelage. Cela est probablement dû à l'eau qui s'infiltré dans la couche et permet, soit une condensation entre les groupements SiOH libres augmentant ainsi le degré de réticulation du réseau aux endroits les moins denses ; soit la création de ponts entre les chaînes par des liaisons hydrogènes rigidifiant ainsi le réseau. Le travail d'adhésion devient donc plus important.

Si nous ne rinçons pas (condition C2), les molécules physisorbées se condensent lors du recuit avec la couche chimisorbée et entre elles. Or, les molécules provenant de la solution du  $\gamma$ -APMS sont des oligomères. Dans ce cas, la couche physisorbée est donc plus épaisse et moins dense du fait de la gêne stérique provoquée par ces longues chaînes, mais elle possède plus de groupement amine.

Le nombre de liaisons avec le polyéthylène est plus important. De plus, le polyéthylène peut interpénétrer le réseau silane plus facilement que celui du  $\gamma$ -APS. Le travail de pelage sera donc plus élevé pour le  $\gamma$ -APMS. Cependant, il présente une dispersion des valeurs (écart-type) plus grande, car l'interpénétration diffère d'une éprouvette à l'autre en fonction de la quantité par nature non homogène des molécules physisorbées à la surface.

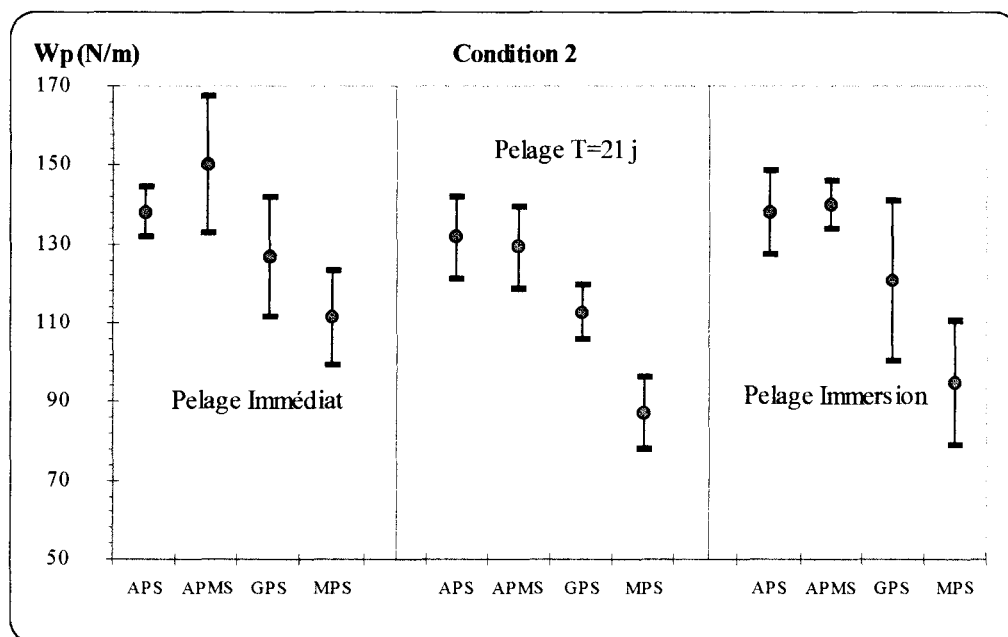


Figure 23 : Comparaison des organosilanes pour la condition Pas d'effet de l'immersion

Le temps et l'immersion provoquent comme pour la condition C2, un réarrangement augmentant le degré de réticulation et une rigidification du réseau par des ponts de molécules d'eau qui se traduisent par une réduction des écarts-types.

Les aminosilanes sont du fait de l'affinité de leur groupement amine, les silanes organofonctionnels les mieux adaptés et ceux qui donnent les meilleurs résultats. Cependant, une différence de comportement est observée entre le  $\gamma$ -APS et le  $\gamma$ -APMS, lorsque le traitement n'inclut pas un rinçage. Nous l'expliquons par un degré d'oligomérisation différent entre les deux solutions.

### V.3. Le $\gamma$ -GPS et le $\gamma$ -MPS

En ce qui concerne la condition C1, le  $\gamma$ -GPS est insensible au vieillissement et à l'immersion, un accroissement de 65 % de la force d'adhésion est obtenu. Le  $\gamma$ -MPS présente le même comportement mais l'accroissement de la force d'adhésion est beaucoup plus faible, de l'ordre de 11 %, ce qui est dans le domaine d'erreur de la mesure (figure 22).

Pour la condition C2, les niveaux de forces observés pour le  $\gamma$ -GPS et le  $\gamma$ -MPS montrent que les forces de pelage sont sensibles au vieillissement après vingt et un jours (figure 23). Ces deux agents de couplage perdent 50 % de la force maximale, atteignant ainsi un niveau de force équivalent pour tous les échantillons rincés. Le niveau de force après vingt et un jours est le même que celui pour les éprouvettes non rincées.

De manière générale, le  $\gamma$ -MPS ne produit pas un accroissement notable de l'adhésion. Il apparaît que la double liaison n'est pas mise en œuvre lors de la réalisation du complexe. D'autre part, le méthacrylate de méthyle possédant une structure ramifiée, la formation d'une couche dense ainsi que l'interpénétration est rendue plus difficile.

Dans ce cas l'agent de couplage se prête mal à établir une liaison chimique avec le traitement de surface du polyéthylène ainsi qu'à former un réseau très dense de siloxanes, où à l'interpénétration des couches quelle que soit l'épaisseur de celle du silane (rincé/non rincé).

Dans le cas du  $\gamma$ -GPS, l'accroissement des forces d'adhésion montre une meilleure affinité entre les liaisons époxy et le polyéthylène puisque le niveau du travail de pelage est plus élevé. De plus, les chaînes du  $\gamma$ -GPS ne sont pas ramifiées par un groupement méthyle comme celles du  $\gamma$ -MPS, elles gênent donc moins l'interpénétration du polyéthylène.

De plus, la fonction époxy se présente à notre avis sous la forme d'un diol qui a été produit pendant la réaction d'hydrolyse des silanes. Cette fonction s'avère moins efficace que la fonction amine du point de vue des liaisons hydrogène, car la molécule peut alors se condenser sur elle-même. L'association intermoléculaire des fonctions hydroxydes provoque alors la formation d'amas sur la surface comme cela a déjà été observé sur le verre.



## VI.CONCLUSION

Cette étude a permis de montrer que l'utilisation des silanes à la surface de l'aluminium, en tant que précurseur d'adhésion, produit un accroissement du travail de pelage mesuré par rapport à une éprouvette non traitée.

L'utilisation de plans d'expériences a permis de rationaliser cette étude. Parmi les multiples paramètres pouvant avoir un effet sur la qualité de l'assemblage, les plans d'expériences ont permis de prendre en compte le maximum de facteurs avec différents niveaux, tout en maintenant un nombre d'essais raisonnable.

Les principaux résultats de cette analyse fournissent les conditions optimales de constitution de l'assemblage pour deux types de réponses :

- La force de pelage maximale (Condition 1)
- La force de pelage maximale et une insensibilité à l'immersion dans l'eau. (Condition 2)

Dans cette dernière hypothèse, et parmi les quatre silanes dont l'application a été testée, ce sont les aminosilanes qui présentent les meilleurs résultats, avec un léger avantage pour le  $\gamma$ -APMS, dont la réactivité de surface est plus favorable en terme cinétique dans ce type d'assemblage.

L'amélioration du travail de pelage par rapport à un complexe non traité est résumée pour les deux conditions optimales dans le tableau suivant :

Silanes	Condition 1	Condition 2
$\gamma$ -APS	+ 105 %	+ 95 %
$\gamma$ -APMS	+ 146 %	+ 86 %
$\gamma$ -GPS	+ 83 %	+ 66 %
$\gamma$ -MPS	+ 32 %	+ 37 %

Enfin, les polynômes obtenus grâce aux plans d'expériences permettent la prédiction des réponses associées à la force de pelage immédiate et à celle vingt et un jours après la réalisation du complexe.

Les valeurs calculées des polynômes respectifs établissent un domaine de variation du travail de pelage de l'ordre de 30 N/m qui est validé par l'expérience, sauf dans le cas de l'immersion.

Outre l'évaluation mécanique des performances de cet assemblage, l'analyse des expériences a permis de dégager de l'ensemble des conditions les paramètres dont l'influence est prépondérante dans la qualité de l'interface.

Les principaux résultats sont :

- Une réaction rapide entre les sites hydroxyles de la surface métallique et les silanols puisque les mesures d'énergie de surface sont identiques aux erreurs expérimentales près, et ceux-ci même si le traitement se réalise avec des temps très courts d'immersion dans la solution de silane.
- Une grande influence de l'opération de rinçage sur la formation de l'interphase et sa résistance à l'immersion ; en effet, le rinçage élimine les molécules de silane physisorbées limitant ainsi l'épaisseur de l'interphase et l'interpénétration des chaînes de polyéthylène au profit d'une bonne résistance à l'immersion car la couche de silane n'est alors composée que de molécules liées chimiquement.
- Une limite au gain d'adhésion apporté par l'augmentation de la concentration ; la résistance mécanique du complexe augmente avec la concentration de la solution d'imprégnation, puis devient constante à partir d'une concentration de 1 % en poids.
- Le temps de thermocollage, le temps de recuit, ainsi que le temps d'hydrolyse sont des facteurs qui contribuent favorablement à l'accroissement de l'adhérence entre l'aluminium et le polyéthylène, néanmoins ils sont limités implicitement par une durée en rapport avec un procédé en ligne.
- L'antagonisme entre l'opération de rinçage et la concentration initiale en silane dans la solution de départ aboutit néanmoins à un ensemble de conditions univoques. Si la prise en compte de l'immersion dans l'eau est à privilégier, les conditions économiquement les meilleures seraient une faible concentration en silane 0,5% et la suppression de l'opération de rinçage.

Enfin à partir des mesures physico-chimiques et mécaniques, une modélisation chimique de l'interphase a pu être proposée pour les différentes conditions de mise en œuvre, qui est en accord avec le comportement du  $\gamma$ -APS en fonction du pH. Concernant celui-ci, la forme basique s'est révélée la plus efficace.

En vue d'accroître encore la résistance mécanique de l'assemblage si nécessaire, l'utilisation de la face non brillante de l'aluminium devrait apporter une contribution mécanique à l'accrochage. Ce type d'adhésion est en principe insensible à l'immersion.

De même, l'utilisation de silane dont la chaîne carbonée serait plus longue, pourrait favoriser l'interpénétration du polyéthylène augmentant la résistance de l'interface PE/organosilane. Une autre perspective intéressante serait une meilleure maîtrise du traitement corona et l'étude de l'influence conjointe du traitement par les silanes organofonctionnels et de la couche de courtes chaînes oxydées créées par le traitement du polyéthylène.

L'étude de l'amélioration de l'adhésion entre le polyéthylène et l'aluminium s'est réalisée en trois temps :

■ le traitement par le  $\gamma$ -APS est testé sur un large domaine en ayant recours à des plans d'expériences, vu le nombre important de variables à suivre.

■ l'exploitation de ces plans d'expériences a permis d'établir des polynômes qui prédisent la valeur du travail de pelage en fonction des paramètres et ont mis en évidence les résultats suivants :

- une très grande influence du rinçage sur la formation de l'interphase
- une réaction entre le  $\gamma$ -APS et les sites hydroxyles de la surface métallique très rapide.
- La concentration de la solution d'organosilanes n'a plus d'influence au-delà de 1% en poids à condition que le traitement comprenne un rinçage.
- Le temps de thermocollage, le temps de recuit, ainsi que le temps d'hydrolyse sont des facteurs qui accroissent l'adhérence entre l'aluminium et le polyéthylène.
- Les résultats obtenus montrent qu'un pH basique de la solution s'avère être celui qui donne la meilleure augmentation d'adhésion.

■ A partir de ces points, nous proposons un modèle d'interphase qui est la représentation de la couche de  $\gamma$ -APS sur l'aluminium comme étant composée d'une couche chimisorbée se fixant rapidement sur la surface, et sur laquelle est liée principalement par des ponts hydrogène, une couche physisorbée, éliminable par un rinçage, plus ou moins important en fonction de la concentration initiale de la solution de traitement et interpénétrable par la couche oxydée de faible densité du polyéthylène traitée corona. Ce modèle d'interphase rend parfaitement compte du comportement des aminosilanes vis-à-vis du pH tel qu'il est rapporté dans la littérature.

## VII. REFERENCES

- [1] B. WUNDERLICH - "*Macromolecular physics, vol. 1 : crystal structure, morphology, defects*"  
Academic Press, New York, chap. IV (1973).
- [2] D.M. BREWIS and D. BRIGGS - "*adhesion to polyethylene and polypropylene*"  
POLYMER, Vol. 22, pp 7-16 (1981).
- [3] C.Y. KIM and D.A.I. GORING - "*Surface Morphology of polyethylene After Treatment in a Corona Discharge*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 15, pp 1357-1364 (1971).
- [4] L.J. GERENSER, J.F. ELMAN, M.G. MASON and J.M. Pochan - "*ESCA studies of corona-discharge-treated polyethylene surfaces by use gas-phase derivation*"  
POLYMER, Vol. 26, pp 1162-1166 (1985).
- [5] K. OLAFSEN, A. STORI and D.A. TELLEFSEN - "*Grafting of Acrylic acid onto Corona-treated polyethylene surfaces*"  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 46, pp 1673-1676 (1992).
- [6] L.J. GERENSER, J.F. ELMAN, M.G. MASON and J.M. Pochan - "*ESCA studies of corona-discharge-treated polyethylene surfaces by use gas-phase derivation*"  
POLYMER, Vol. 26, pp 1162-1166 (1985).
- [7] W. THIEDMAN, F.C. TOLAN, P.J. PEARCE and C.E.M. MORRIS - "*Silane coupling agents as adhesion promoters for aerospace structural film adhesives*"  
Journal of Adhesion, Vol. 22, pp 197-210 (1987).
- [8] P. WALKER - "*Organosilanes as adhesion promoters*"  
in "*Silanes and Other Coupling Agents*" ed. by K.L. MITTAL, Utrecht : V.S.P., pp 21-47 (1992).
- [9] M. STROBEL, C. DUNATOV, J.M. STROBEL, C.S. LYONS, S.J. PERRON and M.C. MORGEN - "*Low molecular weight materials on corona-treated polypropylene*"  
Journal of Adhesion Science Technology, Vol. 3, N° 5, pp 321-335 (1989).
- [10] D. BRIGGS, C.R. KENDALL, A.R. BLYTHE and A.B. WOOTTON - "*Electrical discharge treatment of polypropylene film*"  
POLYMER, Vol. 24, pp 47-52 (1983).
- [11] J. GOUPY dans "*La méthode des plans d'expériences*" ed. DUNOD (1988).
- [12] E. P. PLUEDDEMANN - "*Silane Coupling Agents*"  
Plenum Press, New York and London (1982).
- [13] J.M. CHOVELON, L.EL. AARCH, M. CHARBONNIER and M. ROMAND - "*Silanization of Stainless Steel Surfaces : Influence of Application Parameters*"  
Journal of Adhesion, Vol. 50, pp 43-58 (1995).
- [14] A. CARRE - "*Caractérisation d'un solide de haute énergie superficielle (aluminium) Relations propriétés de surface/adhésion*"  
Thèse de Doctorat d'Etat - Université de Haute Alsace (1980).
- [15] R.A. SPRAGG - "*A rapid sample preparation technique for diffuse reflectance measurements*"  
Applied Spectroscopy, Vol. 38, pp 604 (1984).
- [16] N.B. COLTHUP - "*Introduction to infrared and raman spectroscopy*"  
3rd Ed. Academic Press Inc., pp 339 (1990).



# *CONCLUSION GENERALE*

---





Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation générale des mécanismes d'accrochage entre un métal, l'aluminium et un polymère.

Nous avons pris en considération, deux catégories de polymères suivant leur mode de mise en œuvre et leur aptitude à former soit des enchevêtrements pour les thermoplastiques, soit un réseau réticulé pour les thermodurcissables.

Afin d'accroître les propriétés mécaniques de ces assemblages, les silanes organofonctionnels ont été choisis parmi les agents de couplage pour leur capacité à effectuer un lien entre un composé minéral et un composé organique.

Après avoir fait le point sur les diverses conditions de mise en œuvre de ces molécules, nous proposons un protocole pour chaque type d'assemblage qui optimise le traitement vis à vis de l'aluminium. Entre deux assemblages, les différences observées sont particulièrement sensibles du côté polymère et le sont moins du côté métal.

Les tests mécaniques effectués confirment le comportement commun des organosilanes avec l'aluminium et montrent une bonne amélioration de la résistance mécanique des assemblages. En effet, les silanes organofonctionnels permettent une augmentation d'au moins 550 % de la force nécessaire à rompre l'assemblage en flexion trois points par rapport à un système sans traitement de l'aluminium. La rupture de l'interface entre le silane et le métal n'est jamais observée. L'interface silane/polymère a été plus particulièrement sollicitée et donc étudiée.

Concernant l'accrochage avec le polymère, l'interaction s'avère moins performante, et résulte de la somme de contributions d'adhérence très diverses, entre les différents composants de l'assemblage. Parmi ces contributions, nous avons pu identifier la part des liaisons sensibles ou insensibles à un milieu aqueux.

La part des liaisons insensibles à l'hydratation représente l'adhésion engendrée par les liaisons covalentes, par l'interpénétration des chaînes, et par l'accrochage mécanique. Cependant, nous avons minimisé cet accrochage mécanique par l'utilisation de la surface brillante de l'aluminium. Nous avons observé une interpénétration de la couche de silanes dans le polyéthylène (surtout pour une concentration en silane élevée), et nous pensons qu'une telle interpénétration dans le réseau polyester est probable bien que peu visible.

La part des liaisons sensibles au milieu aqueux est la contribution à l'adhérence des liaisons hydrogènes, et des réactions acide-base. L'aspect quantitatif n'a pu être abordé étant donné l'envergure du problème initial posé.

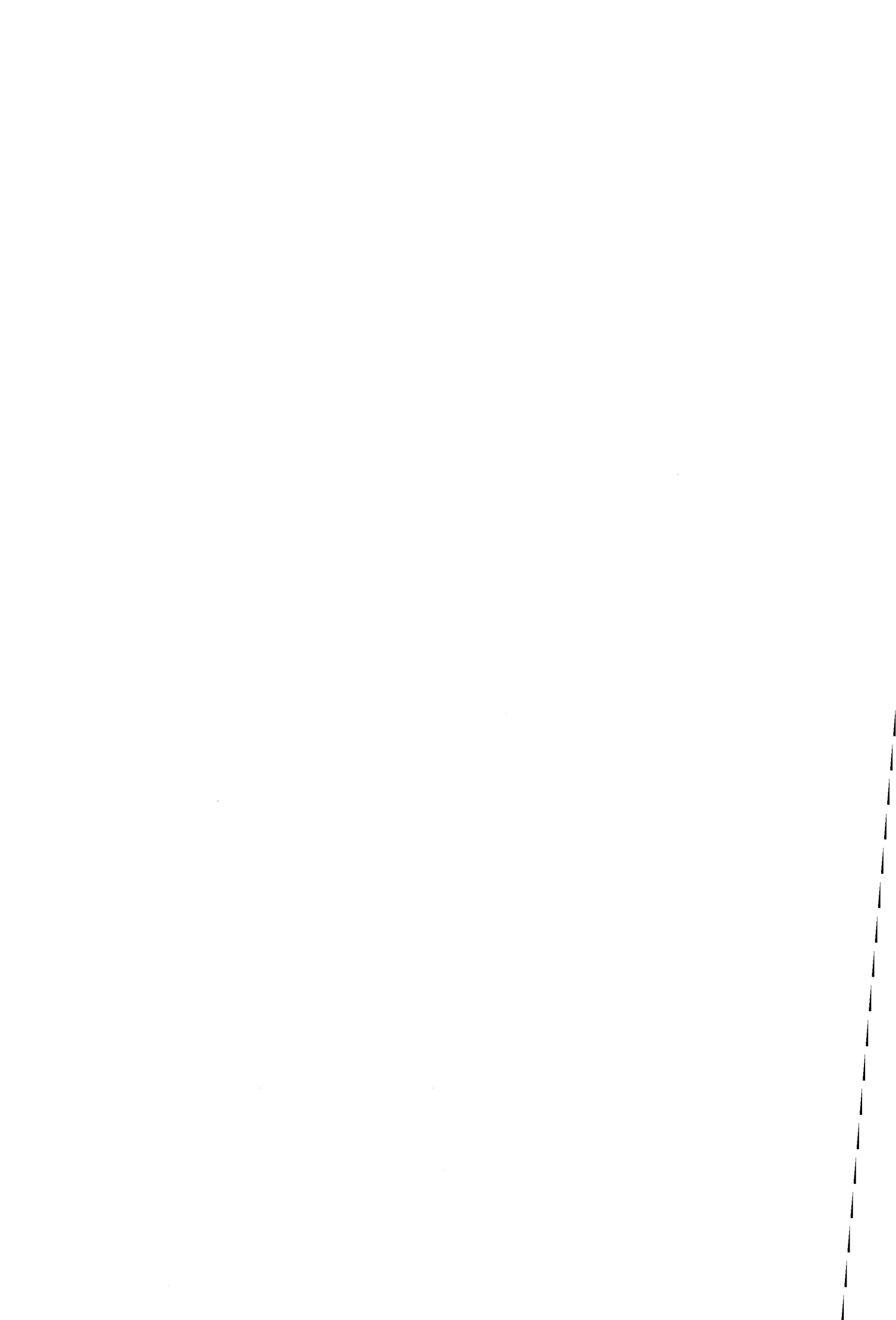
En première analyse, l'observation qualitative de ces diverses contributions a été distinguée et discutée dans les cas du polyéthylène et de la résine polyester insaturée, qui présentent des affinités très différentes envers le silane suivant sa nature (fonction terminale et longueur de la chaîne intermédiaire) et les conditions de mise en œuvre du polymère (ajustement du système catalytique, paramètre de thermocollage).

L'apport de ce travail autorise déjà une optimisation plus fine des performances mécaniques de l'interface silane/polymère dans ces types d'assemblage. Dans les perspectives, une approche plus ponctuelle de chaque traitement devrait permettre de dresser une table plus exhaustive des interactions mises en jeu avec le polymère et d'en donner une analyse semi quantitative. Cette analyse devrait reposer sur l'identification et le dénombrement des sites réactifs. Elle permettra d'affiner l'optimisation des propriétés mécaniques de l'assemblage, et donc de la résistance à la rupture de l'interface silane/polymère.

*ANNEXES :*

---

*Techniques expérimentales*



## I. Analyse Enthalpique Différentielle

L'analyse enthalpique différentielle consiste à mesurer la différence de puissance calorifique à fournir entre un four de référence et un four contenant l'échantillon au cours d'une montée, d'une descente en température ou du temps à température constante.

Cette technique permet ainsi de mesurer la température de fusion ou de cristallisation d'un matériau, ainsi que l'enthalpie de la transition associée. Les essais sont effectués sur un calorimètre PERKIN ELMER DSC 7.

Les échantillons pour la résine polyester pèsent environ 25 mg avec une précision de  $10^{-2}$  mg. Le programme de chauffe est une montée de l'ambiante à 250 °C ce qui permet de mesurer la reprise de réticulation.

Pour le polyéthylène, le programme de chauffe est le suivant :

- une montée de l'ambiante jusqu'à 160 °C à la vitesse de 10° par minutes (premier passage qui fait l'objet d'une mesure)
- un refroidissement jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 20° par minutes
- puis, une nouvelle mesure avec une montée identique (deuxième passage).

Les mesures de la température et de l'enthalpie de fusion se font sur l'enregistrement fait lors de la deuxième montée.

## II. Mesure du taux de carbone

Le test consiste à chauffer un échantillon d'aire connue dans un four sous un flux d'oxygène. Le carbone présent à la surface s'oxyde en dioxyde et monoxyde de carbone, puis le flux de ces deux gaz passent dans un second four à une température de 1000 °C où le monoxyde de carbone en présence de l'excès d'oxygène s'oxyde en dioxyde de carbone. Le flux, composé alors que de dioxyde de carbone est dirigé vers un spectromètre infrarouge qui mesure alors le taux de CO<sub>2</sub>, d'où nous en déduisons la quantité de carbone présente à la surface.

L'appareil est auparavant étalonné par l'utilisation d'une nacelle contenant une 10µl d'une solution organique dont la quantité de carbone est connue.

Les essais sont effectués sur un appareil STRÖLEIN C-MAT 550 en gamme basse.

Les échantillons sont introduits dans le four maintenu à 250 °C. La vitesse de chauffe est alors de 5000° par heure pour la montée de 250° à 600°C suivi d'un maintien à cette température pendant 5 minutes. Les échantillons sont des feuilles de 30 par 100 mm soit une surface totale pour les deux faces de 6000 mm<sup>2</sup>.

## **III.Mouillage**

Pour mesurer les angles de mouillage, deux techniques ont été utilisées : un tensiomètre dynamique pour la surface de l'aluminium et la mesure de la goutte posée pour la surface du polyéthylène.

### ***III.1.Le tensiomètre***

Cette méthode consiste à immerger puis à émerger à vitesse constante l'échantillon, accroché à une balance précise dans un liquide. Nous mesurons après traitement la force exercée sur l'échantillon pendant son cycle.

L'échantillon se présente sous forme d'une feuille de faible épaisseur. La vitesse de montée et de descente est de 100 µm par seconde. Les échantillons sont des feuilles d'épaisseur 30 µm ayant les dimensions 15 par 30 mm, le contour de la plaque lors de l'immersion est donc de 30,06 mm. La profondeur d'immersion est d'au moins 8 mm.

Les essais sont effectués sur un tensiomètre dynamique CAHN DYNAMIC CONTACT ANGLE ANALYSER DCA-322. Deux liquides sont utilisés : de l'eau fraîchement distillée et du diiodométhane que nous écremons avant l'immersion de l'échantillon d'où nous obtenons alors l'angle à l'avancé pour ces deux liquides.

### ***III.2.La méthode de la goutte posée***

Cette méthode consiste à mesurer l'angle d'une goutte posée à la surface de l'échantillon. A l'aide d'une microseringue, nous déposons une goutte à la surface. Les gouttes ont un volume de 1µl. L'image du profil de celle-ci est prise par une caméra et un programme informatique de traitement d'image mesure la hauteur de la goutte (h) et son diamètre (d). L'angle est obtenue par la formule suivante :

$$\theta = 2 \arctan\left(\frac{2 \cdot h}{d}\right)$$

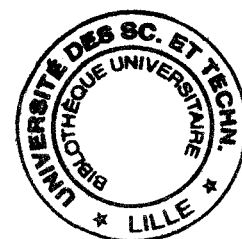
L'eau distillée et le diiodométhane sont utilisés. Huit mesures sur des gouttes différentes servent à obtenir la valeur moyenne pour un angle avec un liquide donné et son écart-type.

### **III.3. La détermination de l'énergie de surface et de ces composantes**

La détermination de l'énergie de surface et de ces composantes dispersives et polaires repose sur la méthode de D.K. OWENS<sup>[1]</sup> et consiste à mesurer les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  pour deux liquides différents (l'eau distillée et le diiodométhane), puis à résoudre le système de deux équations à deux inconnues suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1 \cdot (1 + \cos(\theta_1)) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_1^D \cdot \gamma_S^D} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_1^P \cdot \gamma_S^P} \\ \gamma_2 \cdot (1 + \cos(\theta_2)) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_2^D \cdot \gamma_S^D} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_2^P \cdot \gamma_S^P} \end{array} \right\} \text{ avec la relation : } \gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$$

où  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_1^D, \gamma_2^D, \gamma_1^P, \gamma_2^P$  représentent les énergies de surface des deux liquides 1 et 2 et leurs composantes dispersive et polaire.



<sup>[1]</sup> D.K. OWENS - "Estimation of the surface free energy of polymers"  
Journal of applied polymer science, Vol. 13, pp 1741-1747 (1969).

# *RESUME*

---



## **RESUME**

Dans ce travail, nous cherchons à analyser et à modéliser l'assemblage entre un support aluminium recouvert de sa couche d'oxyde naturelle et un polymère en fonction des caractéristiques de mise en œuvre. En effet, la mise en œuvre de l'assemblage influe sur l'établissement des interactions contribuant à l'adhérence entre ces deux matériaux. Afin d'étudier cette influence, nous utilisons des promoteurs d'adhésion: des trialkoxysilanes. Quatre silanes sont choisis pour leur réactivité vis à vis de la couche d'oxyde du métal et le polymère. L'accrochage avec le métal fait l'objet d'une étude pour maîtriser les propriétés de la couche des silanes. Pour le système aluminium/résine polyester insaturée, les deux tests mécaniques utilisés montrent un comportement différent des organosilanes vis à vis de l'amorçage et de la propagation de la rupture de l'assemblage. La comparaison des organosilanes révèle l'établissement d'une faible quantité de liaisons covalentes, qui cependant peuvent être augmentées. Pour le système aluminium/polyéthylène, l'utilisation d'une méthode statistique permet de prédire les réponses mécaniques de l'assemblage. L'influence de l'hydratation a été étudiée dans les mêmes conditions. La spectrométrie IRTF met en évidence une interpénétration entre les chaînes des silanes et la surface traitée du polyéthylène et permet de localiser la rupture des assemblages. Celle-ci se situe, soit dans la couche de l'organosilane, soit à l'interface silane/polymère. Ce travail révèle les différentes contributions chimiques et physiques à l'adhérence sur lesquelles il sera possible d'intervenir pour en augmenter l'efficacité.

**MOTS-CLES** : Alkoxysilanes - Aluminium - Polyéthylène - Résine polyester insaturée - Adhésion polymer/métal - Interphase - Propriétés mécaniques.

---

## **ABSTRACT**

Organofunctional silane bonded interfaces between oxidized aluminium and polymer films are characterized from both structural and mechanical point of view. Thermoplastic as well as crosslinked polymers are considered in order to evaluate the influence of processing history on the contribution of chemical and physical bonds to the observed adhesive properties. Four organosilanes are chosen for their expected reactivity with metallic and polymer surfaces. Silane treatment of the metal surface has been optimized before considering the multilayer materials. For the aluminium/polyester resin systems, two mechanical tests allow to differentiate the organosilanes regarding initiation and propagation of a crack. In the case of aluminium/polyethylene systems, a statistical method is used to predict the mechanical response of the interface. Water sensitivity of the interphase is also examined. FTIR spectroscopy shows "interdigitation" of the silane chains with surface treated polyethylene and enables to localize the fracture area. This area is never found between the oxidized aluminium and the silane layer. This combined analytical and mechanical approach of metal/polymer interfaces provides some insights into the various contributions to adhesion and points at potential ways to improve it.

**KEYWORDS** : Alkoxysilanes - Aluminium - Polyethylene - Polyester resin - Polymer/métal adhesion - Interphase - mechanical properties.