

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité CHIMIE ET PHYSICOCHIMIE DES POLYMERES

Par

Patrice GLARIS

Ingénierie de surface de matériaux composites pour l'aéronautique.

Chimie et topographie de surface, une aide au démoulage ?

Soutenue publiquement le 18 Juin 2013 devant le jury composé de

Mme M. F. VALLAT	Institut de Science des Matériaux, Mulhouse	Rapporteur
M. Y. GROHENS	Université Bretagne Sud, Lorient	Rapporteur
M. E. PAPON	LCPO-ENSCP, Bordeaux	Examineur
M. P. MICHAUD	Axson, Paris	Invité
M. P. BLOT	Airbus, Nantes	Invité
M. M. DORGET	CTTM, Le Mans	Co-encadrant de thèse
M. J.-F. COULON	ECAM, Rennes	Co-encadrant de thèse
Mme F. PONCIN-EPAILLARD	Université du Maine, Le Mans	Directrice de thèse



Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier l'ensemble des membres de mon encadrement de thèse à savoir Mme Poncin-Epaillard (directrice de thèse) et MM. Dorget et Coulon (co-encadrants de thèse) pour m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien cette étude et pour m'avoir épaulé tout au long de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent également à Mmes Noblat Roxanne (ingénieur d'étude, CTTM), Maillard Hélène (enseignant-chercheur, ECAM) et MM Lator Bruno et Legeay Gilbert (anciens employés CTTM) qui à un moment ou un autre ont pris activement part à ce projet.

J'aimerais tout autant remercier Mlle Poirier Sophie (technicienne, CTTM) et M. Garin Thibaut pour avoir accepté de m'accompagner lors de mes premières analyses MEB. De la même façon, je tiens à remercier MM. Hamon Jonathan et Fernandez Vincent (IMN, Nantes) pour leur accompagnement lors de mes premières analyses XPS.

Je remercie l'ensemble des collaborateurs des différents sites qui m'ont accueilli à savoir l'ECAM, le CTTM et le département PCI de l'IMMM. Ce pour la bonne humeur quotidienne dont ils ont fait preuve et qui a contribué à la réalisation de ces travaux dans un cadre idéal. Plus particulièrement, j'adresse une pensée à l'ensemble des doctorants pour les bons moments partagés et la solidarité dont ils ont fait preuve.

Je remercie également Mme Vallat (Chargée de recherche CNRS, IS2M Mulhouse) et M. Grohens (Professeur, UBS Lorient) d'avoir généreusement accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Merci également à MM. Papon (Professeur, Bordeaux), Blot (Ingénieur, Airbus) et Michaud (Directeur R&D, Axson) d'avoir manifesté leur intérêt pour ces travaux en acceptant de participer à mon Jury de thèse.

Je me dois également de remercier les différents organismes qui ont permis de financer en partie ces travaux, à savoir l'ANRT et OSEO et également Airbus dont la problématique appliquée à mené à cette thèse.

Enfin, en tout dernier lieu, j'adresse une pensée toute particulière à ma compagne Kettie pour son soutien inconditionnel tout au long de cette thèse ainsi qu'à mes parents qui ont grandement contribué à cet aboutissement grâce à leurs encouragements incessants.

Merci à tous

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Adhésion et non-adhésion de résines époxydes	5
Introduction	8
I.1. Rappels sur l'adhésion des polymères	9
I.1.1. L'ancrage mécanique	10
I.1.2. La diffusion/inter-diffusion des chaînes macromoléculaires	12
I.1.2.1. Diffusion dans les polymères	12
I.1.2.2. Approche théorique de la diffusion de molécules	13
<i>I.1.2.2.1. Flux de particules. Equation de Fick</i>	13
<i>I.1.2.2.2. Expression du coefficient de diffusion</i>	14
I.1.3. Les interactions fortes (ou chimiques).....	15
I.1.4. Les interactions faibles (dites secondaires ou de Van der Waals)	15
I.2. Energie de surface et mouillage	17
I.2.1. Définition de l'énergie de surface.....	17
I.2.2. Mesure de l'énergie de surface	19
I.2.3. Effet de la rugosité	21
I.2.3.1. Le modèle de Wenzel (goutte empalée [64])	21
I.2.3.2. Le modèle Cassie-Baxter (goutte fakir [64]).....	22
I.2.3.3. Rugosité et super-hydrophobie : régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter ?	23
I.3. Caractérisation de l'adhérence des polymères	26
I.3.1. Tests de cisaillement, de pelage et de clivage.....	27
I.3.1.1. Le test de cisaillement	27
I.3.1.2. Le test de pelage	28
I.3.1.3. Le test de clivage.....	29
I.3.2. Pull-off test.....	30

I.4.	Les résines époxyde	31
I.4.1.	Généralités	31
I.4.2.	Les agents de réticulation.....	32
I.4.3.	Mécanisme réactionnel des systèmes époxyde/amine	33
I.4.4.	Rhéologie des systèmes époxyde/amine	35
I.5.	Modification de surface des résines époxyde via le cœur	39
I.5.1.	Thermodynamique des mélanges de polymères	39
I.5.2.	Modification par des dérivés siloxane	42
I.5.3.	Modification par des dérivés fluorés.....	44
I.5.3.1.	Propriétés des dérivés fluorés.....	44
I.5.3.2.	Fluoruration de résines époxyde dans la masse	47
	Conclusion.....	48
	Références	49
	Chapitre II. Matériaux et Méthodes.....	61
II.1.	Matériaux utilisés	64
II.1.1.	La résine époxyde et l'agent de réticulation	64
II.1.1.1.	La résine époxyde.....	64
II.1.1.2.	L'agent de réticulation	65
II.1.2.	Les additifs perfluorés.....	67
II.1.3.	Le polytétrafluoroéthylène	69
II.2.	Synthèse et mise en œuvre des matériaux	69
II.2.1.	Préparation des résines époxyde	69
II.2.2.	Préparation des empreintes de polytétrafluoroéthylène	70
II.3.	Techniques de caractérisation	71
II.3.1.	Caractérisation de la réticulation des résines époxyde.....	71
II.3.1.1.	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	71
II.3.1.2.	L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	71

II.3.1.2.1.	<i>Principe de la mesure</i>	72
II.3.1.2.2.	<i>Application à la détermination d'enthalpies de réaction</i>	72
II.3.1.3.	La rhéométrie	73
II.3.1.3.1.	<i>Appareil et conditions expérimentales</i>	73
II.3.2.	Caractérisation des propriétés thermomécaniques des matériaux.....	74
II.3.2.1.	Application de la DSC à l'analyse de la transition de premier ordre du polytétrafluoroéthylène (PTFE)	75
II.3.2.2.	L'analyse mécanique dynamique (DMA)	76
II.3.3.	Caractérisation de la surface des matériaux.....	76
II.3.3.1.	Détermination de l'énergie de surface des matériaux par mesure d'angles de contact	76
II.3.3.1.1.	<i>Mesure des angles de contact par goniométrie</i>	76
II.3.3.1.2.	<i>Principe de la mesure d'un angle de contact par goniométrie</i>	76
II.3.3.1.3.	<i>Détermination de l'énergie de surface de l'échantillon</i>	77
II.3.3.2.	Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des surfaces	78
II.3.3.2.1.	<i>Principe de l'analyse XPS</i>	79
II.3.3.2.2.	<i>XPS angulaire</i>	80
II.3.3.3.	Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)	81
II.3.3.3.1.	<i>Appareillage et conditions expérimentales</i>	81
II.3.3.3.2.	<i>Principe de la microscopie électronique à balayage</i>	81
II.3.4.	Caractérisation de l'interface entre deux matériaux : Le test du plot collé.....	82
II.3.4.1.	Description du montage	82
Chapitre III. Processus réactionnel et cinétique de réticulation d'un mélange résine époxyde/agent de réticulation modifié par un additif perfluoré		85
Introduction		87
III.1.	Etude de la réticulation du mélange binaire DGEBA/MDEA.....	88
III.1.1.	Mise en évidence de la réticulation par spectroscopie FTIR.	88

III.1.2. Etude cinétique de la réticulation du mélange binaire EM par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	90
III.1.3. Evolution des propriétés rhéologiques du mélange binaire DGEBA/MDEA (EM) au cours de sa réticulation	93
III.1.3.1. Dépendance de la viscosité initiale du mélange binaire EM en fonction de la température	93
III.1.3.2. Dépendance du temps de gélification du mélange EM en fonction de la température	94
III.2. Etude de la réticulation d'un mélange comportant un additif perfluoré (F13) : le système ternaire DGEBA/MDEA/F13 (EMF)	97
III.2.1. Etude de la réactivité des systèmes binaires et ternaires par spectroscopie FTIR .	98
III.2.1.1. Etude de la réactivité des systèmes binaires incluant l'acide perfluoroheptanoïque (F13)	99
III.2.1.1.1. Système oxirane/acide carboxylique (mélange DGEBA/F13 (EF))	99
III.2.1.1.2. Système amine/acide carboxylique (mélange MDEA/F13 (MF))	100
III.2.1.2. Influence de l'ordre de mélange sur la réactivité des mélanges ternaires incluant l'acide perfluoroheptanoïque	102
III.2.1.2.1. Mélange F13/DGEBA puis ajout de MDEA (EF+M)	103
III.2.1.2.2. Mélange DGEBA/MDEA puis ajout de F13 (système EM+F)	103
III.2.1.2.3. Mélange MDEA/F13 puis ajout de DGEBA (système MF+E)	105
III.2.2. Action catalytique de l'acide dans le système EM+F	105
III.2.2.1. Mise en évidence par analyse rhéologique du système EM+F	105
III.2.2.2. Mise en évidence par analyse DSC de l'action catalytique du F13 sur la réticulation du système EMF	107
Conclusion	111
Références	112
Chapitre IV. Modification des propriétés de surface d'une résine époxyde par un additif perfluoré. Mise en évidence et compréhension des phénomènes impliqués	115

Introduction	117
IV.1. Etude des propriétés de surface d'une résine époxyde modifiée dans sa masse par un additif perfluoré (EMF17)	118
IV.1.1. Propriétés physicochimiques : l'énergie de surface	118
IV.1.2. Propriétés chimiques de la surface des résines	120
IV.1.2.1. Analyse XPS du système EM	120
IV.1.2.2. Analyse XPS du système EMF17	124
IV.2. Etude de l'influence de la taille de la chaîne perfluorée sur la physicochimie de surface d'une résine EMFx	128
IV.2.1. Etude comparative des propriétés physicochimiques des formulations EMF13, EMF17 et EMF23	128
IV.2.2. Etude comparative des propriétés chimiques des surfaces EMF13, EMF17 et EMF23	130
IV.2.2.1. Etude de l'évolution du taux de fluor en surface des résines époxydes modifiées en fonction de la taille de l'additif.	130
IV.2.2.2. Etude de la structure chimique de surface des résines EMFx	133
IV.3. Etude de la diffusion des additifs perfluorés vers l'interface air/liquide au cours de la réticulation.....	136
IV.3.1. Etude de la diffusion de l'additif en fonction de la température de réticulation..	137
IV.3.2. Influence de la température de réticulation sur la physicochimie de surface des résines EMF.....	139
IV.3.3. Evolution de la composition chimique de la surface en fonction de la température de réticulation	140
Conclusion.....	143
Références	144
Chapitre V. Propriétés adhésives de substrats à base d'une résine époxyde modifiée (EMF).....	147
Introduction	149

V.1. Mouillage d'un substrat réticulé composé d'une résine époxyde fluorée (EMF) par une résine époxyde non modifiée (EM)	150
V.2. Caractérisation par un test mécanique de l'adhérence de résines EMF	154
V.2.1. Elaboration d'un substrat adapté du test du plot collé	154
V.2.1.1. Définition d'une géométrie adaptée à la mesure de l'adhérence d'une résine époxyde par le test du plot collé.....	154
V.2.1.1.1. <i>Cas d'une géométrie plane</i>	154
V.2.1.1.2. <i>Utilisation d'une géométrie non plane : la cavité sphérique</i>	155
V.2.1.2. Elaboration d'un substrat présentant une cavité hémisphérique	157
V.2.1.2.1. <i>Choix du matériau de l'empreinte</i>	157
V.2.1.2.2. <i>Choix des dimensions de la cavité</i>	158
V.2.2. Evaluation des propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat : Mise en évidence de l'influence de la physicochimie de surface du substrat sur les phénomènes d'adhésion entre deux résines époxydes.....	159
V.2.2.1. Propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat dans lequel la pièce est réticulée à une température inférieure à la Tg du substrat.	159
V.2.2.2. Influence de la température de réticulation de la pièce EM sur les phénomènes d'autohésion à l'interface EM/EMF	163
Conclusion.....	164
Références	166
Chapitre VI. Influence d'une rugosité contrôlée sur les propriétés adhésives de substrats EMF.....	167
Introduction	169
VI.1. Elaboration par traitement thermique d'une empreinte en polytétrafluoroéthylène présentant une rugosité contrôlée	170
VI.1.1. Présentation des cycles du traitement thermique	170
VI.1.2. Développement d'une rugosité micrométrique par recuit du polytétrafluoroéthylène : les « perles ».....	171
VI.1.2.1. Etude de la croissance des perles en fonction du temps de recuit.....	171

VI.1.2.2. Détermination de l'origine de la formation de motifs de type « perles » en surface du polytétrafluoroéthylène recuit.	172
VI.1.3. Développement d'une rugosité nanométrique lors du refroidissement d'échantillons PTFE : les dendrites	174
VI.1.3.1. Mise en évidence de la dépendance de la formation des motifs de type « dendrites » vis-à-vis du temps de refroidissement	174
VI.1.3.2. Etude de la croissance des motifs de type « dendrites » en surface du polytétrafluoroéthylène recuit.	176
VI.1.4. Influence des motifs de type « perle » et « dendrites » sur les propriétés de mouillage du PTFE	178
VI.1.4.1. Influence de la taille et de la densité de motifs de type « perle » sur les propriétés de mouillage du PTFE.....	178
VI.1.4.2. Influence de la taille et de la densité de motifs de type « dendrites » sur les propriétés de mouillage du PTFE.....	179
VI.2. Influence d'une rugosité contrôlée d'un substrat sur ses propriétés interfaciales avec une pièce EM réticulée à même ce substrat.	180
VI.2.1. Elaboration de résines époxyde présentant une rugosité micrométrique de type « pores »	180
VI.2.2. Etude du mouillage à la surface de résines texturées à l'échelle micrométrique.	181
VI.2.3. Influence d'une texture micrométrique sur les propriétés d'adhésion d'une résine époxyde fluorée	183
VI.2.3.2. Propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat dans le cas d'un substrat présentant une rugosité contrôlée de type « pore »	184
Conclusion.....	186
Références	187
Conclusion générale	189
Annexes.....	191

Introduction générale

L'industrie aéronautique s'oriente de plus en plus vers l'utilisation de matériaux composites pour la réalisation de la structure de ses avions. Ces matériaux résultent de l'association de renforts (fibres de carbone) et d'une matrice (à base d'une résine époxyde). Ils représentent près de 50% de la masse de la structure de l'A350 d'Airbus contre 10% pour l'A330 [1]. Ce pourcentage a donc augmenté de 40 points en moins de 20 ans. Si l'utilisation de ces matériaux est de mieux en mieux maîtrisée, quelques points sont encore à améliorer [1]. Parmi ceux-ci figurent notamment les procédés de mise en œuvre de ce type de matériaux dont les pièces les plus volumineuses doivent être assemblées par vissage ou co-moulage faute de moules appropriés.

Ainsi, dans le cadre du projet Défi Composite initié par Airbus (2009-2012), différents acteurs industriels et académiques ont recherché des solutions modernes pour la mise en œuvre des pièces de l'industrie aéronautique. L'un des axes de recherche concernait la réalisation de pièces composites de très grand volume. Mais pour ce faire, il était important de repenser le design et la nature des moules. En effet, les moules actuellement utilisés pour la réalisation de pièce composites aéronautiques sont en alliage fer/nickel très apprécié pour son faible coefficient de dilatation, dénommé Invar (diminutif d'invariable). Cependant, cet alliage métallique lourd, pose des problèmes de manutention. D'autre part, le coût important lié aux cycles de chauffage et de refroidissement (forte inertie thermique) ainsi que les longs délais de livraisons incitent les industriels à se tourner vers d'autres matériaux. Dans ce contexte, les matériaux composites époxy/fibres de carbone de faible masse, de faible coût et de facilité de production se présentent comme une alternative intéressante.

Un problème subsiste cependant : des phénomènes d'adhésion risquent d'intervenir entre la résine infusée —qui constitue la future pièce— et le moule lui-même composé d'une résine époxyde. Leur nature proche est susceptible de favoriser des phénomènes de diffusion ou d'interactions moléculaires impliqués dans l'adhésion des polymères. Cette adhésion est néfaste pour les opérations de démoulage, ralentissant ainsi les cadences de production et créant donc un manque à gagner pour l'industriel. Pour y remédier, il existe des agents à base de polysiloxane facilitant le démoulage. Cependant, ceux-ci nécessitent d'être appliqués sur le moule avant chaque cycle de production et sont considérés à ce titre comme non-pérennes. Le

projet Défi Composite s'est donc orienté vers des solutions de démoulage plus pérennes impliquant des moules proposant une surface faiblement adhérente.

Cette thèse est issue de ce contexte. Elle vise à comprendre les phénomènes d'adhésion entre deux résines époxydes pour parvenir à les minimiser via un traitement de surface adapté. Nos efforts se concentrent donc sur le contrôle des propriétés de surface de la résine composant le moule en vue de la non-adhésion. De telles propriétés de surface nécessitent l'utilisation de groupements apolaires dont le caractère faiblement mouillant peut être exacerbé par une rugosité adaptée. Nous avons donc choisi de travailler avec des mélanges modèles composés d'une résine époxyde, d'un agent de réticulation et d'un additif perfluoré dont la fonction terminale permet un greffage permanent à la résine. L'objectif est d'obtenir une surface bénéficiant de propriétés de faible mouillabilité afin de minimiser les interactions à l'origine des phénomènes d'adhésion entre la pièce et le moule.

A travers ces travaux, il sera important de maîtriser, le processus de greffage de l'additif perfluoré à la résine époxyde. Cette opération permet de fluorer durablement la résine grâce à une liaison forte (de type covalent). Toutefois, cette réaction ne doit pas perturber la réticulation de la résine. En effet, les réactions impliquant la fonction terminale de l'additif sont susceptibles de la concurrencer. Une étude des processus réactionnels de réticulation d'un mélange résine époxyde/agent de réticulation/additif perfluoré (EMF) sera donc réalisée dans un premier temps.

Puis, dans une seconde partie, les propriétés chimiques et physicochimiques de surface de mélanges EMF réticulés seront étudiées. Nous évaluerons ainsi l'influence d'un additif perfluoré sur ces propriétés. Nous verrons entre autre qu'il permet une diminution de la mouillabilité de résines époxydes. Par ailleurs, l'influence de la taille de l'additif sur les propriétés de surface sera également investiguée en vue d'une réduction plus efficace de la mouillabilité de résines époxydes. Enfin, le(s) phénomène(s) de transport de l'additif aboutissant à de telles propriétés de surface sera(ont) étudié(s) et nous montrerons qu'il(s) est(sont) liés à l'évolution des propriétés rhéologiques du mélange au cours de sa réticulation.

Dans une troisième partie, nous étudierons les propriétés interfaciales d'un assemblage composé d'une résine époxyde non modifiée (EM) réticulée au contact d'un substrat composé d'une résine EMF. Cette étude visant à simuler le démoulage d'une pièce EM sur un moule EMF, sera réalisée par le biais d'un test du plot collé dont une adaptation a été nécessaire pour ces travaux. Les mesures d'adhérence ainsi que le type de ruptures observées seront mis en

relation avec les propriétés de surface étudiées auparavant. Nous verrons ainsi que la modification de la résine époxyde permet de diminuer l'adhésion pièce/moule.

Enfin, dans une dernière partie, nous étudierons l'influence d'une rugosité contrôlée sur les propriétés physicochimiques de surface de substrats EMF. Le procédé utilisé pour la texturation des surfaces sera présenté et la diminution du mouillage du fait de la rugosité sera mise en évidence. Dans un deuxième temps, les propriétés d'interface d'un assemblage composé d'une résine EM réticulée au contact de ces substrats rugueux seront évaluées et mises en relation avec les propriétés de surface de tels substrats, montrant que la texture appliquée, si elle diminue encore la mouillabilité, peut ne pas favoriser pas la diminution de l'adhésion pièce/moule.

(1) Young, G. Composite materials will continue to define the future of aerospace, in: *JEC composite magazine*, **2012**, 72, 28-30

Chapitre I. Adhésion et non-adhésion de résines époxydes

Sommaire

Introduction	8
I.1. Rappels sur l'adhésion des polymères	9
I.1.1. L'ancrage mécanique	10
I.1.2. La diffusion/inter-diffusion des chaînes macromoléculaires	12
I.1.2.1. Diffusion dans les polymères	12
I.1.2.2. Approche théorique de la diffusion de molécules	13
I.1.2.2.1. Flux de particules. Equation de Fick	13
I.1.2.2.2. Expression du coefficient de diffusion	14
I.1.3. Les interactions fortes (ou chimiques)	15
I.1.4. Les interactions faibles (dites secondaires ou de Van der Waals)	15
I.2. Energie de surface et mouillage	17
I.2.1. Définition de l'énergie de surface	17
I.2.2. Mesure de l'énergie de surface	19
I.2.3. Effet de la rugosité	21
I.2.3.1. Le modèle de Wenzel (goutte empalée [64])	21
I.2.3.2. Le modèle Cassie-Baxter (goutte fakir [64])	22
I.2.3.3. Rugosité et super-hydrophobie : régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter ?	23
I.3. Caractérisation de l'adhérence des polymères	26
I.3.1. Tests de cisaillement, de pelage et de clivage	27
I.3.1.1. Le test de cisaillement	27
I.3.1.2. Le test de pelage	28
I.3.1.3. Le test de clivage	29
I.3.2. Pull-off test	30
I.4. Les résines époxyde	31
I.4.1. Généralités	31
I.4.2. Les agents de réticulation	32
I.4.3. Mécanisme réactionnel des systèmes époxyde/amine	33
I.4.4. Rhéologie des systèmes époxyde/amine	35
I.5. Modification de surface des résines époxyde via le cœur	39
I.5.1. Thermodynamique des mélanges de polymères	39

I.5.2.	Modification par des dérivés siloxane	42
I.5.3.	Modification par des dérivés fluorés.....	44
I.5.3.1.	Propriétés des dérivés fluorés.....	44
I.5.3.2.	Fluoration de résines époxyde dans la masse.....	47
Conclusion.....		48
Références		49

Chapitre I. Etude bibliographique de l'adhésion et de la non-adhésion de résines époxydes

Introduction

A travers cette thèse, notre objectif est de contrôler les propriétés de surface d'une résine époxyde en vue de la non-adhésion. Et pour cela, nous souhaitons modifier la chimie de la résine (modification dans la masse). Cela nécessite en premier lieu de connaître les phénomènes menant à l'adhésion d'une surface polymère et en particulier à l'autohésion entre deux polymères de même nature. Le contrôle de la physicochimie de surface de cette résine aura un rôle primordial et il sera important de maîtriser les principaux paramètres l'influençant (énergie de surface, rugosité). Par ailleurs, afin de modifier efficacement la surface d'une résine époxyde chimiquement modifiée, il est indispensable de disposer de solides connaissances concernant la réticulation des résines époxyde et les phénomènes de diffusion au cours de la réticulation. Enfin, afin d'attester de l'efficacité de tels traitements de surface en vue de la non-adhésion, un test mécanique devra être mis en place. Nous aurons donc besoin de recenser les forces en présence à l'interface et d'identifier différents tests existants pour déterminer lequel sera le plus approprié pour nos travaux.

C'est pourquoi dans cette recherche bibliographique, une première partie, présentera quelques rappels sur l'adhésion des polymères de façon à identifier l'ensemble des phénomènes adhésifs impliquant des polymères. Cette partie aura pour objectif de mieux comprendre les phénomènes menant à l'adhésion entre deux résines époxyde pour mieux les éviter.

Dans une seconde partie, nous aborderons la notion de mouillage d'une surface et en conséquence, la notion d'énergie de surface. Ceux-ci sont les premiers indicateurs de l'aptitude d'un matériau à interagir avec son environnement. Nous verrons en particulier, quels sont les moyens de mesure de l'énergie de surface et quels paramètres peuvent influencer le mouillage d'une surface.

Une troisième partie concernera les différents tests permettant de caractériser l'adhérence d'un assemblage collé. Ces tests majoritairement mécaniques permettent de

mesurer les forces nécessaires à la rupture de tels assemblages et ainsi de comparer le pouvoir adhérent de différentes surfaces.

Nous aborderons dans une quatrième partie les principales informations concernant les résines époxyde. A travers cette partie, les propriétés chimiques et rhéologiques de résines époxyde réticulées par des diamines seront présentées dans le but de se familiariser avec ce polymère thermodurcissable.

Enfin, dans une dernière partie, nous verrons quels moyens existent, pour modifier la surface d'une résine époxyde en vue de la non-adhésion, par la modification de la nature chimique de la résine. Les principaux types de molécules utilisées pour de telles modifications de surface seront présentés et nous tenterons de cibler les molécules les plus intéressantes pour nos travaux.

I.1. Rappels sur l'adhésion des polymères

L'adhésion telle que définie dans *Encyclopedic Dictionary of Polymers* correspond à l'ensemble des forces interfaciales intervenant lorsque deux surfaces sont mises en contact [1]. Ces forces interfaciales peuvent être des forces de valence et/ou résulter d'actions d'ancrage. Il s'agit donc de l'ensemble des interactions physiques ou chimiques qui ont lieu à l'interface de deux phases. L'adhérence quant à elle résulte de l'ensemble des forces ou énergies nécessaires pour dissocier un assemblage collé. Dans ce sens, elle prend en compte non seulement les forces d'adhésion telles que définies précédemment, mais également l'ensemble des dissipations énergétiques au sein des matériaux constituant l'assemblage collé [2].

Les principaux mécanismes de l'adhésion ont fait l'objet de nombreuses études [3-12] tout au long du siècle dernier et il est apparu que l'adhésion résulte systématiquement d'un ensemble de mécanismes. Récemment, Awaja et coll. mettaient en avant 3 principaux mécanismes pour expliquer l'adhésion des polymères : l'ancrage mécanique, la formation de liaisons intermoléculaires et la thermodynamique de l'adhésion [6]. Cependant, ces deux derniers mécanismes composent respectivement les forces d'interactions primaires et secondaires de la théorie d'adsorption décrite par Kinloch dans sa revue de la science de l'adhésion de 1980 [3]. Cette complexité représente toute la difficulté de la science de l'adhésion. Bien que les différents auteurs s'accordent quant à l'existence des différents

mécanismes d'adhésion, il est souvent impossible de les différencier et de les classer avec certitude au sein d'une interface.

I.1.1. L'ancrage mécanique

L'ancrage mécanique est caractéristique de l'adhésion entre deux surfaces. L'adhésion est provoquée par la pénétration d'un adhésif dans les porosités et/ou aspérités d'un substrat. Les surfaces en contact sont fixées l'une à l'autre par le même système que des boutons à pression (Fig.I-1) [6].

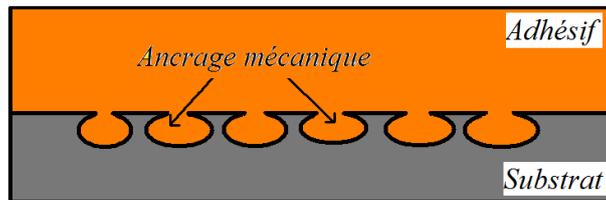


Figure I-1. Schéma de l'ancrage mécanique entre un substrat et un adhésif

La rugosité est donc extrêmement importante pour favoriser l'ancrage mécanique. Ce phénomène a été étudié à de nombreuses reprises [3] et deux théories existent sans pour autant s'opposer. La première considère que l'adhésion est augmentée uniquement du fait de la topographie de surface. Par exemple, suite aux prétraitements de métaux par des techniques de gravure ou d'anodisation, une augmentation de l'adhésion entre polymères et métaux (aluminium ou titane) peut être observée [5]. La rugosité à l'échelle nanométrique ainsi que la porosité inhérentes aux films d'oxydes induits par les prétraitements, permettent alors un ancrage mécanique avec le polymère (Fig I-2). D'autres auteurs évoquent également l'ancrage mécanique pour justifier partiellement l'augmentation de l'adhésion entre des matrices thermoplastiques et des renforts en bois [13], ou encore la longévité de structures collées [14, 15]. L'augmentation de l'adhésion est alors attribuée aux dissipations viscoélastique et plastique [3, 13] des substrats composant un assemblage collé.

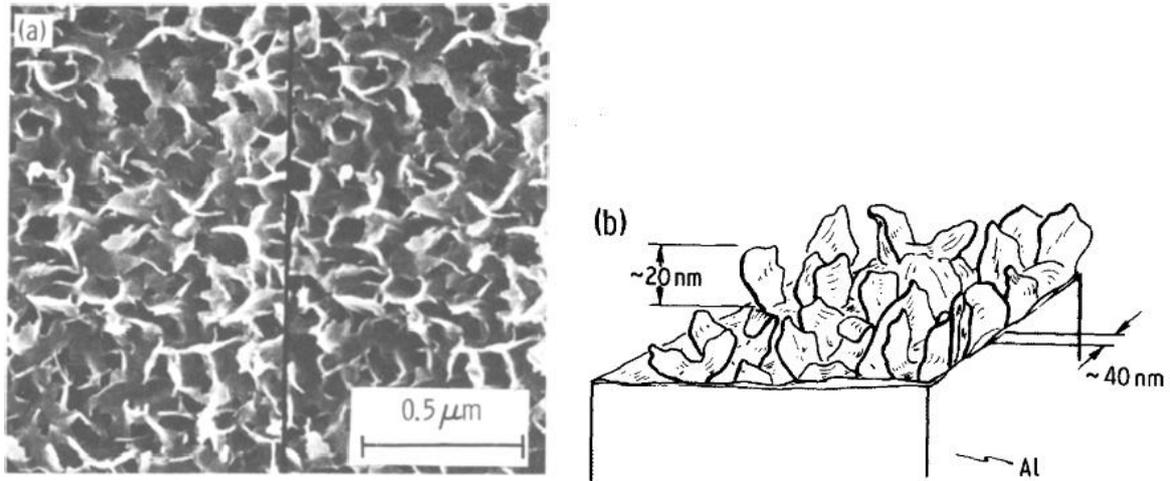


Figure I-2. a) Image MEB et b) représentation schématique de la couche d'oxyde formée à la surface d'une plaque d'aluminium à l'issue d'une exposition à l'humidité. *Image issue de [5].*

La seconde théorie suggère que la présence de rugosité permet de multiplier les sites d'interaction entre l'adhésif et le substrat en augmentant la surface spécifique de contact à l'interface entre les deux corps. Elle fut avancée comme complément d'explication à l'augmentation de l'adhésion fibres/matrice de composites bois/thermoplastiques [13]. Les deux théories ne sont en effet pas contradictoires et sont même associées par une relation reliant l'adhérence d'un joint au produit d'une composante mécanique reflétant l'influence de la topographie et d'une composante surfacique reflétant l'influence des interactions à la surface [3]. Le tableau I-1 répertorie quelques travaux dans lesquels un prétraitement a conduit à l'augmentation des propriétés adhésives d'un substrat du fait d'ancrage mécanique.

Adhésif/ <u>Substrat</u>	Traitement du substrat	Echelle de rugosité	Type de rugosité	Ref
Polyester/ <i>Polyéthylène</i>	Plasma	nm	Trous	[16]
Epoxy/ <i>Métal</i>	Oxydation	nm	Oxydes	[5]
Epoxy/ <i>Métal</i>	Photolithographie	µm	Tranchées	[17]
Elastomère/ <i>Métal</i>	Perforation	mm	Trous	[18]

Tableau I-1. Type de rugosité menant à une augmentation de l'adhérence d'un assemblage collé du fait de l'ancrage mécanique

Ces données montrent que, quels que soient l'échelle ou le type de texture à la surface d'un substrat, la présence d'une rugosité peut provoquer l'augmentation des forces d'adhésion. Ceci est particulièrement justifié lors de l'utilisation d'adhésifs liquides qui épousent parfaitement les formes de la surface. La rugosité accroît de ce fait la surface

spécifique de contact entre l'adhésif et le substrat multipliant ainsi les sites d'interaction. Par ailleurs, les paramètres géométriques de la rugosité tels que la taille d'un motif ou la distance entre deux motifs ont également une influence sur l'adhésion adhésif/substrat. Par exemple, l'influence du rapport entre le diamètre et l'espacement de tranchées sur l'adhésion époxy-métal a été étudiée [17]. Il s'avère que l'adhésion augmente avec l'augmentation du diamètre des tranchées. D'une manière générale, toute augmentation de la surface spécifique de contact adhésif/substrat permet d'augmenter l'adhésion.

I.1.2. La diffusion/inter-diffusion des chaînes macromoléculaires

I.1.2.1. Diffusion dans les polymères

La diffusion moléculaire est le mécanisme phénoménologique qui traduit l'indépendance des déplacements du centre de gravité de la molécule dans son environnement et donc la marche aléatoire des molécules. Si la diffusion de chaînes macromoléculaires peut être à l'origine de phénomènes d'adhésion en raison de l'inter-diffusion des chaînes de deux polymères, elle peut également diminuer l'adhérence d'un matériau lorsque des molécules plus petites (telles que des additifs ou adjuvants) migrent aux interfaces du polymère.

Lorsque deux polymères de nature proche sont mis en contact, des phénomènes de diffusion de chaînes macromoléculaires d'une phase vers l'autre sont alors possibles (Fig.I-3).

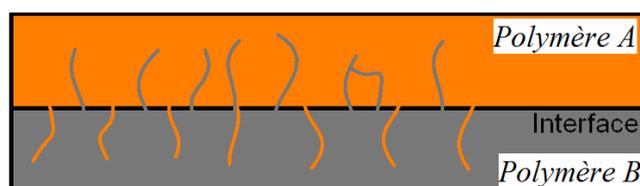


Figure I-3. Schéma de la diffusion de chaînes polymères dans un autre polymère

Ce phénomène est appelé l'inter-diffusion. Le mécanisme fut proposé en 1963 et associé à l'autohésion (adhésion d'un polymère à lui-même par inter-diffusion) [19]. Un modèle cinétique du phénomène fut rapidement proposé [20] avant d'être réinterprété [21] suite à la théorie de De Gennes concernant la reptation des chaînes [22]. Plus tard, de nombreux travaux ont fait état de tels phénomènes à l'interface de différents polymères [23-26]. Ces phénomènes sont très largement favorisés lorsque la température de travail excède la température de transition vitreuse des polymères [6]. La mobilité des chaînes est alors accrue permettant la formation de forces d'adhésion très élevées. Toutefois, il est également possible que des molécules de faible taille telles que l'eau [27, 28], diffusent dans un polymère

provoquant ainsi sa plastification. Ce phénomène a pour effet de diminuer l'adhésion à la surface du polymère. Cet effet fut observé notamment aux l'interface époxy/métal [28] et époxy/béton [29] menant à une diminution significative des forces d'adhésion.

I.1.2.2. Approche théorique de la diffusion de molécules

I.1.2.2.1. Flux de particules. Equation de Fick

En se basant sur la loi de Fourier pour l'écoulement de la chaleur, Fick proposa en 1855 une description phénoménologique du transport de matière. En présence d'un gradient de concentration $\partial c/\partial x$, il est admis qu'un flux de particules J proportionnel au gradient de concentration s'établit dans le sens des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées [30, 31] :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

D est appelé le coefficient de diffusion et est couramment exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ou en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Néanmoins, l'expression (1.1) n'est applicable que dans le cas d'un régime permanent tel que la diffusion d'un gaz à travers une paroi. En régime permanent, le flux de particules ne varie pas dans le temps. Pour étudier le cas d'un régime non-permanent, il est donc nécessaire d'introduire une équation de bilan :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.2)$$

Cette équation symbolise le fait que dans un volume limité par deux plans P et P' d'abscisses x et $x+dx$, la quantité de matière accumulée pendant le temps t (nombre de particules entrantes $(J(x).dt)$ moins le nombre de particules sortantes $(J(x+dx).dt)$) est égale à la variation du nombre de particules dans le volume $1.dx$ $([c(t+dt)-c(t)]dx)$.

La combinaison des équations (1.1) et (1.2), aboutit à l'expression :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.3)$$

L'équation (1.3) est appelée équation de diffusion unidimensionnelle.

I.1.2.2.2. Expression du coefficient de diffusion

L'équation de diffusion unidimensionnelle fait intervenir le coefficient de diffusion D d'une particule dans un milieu. Afin de prévoir l'évolution d'un profil de diffusion $c(x, t)$ avec le temps, D est considéré constant au cours du temps [30, 32]. D'une façon générale, le coefficient de diffusion peut s'exprimer par le rapport entre un terme moteur (l'agitation thermique $k_B.T$) et un terme de frottement. Ce terme de frottement varie en fonction du mécanisme de diffusion.

Pour décrire la diffusion de molécules dans un liquide, le mécanisme de Stokes Einstein est le plus usité. Le terme de frottement tient compte de la viscosité (η_0) du liquide ainsi que de la taille de la molécule diffusante. Il s'écrit :

$$6\pi\eta_0R \tag{1.4}$$

Ce modèle est donc souvent utilisé dans le cas de polymères en solution diluée mais s'applique également dans le cas de systèmes dont la densité est plus élevée. Toutefois, d'autres modèles lui sont préférés pour décrire la diffusion de chaînes moléculaires au milieu d'autres. On peut ainsi citer le modèle de Rouse étendu au comportement d'une chaîne au milieu d'autres. La chaîne est considérée comme un enchainement de billes (N) liées par des ressorts. Dans ce cas, le terme de frottement tient compte du nombre de billes composant une chaîne et du coefficient de friction propre à chaque bille (ζ) :

$$\zeta N \tag{1.5}$$

Enfin, lorsque les chaînes sont suffisamment longues pour s'enchevêtrer le modèle de reptation des chaînes de De Gennes est préféré à celui de Rouse. Pour se mouvoir, une chaîne doit pénétrer dans un tube formé par les chaînes voisines. Sa diffusion est donc conditionnée par la longueur de la chaîne (N), le coefficient de friction (ζ) et son rayon, mais également par la longueur du tube (L). Le terme de frottement est alors défini par l'expression :

$$\frac{3\zeta NL^2}{R^2} \tag{1.6}$$

I.1.3. Les interactions fortes (ou chimiques)

Des interactions fortes peuvent parfois se former à l'interface entre l'adhésif et le substrat. Elles sont de type covalent ou encore ionique. L'appellation « forte » ou « primaire » est issue de leur énergie de liaison très élevée en comparaison de celle des interactions dites faibles de Van der Waals (Tab. I-2).

Type de liaison		Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	Distance d'interaction (Å)
Liaisons interatomiques	Ionique	335-1050	1,5-2,4
	Covalente	63-920	1,5-2,4
Liaisons intermoléculaires	Hydrogène	8-42	2,6-3
	Dispersion (London)	4-42	
	Orientation (Keesom)	4,0-21	2,8-5
	Induction (Debye)	≈2,0	

Tableau I-2. Différents types de liaisons avec leur énergie de liaison et leur distance d'interaction. [22]

La liaison chimique est l'une des plus solides qui peut intervenir dans le cas de l'adhésion de polymères [33]. En présence d'agents de couplage [34] ou encore grâce à des méthodes de greffage [35], l'adhésion entre polymères et métaux est considérablement améliorée. Selon Kinloch, ce type d'interactions ne peut qu'améliorer l'adhésion d'un joint collé en termes de force et de durabilité [3]. Ce type de liaisons est également exploité pour améliorer l'adhésion entre fibres et matrice dans les matériaux composites [7]. Par exemple, la modification de surface des fibres de PVA par du 4,4 diphénylméthane diisocyanate permet l'établissement d'une liaison chimique fibre-résine issue de la réaction entre les groupes isocyanate et les groupes oxirane de la résine [7]. Cette liaison aboutit à une augmentation considérable de l'adhésion entre les fibres et la matrice. En effet, un test de pelage révèle que l'adhérence mesurée pour des échantillons dont les fibres sont traitées est jusqu'à vingt fois supérieure à celle mesurée pour des échantillons non traités.

Néanmoins, il est rare qu'une surface polymère présente naturellement de tels sites réactionnels et nécessite souvent une modification préalable.

I.1.4. Les interactions faibles (dites secondaires ou de Van der Waals)

Les interactions dites faibles sont à la base de tous les types de liaisons. Elles ne doivent leur nom qu'à leur faible énergie de liaison en comparaison des liaisons chimiques (Tab. I-2). Au contraire, elles sont décrites comme les forces les plus communément impliquées dans l'adhésion de deux surfaces [3]. Il existe 4 types de liaisons faibles. Les

forces de Van der Waals composées des forces dispersives de London, d'orientation de Keesom et d'induction de Debye auxquelles on ajoute les liaisons hydrogène. Parmi celles-ci, nous retiendrons tout particulièrement les forces dispersives de London considérées comme présentes dans tout type d'interaction. En effet, ce sont les seules qui peuvent intervenir entre deux molécules non polaires sans dipôle permanent. A tout moment, le nuage électronique de ces molécules fluctue et passe d'une configuration à une autre si rapidement que la somme de toutes ses configurations égale 0. Toutefois, à un instant t , l'une des molécules ayant une configuration de distribution électronique lui conférant un dipôle instantané est susceptible de polariser l'autre et d'y induire un dipôle instantané permettant ainsi une force d'interaction intermoléculaire [22]. Les forces dispersives sont donc par définition les seules pouvant se former entre deux molécules non polarisées alors que tout autre type de liaison nécessite au préalable qu'une molécule au moins soit polarisée.

Bien des travaux ont contribué à montrer l'importance des interactions de Van der Waals. Certains d'entre eux reportent par exemple le calcul des forces attractives -uniquement dues aux forces dispersives de London- entre deux phases planes d'un même solide [36]. La force nécessaire pour séparer ces deux phases d'un nanomètre aboutit à une contrainte de 100MPa. Les valeurs mesurées habituellement pour des assemblages collés, bien plus faibles que celle calculée théoriquement, seraient dues à la présence de vides, de fissures ou d'autres défauts qui induiraient la rupture de l'assemblage pour des forces beaucoup plus faibles que celles calculées théoriquement.

Les interactions secondaires sont très souvent associées à la définition thermodynamique du travail d'adhésion (W_A) requis pour séparer une unité d'aire de deux phases formant une interface [3, 6, 37]. Celui-ci est décrit dans des conditions très précises (absence d'inter-diffusion, de chimisorption [3] et à la surface isotrope d'un solide simple, lisse, homogène et non déformable [6]) par l'expression

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1.7)$$

où γ_S , γ_L et γ_{SL} sont respectivement les tensions de surface du solide, du liquide et de leur interface. De nombreux auteurs ont émis l'hypothèse que les forces mesurées lors de ruptures adhésives peuvent être reliées au travail d'adhésion [38-41]. Une relation entre la mesure d'une force d'adhésion et la tension critique de surface de polymères telle que définie par Zisman (Fig. I-4) est même reportée [42]. Cependant, dans l'expression 1.7, seul γ_L peut être

déterminée par la mesure. C'est pourquoi, une importante recherche a été menée autour de cette relation aboutissant à plusieurs modèles permettant de remonter à l'énergie de surface γ_S d'un solide. Les grandes lignes de ces théories sont reprises dans la section 3.

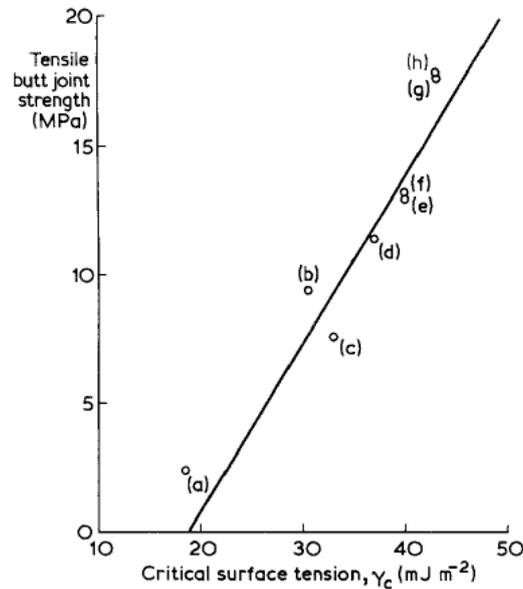


Figure I-4. Relation entre la force d'adhérence mesurée et la tension de surface critique (γ_c) du substrat pour une adhésion entre un adhésif époxy et plusieurs polymères : a) polytétrafluoroéthylène ; b) fluorure de polyvinyle ; c) polystyrène ; d) alcool polyvinylique; e) chlorure de polyvinylidène; f) chlorure de polyvinyle de chlore ; g) polyéthylèneterephtalate; h) 1,4-cyclohexylènediméthylèneterephtalate [3].

I.2. Energie de surface et mouillage

I.2.1. Définition de l'énergie de surface

La densité d'enthalpie libre de la surface, usuellement nommée l'énergie de surface d'un solide (mJ.m^{-2}) constitue l'excès d'énergie associé à la présence d'une surface [43]. Dans ce sens, même si une différence subsiste, elle est souvent assimilée à la tension de surface (mN.m^{-1}) telle que décrite pour les liquides. La tension de surface d'un liquide (γ_L) à son interface avec une phase vapeur résulte du constat que les molécules situées à cette interface ne sont pas rigoureusement dans le même état que les molécules du cœur du liquide (Fig I-5).

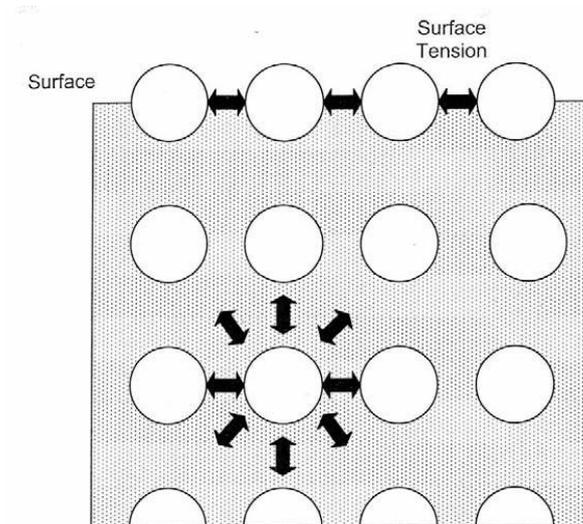


Figure I-5. Schéma représentant le déséquilibre subi par les molécules à la surface d'un liquide et responsable de la tension de surface.

Les molécules à l'interface présentent en effet un excès d'énergie dont l'origine est la force de cohésion entre molécules identiques. La première référence à la « cohésion de surface » d'un solide a été trouvée dans un essai de Thomas Young datant de 1805 [44]. Soit un système dans lequel un solide (S) est partiellement mouillé par un liquide (L) et que tous deux sont en équilibre avec une phase vapeur (V) (Fig. I-6).

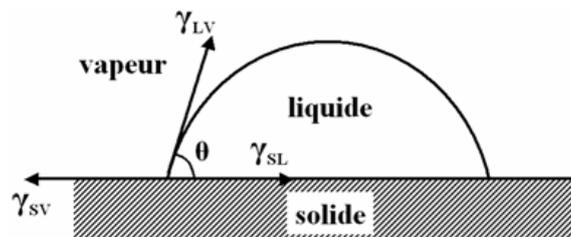


Figure I-6. Equilibre des forces à la jonction des 3 phases (solide, liquide, vapeur) tel que perçu par Thomas Young [44].

L'angle formé par le liquide sur la surface solide est noté θ . De même que la tension de surface du liquide (γ_L) agit le long de l'interface V/L, il existe une de surface analogue s'exerçant à l'interface V/S. C'est la tension de surface du solide : son énergie de surface (γ_S). De même, il existe une tension interfaciale s'exerçant à l'interface L/S et notée γ_{SL} . Dans le but d'équilibrer l'ensemble de ces forces, il est nécessaire d'avoir la tension γ_S égale et opposée à la somme des tensions γ_{SL} et $\gamma_L(\cos\theta)$.

Il en résulte l'équation de Young (Eq. 1.8).

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1.8)$$

I.2.2. Mesure de l'énergie de surface

Contrairement à la tension de surface d'un liquide, l'énergie de surface d'un solide est difficilement mesurable directement. Et donc, dans l'expression 1.8, seul γ_L peut être déterminée par la mesure. Suite à l'établissement d'une équation permettant de prédire les tensions interfaciales entre deux liquides (Eq. 1.9) [45], une adaptation de cette équation pour le cas d'une interface solide liquide fut proposée (Eq. 1.10) [46]. La tension interfaciale entre deux liquides 1 et 2 (γ_{12}) peut être exprimée par

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\varphi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (1.9)$$

où γ_1 et γ_2 sont respectivement les tensions de surface des liquides 1 et 2, et φ un facteur de correction. En considérant que le paramètre 1 est un solide et que le paramètre 2 est un liquide, l'équation 1.9 devient alors

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\varphi(\gamma_S\gamma_L)^{1/2} \quad (1.10)$$

où γ_S et γ_L sont respectivement l'énergie de surface du solide et la tension de surface du liquide. En intégrant l'expression 1.10 à l'expression 1.8, on obtient alors :

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - [\gamma_S + \gamma_L - 2\varphi(\gamma_S\gamma_L)^{1/2}] \quad (1.11)$$

dans laquelle la tension interfaciale γ_{SL} n'apparaît plus. Toutefois, dans l'état, il est toujours impossible de déterminer l'énergie de surface du solide.

En se basant sur l'approche additive de Fowkes [47-50], Owens et Wendt ont proposé un modèle étendu aux interfaces pour lesquelles les interactions intermoléculaires polaires entrent en jeu [51]. En considérant la tension de surface comme la somme d'une composante dispersive (γ^d) (forces de London) et d'une composante polaire (γ^p) regroupant l'ensemble des interactions non dispersives (ex. les liaisons hydrogène),

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1.12)$$

on aboutit à l'équation 1.13:

$$\gamma_L(\cos\theta + 1) = 2(\gamma_S^d\gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p\gamma_L^p)^{1/2} \quad (1.13)$$

où γ_S^d et γ_L^d sont respectivement les composantes dispersives de l'énergie de surface du solide et de la tension de surface du liquide, et γ_S^p et γ_L^p les composantes polaires de l'énergie de surface du solide et de la tension de surface du liquide. Les composantes γ_L^d et γ_L^p de la tension de surface du liquide étant des valeurs connues, il est dès lors possible de remonter à l'énergie de surface du solide en s'appuyant sur les équations 1.13 et 1.12. Le calcul nécessite la mesure de l'angle de contact d'au moins deux liquides différents [49, 52, 53].

Plus récemment, une autre approche du modèle additif de Fowkes fut proposée [41]

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (1.14)$$

Dans cette approche, le premier terme γ^{LW} (Lifshitz-Van der Waals) englobe l'ensemble des forces de Van der Waals (London, Debye, Keesom) et non uniquement les dispersives de London. D'autre part, le terme γ^{AB} est défini par la relation

$$\gamma^{AB} = 2(\gamma^+\gamma^-)^{1/2} \quad (1.15)$$

où γ^+ et γ^- sont respectivement les paramètres accepteur et donneur d'électrons. Il en résulte une autre expression permettant d'accéder à l'énergie de surface d'un solide

$$\gamma_L(\cos\theta + 1) = 2(\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+\gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^-\gamma_L^+)^{1/2} \quad (1.16)$$

Pour parvenir à l'énergie de surface d'un solide à partir de 1.16, 1.15 et 1.14, au minimum 3 liquides différents sont requis [49, 52].

Nombreux sont les travaux dans lesquels les approches d'Owens-Wendt ou de Good-Van Oss sont utilisées pour la détermination de l'énergie de surface de matériaux. Ils constituent en effet une très bonne approximation de l'énergie de surface réelle des matériaux [49]. Toutefois, ces modèles sont parfois contestés [47, 54]. Il leur est en effet reproché d'être basés sur des hypothèses trop simplistes assimilant les composantes de la tension de surface aux composantes des enthalpies interfaciales [54]; ou encore de négliger l'énergie libre nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la surface du solide et la vapeur du liquide [47].

D'autre part, ces modèles reposent sur la condition initiale que la surface solide est parfaitement plane et lisse. Compte tenu que la surface d'un matériau n'est que très rarement plane, il est logique de se demander quelle est l'influence de la rugosité sur le mouillage d'une surface.

I.2.3. Effet de la rugosité

Une grande majorité de matériaux ont une surface rugueuse. Le plus souvent cette rugosité s'observe à l'échelle du micron du fait principalement des procédés de fabrication et de mise en œuvre. De nombreux travaux [55-61] traitent de l'influence de la rugosité d'un matériau sur ses propriétés de mouillage, et aujourd'hui, il est admis que la rugosité exacerbe le caractère mouillant d'un matériau initialement mouillant [55] et le caractère non mouillant d'un matériau initialement peu mouillant [56, 57]. La rugosité est également le seul moyen d'accéder à des surfaces super-hydrophobes et super-hydrophiles [55-58] Les phénomènes de non-adhésion sont alors décrits par deux modèles apparus au début du siècle précédent : les modèles de Wenzel [62] et de Cassie-Baxter [63].

I.2.3.1. Le modèle de Wenzel (goutte empalée [64])

La rugosité d'une surface induit un angle de contact apparent souvent différent de celui issu de la relation 1.8. C'est pourquoi Wenzel utilisa le facteur de rugosité, r , pour caractériser le rapport entre l'aire réelle et l'aire apparente de la surface d'un solide [62]. L'hypothèse de Wenzel est schématisée dans la figure I-7 : lorsqu'un liquide est déposé sur un solide sec, on considère qu'il suit toutes les variations topologiques du matériau de façon à ce que chaque partie de l'interface solide/vapeur soit remplacée par une interface solide/liquide [58].

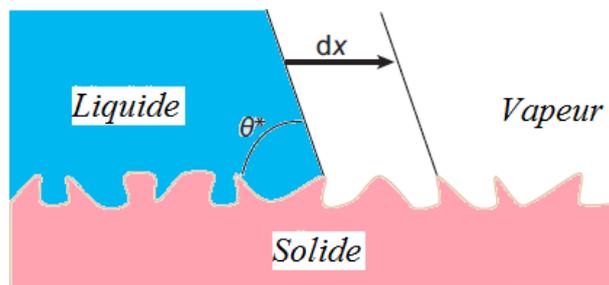


Figure I-7. Schéma de la théorie de Wenzel. Le liquide suit l'ensemble des aspérités de la surface formant à son contact un angle apparent θ^* .

La variation d'énergie de surface dS résultant du déplacement dx de la ligne de contact liquide/solide peut s'écrire

$$dS = r(\gamma_{SL} - \gamma_S)dx + \gamma_L dx \cdot \cos\theta^* \quad (1.17)$$

Cette expression signifie que le facteur de rugosité affecte l'énergie de surface du solide et également sa tension interfaciale avec le liquide. Elle prend également en compte le changement d'aire de l'interface vapeur/solide induite par le mouillage du liquide (second terme). L'angle apparent θ^* est lié à l'angle θ de l'équation 1.2 par l'équation de Wenzel

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \quad (1.18)$$

Dans le cas d'un solide plat ($r=1$), il est alors possible de retrouver la relation 1.8 à partir de 1.17. L'équation de Wenzel (1.17) prédit donc que la rugosité amplifie le caractère mouillant de la surface. En effet, dans le cas d'une surface hydrophile ($\theta < 90^\circ$), l'angle apparent est plus petit que l'angle chimique ($\theta^* < \theta$) alors que dans le cas d'une surface hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), l'angle apparent est plus grand que l'angle chimique ($\theta^* > \theta$).

I.2.3.2. Le modèle Cassie-Baxter (goutte fakir [64])

Pour tenter d'affiner le modèle de Wenzel, Cassie et Baxter proposèrent un modèle prenant en compte les parties sèches de la surface [63]. Ils définirent alors le facteur, f , correspondant à la fraction de la surface mouillée par le liquide ($1-f$, correspondant à la surface sèche) et émirent l'hypothèse schématisée en figure I-8. Dans le cas où un solide et un liquide n'ont que peu d'affinités, il est peu probable que le liquide suive toutes les aspérités du solide tel que décrit par Wenzel. Cassie considère donc que le liquide reposera plutôt sur les sommets de ces aspérités, en laissant de l'air sous lui.

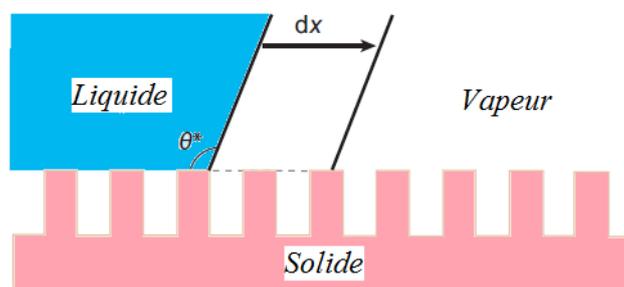


Figure I-8. Schéma de la théorie de Cassie-Baxter. Le liquide ne suit pas les aspérités et crée des interfaces liquide/vapeur sous la goutte.

En acceptant cette hypothèse, l'angle apparent est relié à l'angle chimique par la relation

$$\cos\theta^* = f\cos\theta - (1 - f) \quad (1.19)$$

L'angle apparent θ^* résulte ici de la moyenne entre la surface en contact avec le liquide (f) et dont l'angle est θ , et la surface sèche (1-f) dont l'angle est 180° en raison de l'absence de mouillage dans ces zones [64]. La surface perçue par un liquide est donc une surface composite matériau/air.

I.2.3.3. Rugosité et super-hydrophobie : régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter ?

La super-hydrophobie concerne des solides sur lesquels des gouttes d'eau forment un angle de contact supérieur ou égal à 150° avec la surface. Cet état ne peut être atteint que lorsqu'une rugosité adaptée est associée à une surface initialement hydrophobe. De nombreux travaux ont abouti à l'élaboration de surfaces super-hydrophobes et témoignent de l'importance de la rugosité [60, 65-72]. Les techniques d'élaboration sont diverses et variées allant de la lithographie [65, 66] aux mélanges de polymères [67, 68] aboutissant à des rugosités plus ou moins structurées. Ces matériaux utilisés sont souvent fluorés [69, 70] ou siliconés [71, 72] en raison du caractère hydrophobe, apolaire de ce type de surfaces. Fresnais et Poncin-Epaillard ont mené de nombreux travaux rapportant l'amplification du caractère hydrophobe d'une surface grâce à la rugosité [73-77]. En outre, ils ont montré qu'en associant le caractère hydrophobe de groupements CF_3 , greffés par plasma, à la rugosité induite par le traitement, il est possible d'obtenir des surfaces de polyéthylène super-hydrophobes. Les angles de contact de l'eau, mesurés sur de telles surfaces immédiatement après dépôt, excédaient 170° laissant penser que le régime associé était celui de Cassie-Baxter. Cependant, après dix minutes d'immersion dans l'eau, l'angle de contact mesuré pour le même liquide était de l'ordre de 140° . Il est donc clairement apparu qu'une transition entre les deux régimes était induite par l'immersion de l'échantillon dans l'eau.

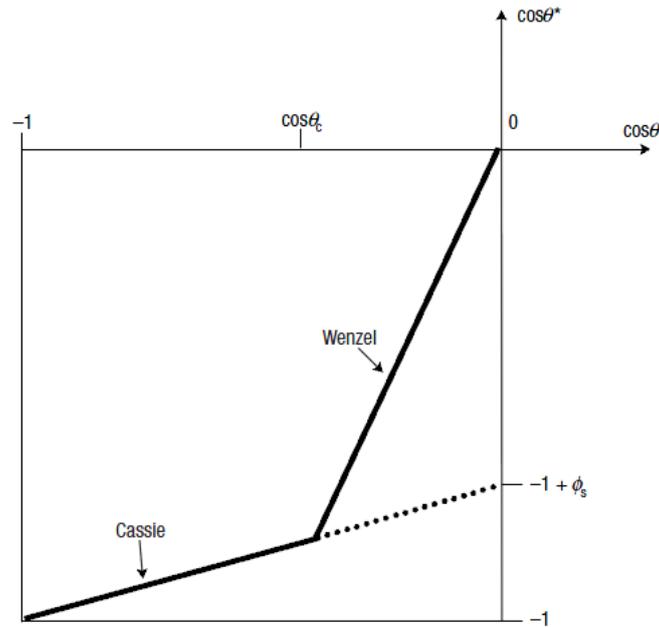


Figure I-9. Limite mathématique des modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter. [57]

En termes de super-hydrophobie, il existe en théorie un angle critique (θ_C) (figure I-9) qui délimite les domaines de stabilité des deux modèles. Cet angle critique correspond à l'angle pour lequel les angles apparents de Wenzel et de Cassie-Baxter sont égaux ($\cos\theta_W^* = \cos\theta_{CB}^*$). Il en découle la relation

$$\cos\theta_C = (f - 1)/(r - f) \quad (1.20)$$

où r , est le facteur de rugosité de Wenzel et f , la fraction mouillée de la surface. Toutefois, en pratique, cette limite est moins franche qu'en théorie, et il n'est pas rare d'observer un régime de Cassie-Baxter pour des angles inférieurs à θ_C ou à l'inverse, un régime de Wenzel pour des angles supérieurs à θ_C [57, 64]. Les travaux de Fresnais et Poncin-Epaillard en sont un bon exemple [75].

Bien qu'en pratique, il est toujours impossible d'anticiper le mouillage à la surface d'une surface rugueuse, ce phénomène est relativement bien décrit par la théorie. Aujourd'hui, il est admis qu'une rugosité à plusieurs échelles favorise le régime de Cassie-Baxter plutôt que celui de Wenzel. C'est l'effet feuille de lotus dont une photographie est montrée dans la figure I-10.

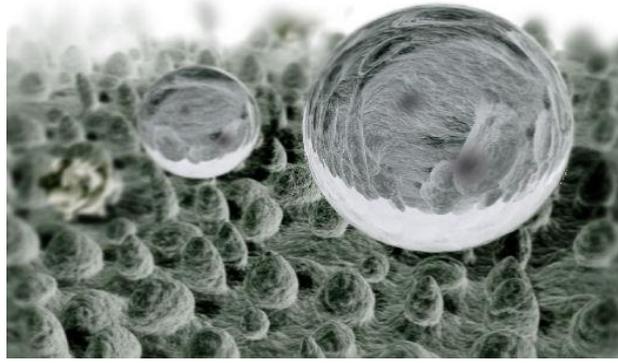


Figure I-10. Image de gouttes d'eau déposées à la surface d'une feuille de lotus. La rugosité à deux échelles est responsable de l'effet Fakir des gouttes [78, 79].

Les très récents travaux de Bhushan et coll. visent activement à une meilleure compréhension de l'influence de la géométrie de la rugosité sur le mouillage final des surfaces [59, 60, 78, 80-84].

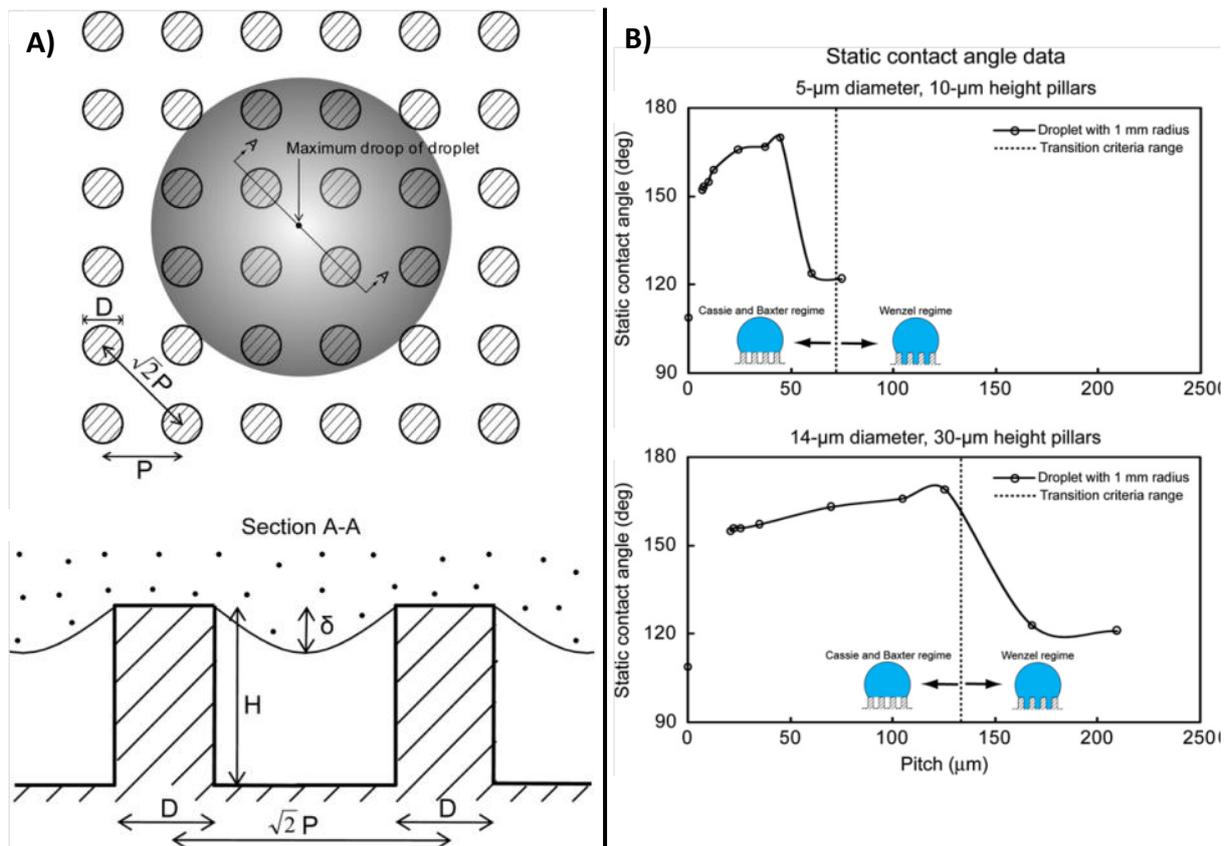


Figure I-11. A) Vue du dessus (en haut) et de côté (en bas) de la géométrie de la texturation d'une surface de silicium. B) Angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur des surfaces texturées avec différentes géométries. [82].

Plus particulièrement, des colonnes de différents diamètres (D), hauteurs (H) et espacement (nommé « pitch » (P)) furent réalisées sur des surfaces de silicium [82]. Une représentation schématique de la géométrie est montrée dans la figure I-11a.

L'angle de contact de gouttes d'eau déposées sur de telles surfaces a été mesuré par l'auteur permettant d'observer une transition entre les régimes de Cassie-Baxter et de Wenzel. Cette transition est induite par le changement de rapport entre les dimensions définissant la géométrie (figure I-11b). L'auteur a ainsi pu établir une relation permettant de prédire le comportement de la goutte sur une surface texturée par une telle géométrie (éq.1.20). Lorsque

$$(\sqrt{2} \times P - D)^2 / R \geq H \quad (1.21)$$

avec R, le rayon de la goutte, celle-ci est assez grosse pour toucher le fond de la géométrie provoquant ainsi le passage de l'état de Cassie-Baxter à l'état de Wenzel [82].

Néanmoins, il est important de rappeler que pour des textures aux géométries plus complexes ou dans le cas de rugosités dont la texture n'est pas contrôlée, il est très difficile de prévoir et de modéliser la transition entre les régimes de Cassie-Baxter et Wenzel.

I.3. Caractérisation de l'adhérence des polymères

Les mesures d'adhérence permettent de mesurer la force (ou l'énergie) nécessaire à la rupture d'un assemblage collé. Il est important de souligner le terme « adhérence ». En effet, la force mesurée est la résultante des forces d'adhésion à l'interface des phases collées, mais également, des conditions de sollicitation, de la structure de l'interphase formée et du comportement mécanique propre à chacune des phases. Ce dernier se traduit par la dispersion irréversible d'une partie de l'énergie employée pour rompre l'assemblage [85, 86]. Dans ce sens, aucun test d'adhésion n'existe même s'il est possible de s'approcher avec précision des forces d'adhésion par le biais de modèles mathématiques adaptés [3]. « *La détermination de la résistance d'un assemblage passe inévitablement par l'adaptation d'un test destructif qui fournira la valeur de la force nécessaire à obtenir la séparation des matériaux en contact à partir de laquelle l'énergie de séparation pourra être évaluée.* » [86]. Ces propos reflètent parfaitement la difficulté inhérente à la détermination des forces d'adhésion. D'autre part, ils mettent en évidence une autre réalité : le test d'adhérence est dans la plus part des cas une adaptation d'un test destructif, et dans ce sens, il n'existe pas de test universel pour mesurer l'adhérence d'un assemblage. Celui-ci doit prendre en compte le type d'assemblage (présence

ou non d'un tiers corps) ou encore la nature des matériaux constituant l'assemblage. Néanmoins, il est possible de répertorier 3 types de tests [2] couramment utilisés pour caractériser l'adhérence d'assemblages polymères.

I.3.1. Tests de cisaillement, de pelage et de clivage

Ces trois tests sont de loin les plus utilisés pour la caractérisation de joints collés. Le test de cisaillement est parmi les plus populaires lorsqu'il s'agit d'assemblages de matériaux rigides alors que le test de pelage concerne uniquement les assemblages dans lesquels l'un au moins des adhérents est souple et peu épais [2, 86, 87].

I.3.1.1. Le test de cisaillement

Le test de cisaillement est l'un des plus simples et à mettre en œuvre. Il impose à l'assemblage des contraintes parallèles (Fig. I-12). Il peut s'agir d'un essai à recouvrement simple (Fig. I-12a) ou à recouvrements multiples (Fig. I-12b et c). La contrainte moyenne dans ce type d'essai est définie par la relation

$$\tau = F/bl \quad (1.22)$$

où F est la force à la rupture et bl la surface de recouvrement. Toutefois, dans le cas de tests de cisaillement à recouvrement simple, la distribution des contraintes est loin d'être uniforme. Si un adhésif rigide tel qu'une résine époxyde est utilisé, 80% de la charge est transmise par les bords du joint [86].

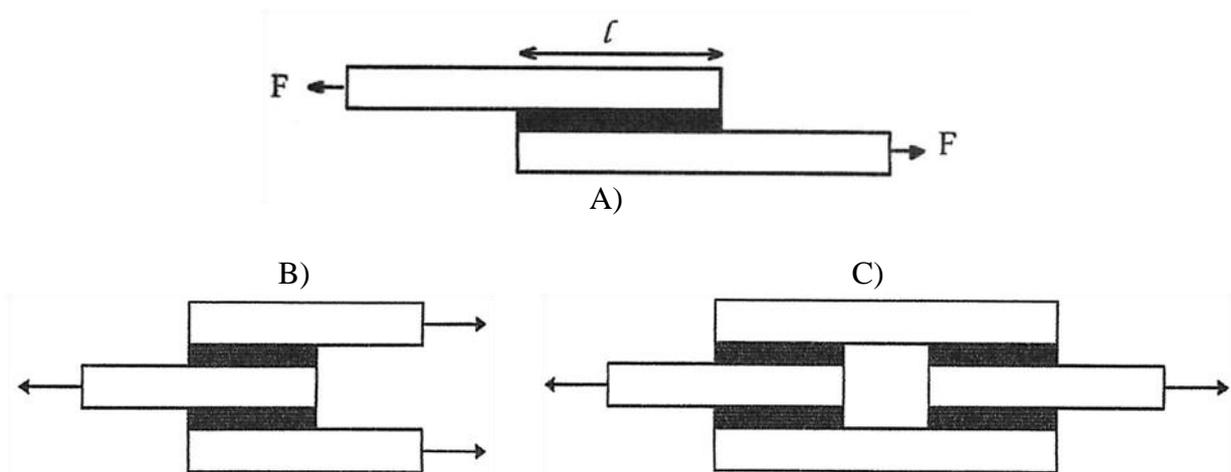


Figure I-12. Test de cisaillement. Joint à A) recouvrement simple; B) double recouvrement; C) quadruple recouvrement. [86]

C'est ce qui justifie l'utilisation de géométries plus complexes telles que le double (Fig. I-12b) et le quadruple (Fig. I-12c) recouvrement. Ces géométries permettent de limiter les contraintes de clivage s'exerçant aux bords du joint.

I.3.1.2. Le test de pelage

Le test de pelage (Fig. I-13) permet de quantifier l'énergie de rupture d'un assemblage collé dans lequel l'un au moins des adhérents est souple.

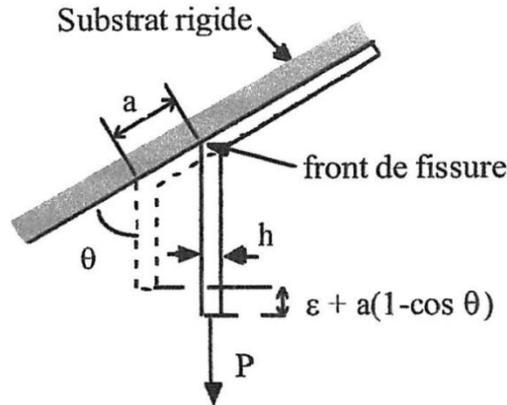


Figure I-13. Test de pelage sous un angle θ . [86]

L'énergie de rupture G , décrite comme la somme des variations d'énergie potentielle et d'énergie élastique lors de la diminution de l'aire de contact d'une quantité dA sous une charge appliquée P , est dépendante de l'angle de pelage (θ) selon la relation

$$G = \frac{dU_P}{dA} + \frac{dU_E}{dA} = \frac{P}{b}(1 - \cos\theta) + \frac{P^2}{2b^2Eh} \quad (1.23)$$

où h est l'épaisseur de ruban pelé, b sa largeur et E son module d'Young. Une approximation consiste à considérer la partie pelée comme indéformable. L'énergie élastique emmagasinée devient donc nulle et G s'écrit alors

$$G = \frac{P}{b}(1 - \cos\theta) \quad (1.24)$$

Deux angles de pelage sont majoritairement utilisés : 90 et 180°. L'énorme avantage du test de pelage est la possibilité d'approximer avec précision l'énergie réversible d'adhésion (G_0). En effet, pour des matériaux ayant un comportement viscoélastique, l'énergie de rupture expérimentale G peut être décrite par une courbe maîtresse du type Williams-Lande-Ferry (WLF) en fonction de la vitesse réduite de pelage ($v \cdot aT$) [3, 86]. Lorsque la vitesse de pelage

devient très faible ou que la température de travail augmente, l'énergie dissipée tend vers zéro, permettant ainsi de déterminer G_0 par la relation

$$G = G_0 \times f(v, T) \quad (1.25)$$

où v et T sont respectivement la vitesse de pelage et la température de travail.

I.3.1.3. Le test de clivage

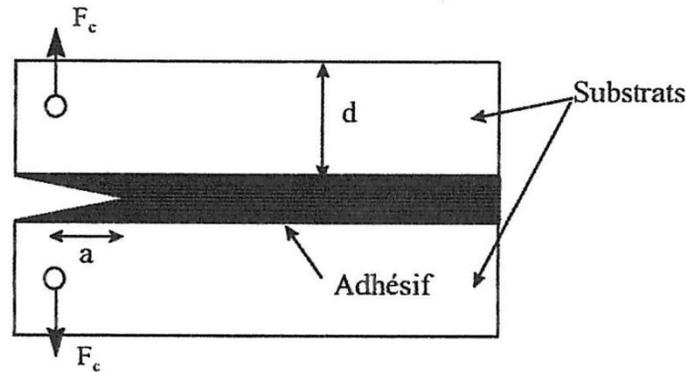


Figure I-14. Test de clivage. [86]

Le test de clivage (Fig. I-14) est utilisé dans le cas de l'adhésion de matériaux rigides. Son objectif est également la détermination d'une énergie de rupture. Toutefois, son interprétation est bien plus complexe que les deux précédents tests du fait qu'une combinaison des modes traction et cisaillement intervient lors de la propagation de la rupture. L'énergie de rupture du système peut être calculée —en admettant un comportement linéaire élastique de la structure collée et en négligeant l'effort tranchant— par la relation

$$G = \frac{12F_c^2 a^2}{Eb^2 d^3} \quad (1.26)$$

où F_c est la force d'ouverture, b la largeur de l'éprouvette, a la longueur de la fissure, d l'épaisseur du substrat et E son module d'Young. Une variante de ce test est le test de clivage à déplacement imposé également nommé test du coin (Fig. I-15).

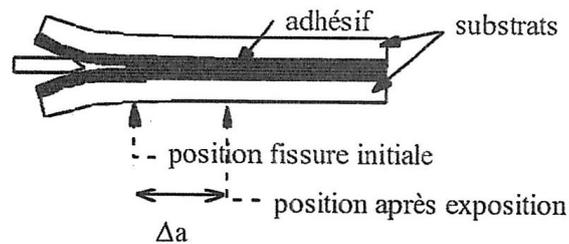


Figure I-15. Test de clivage à déplacement imposé ou test du coin. [86]

I.3.2. Pull-off test

Le pull-off test est souvent décrit dans la littérature comme un essai peu reproductible, dans lequel les contraintes ne sont pas réparties de façon homogène. Et pourtant, nombreuses sont les références dans lesquelles le pull-off test a apporté des résultats concluants quant à l'adhérence de deux phases [88-92]. Initialement, ce test est optimisé pour la mesure d'adhérence entre un substrat et un revêtement [6]. C'est d'ailleurs ainsi qu'il est décrit dans les normes [93-95].

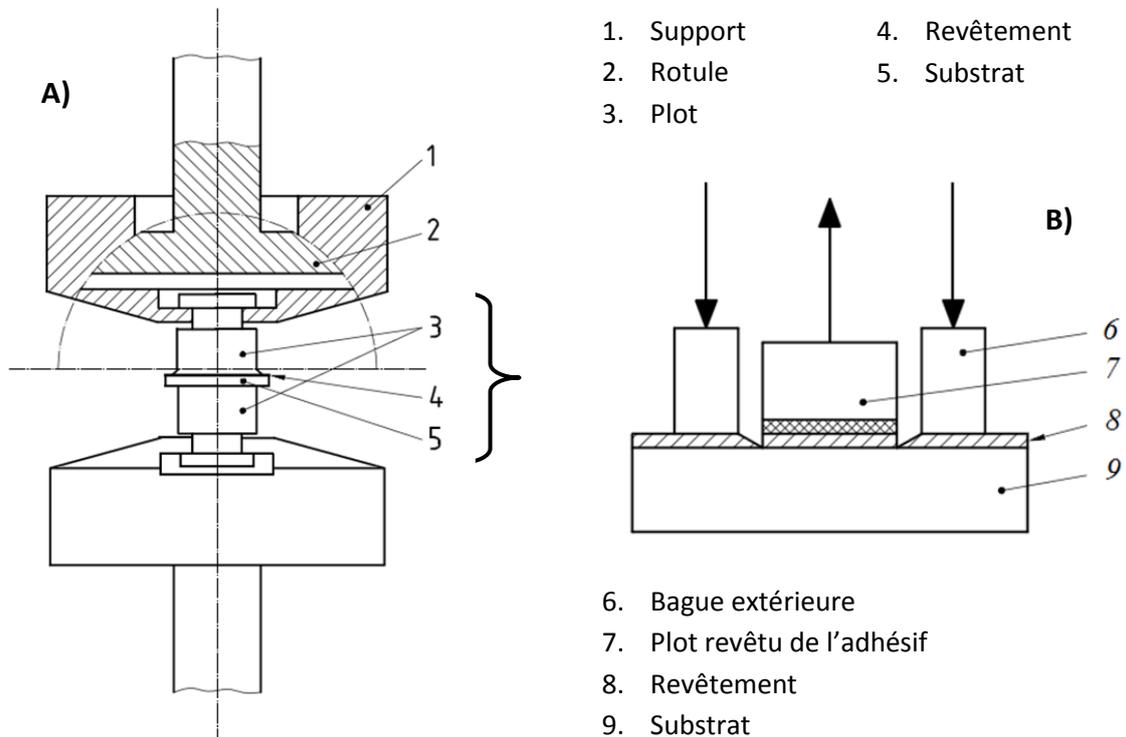


Figure I-16. Exemple A) d'appareil d'essai convenant à la mesure d'adhérence de revêtements et B) d'assemblage d'essai placé au centre de l'appareil.

La figure I-16 présente le test tel que décrit dans la norme ISO 4624 de 2002 [93] qui fait office de référence en ce qui concerne la mesure d'adhérence de revêtements.

Un plot revêtu d'un adhésif est fixé au revêtement (Fig I-16b). Une entaille est réalisée dans le revêtement tout autour du plot pour éviter une contrainte de cisaillement due aux effets de bords. Le plot est ensuite tiré dans une direction pendant que le substrat est maintenu ou tiré dans la direction opposée créant ainsi l'effort de traction. L'appareil utilisé pour cette opération est décrit dans la figure I-16a. C'est un appareil de traction auquel il est fortement conseillé d'associer une (ou plusieurs) rotule(s) dans le but d'assurer un effort normal au plan du substrat lors de l'essai. Coulon et coll. ont adapté avec succès la norme ISO 4624 à la mesure de forces d'adhérence de dépôts d'aluminium à la surface de composites à base d'époxy [92]. Cette étude a permis de mettre en avant l'utilité du traitement par plasma atmosphérique quant à l'activation d'une surface composite. Dans ces travaux, l'erreur relative sur les forces mesurée était très faible (inférieure à 5%). Le pull-off test a également été utilisé pour vérifier l'influence d'un traitement par plasma sous vide sur des composites bois-polymère [91]. Ces travaux étaient particuliers du fait qu'aucun revêtement n'était effectué après l'activation par plasma. Le plot revêtu d'adhésif était donc directement fixé au substrat. D'autres exemples d'utilisation du pull-off test existent dans la littérature pour des applications telles que la micro-électronique [88, 89] ; preuve s'il en est de l'adaptabilité de ce type d'essai.

I.4. Les résines époxyde

I.4.1. Généralités

Les résines époxy(de) sont appréciées pour leurs propriétés singulières telles que leur faible poids, leur résistance à la corrosion ou encore leur caractère adhésif [96]. Ces polymères présentent également de bonnes propriétés mécaniques aussi bien en traction, flexion ou compression même si leur résistance aux chocs constitue leur principal point faible. D'autres atouts tels que leur faible coefficient de dilatation ($30 \text{ à } 60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon que la résine soit chargée ou non), leur faible conductivité thermique ($\approx 0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ou encore leur forte résistance à l'humidité sont également à souligner. Ces propriétés, associées à une température de transition vitreuse (T_g) élevée permettant leur maintien à haute température, sont autant de raisons pour lesquelles les résines époxydes sont tant utilisées dans des domaines aussi variés que le sport, l'industrie électrique et électronique ou encore les industries automobile et aéronautique [97].

Pour mieux comprendre l'origine des propriétés d'une résine époxyde, il faut s'intéresser à sa structure chimique. Si l'on prend l'exemple d'une résine à base de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) (Fig. I-17), on constate que chaque groupement chimique a une influence sur les propriétés finales du matériau réticulé. Les ponts éther assurent une bonne résistance à l'hydrolyse si bien que celle-ci ne peut être effectuée totalement que dans des conditions spécifiques [98]. Les fonctions alcool présentent des propriétés adhésives notamment du fait de leur hydrogène labile. La souplesse du matériau est à associer aux parties aliphatiques tandis que les parties aromatiques sont responsables d'une bonne résistance à la corrosion ainsi que des propriétés thermiques et mécaniques de la résine. Enfin la réticulation qui permet d'obtenir un réseau tridimensionnel est assurée via les groupements oxirane. Cette réticulation est traditionnellement réalisée à l'aide d'agents de réticulation couramment appelés durcisseurs même si certains travaux font état d'une homopolymérisation de la résine [99, 100].

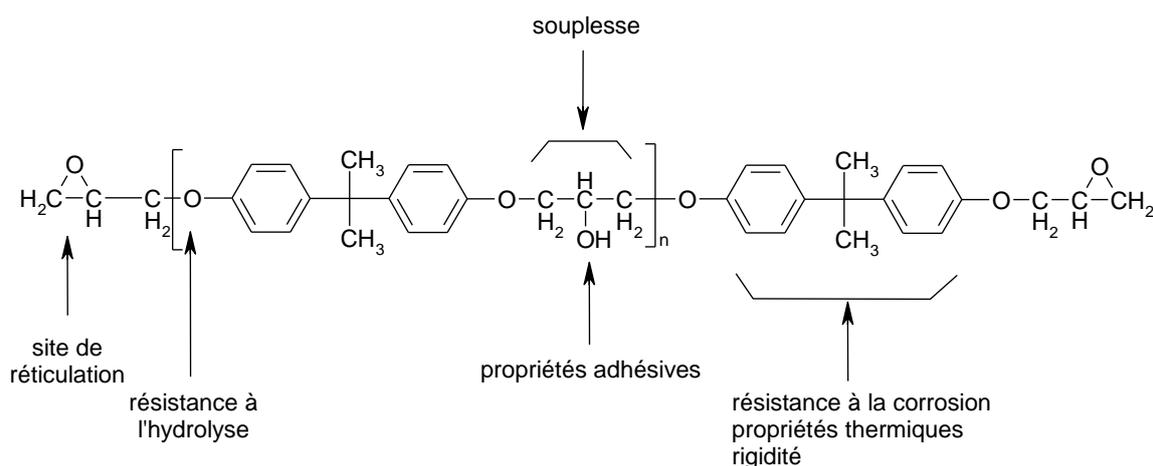


Figure I-17. Formule développée du diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) ([96])

I.4.2. Les agents de réticulation

Il existe plusieurs types d'agent de réticulation classifiés par le type de réaction qu'ils engagent avec les groupements oxirane. Ainsi, le durcisseur peut être une amine, un amide, un polysulfide, un thiol, un alcool, un anhydride d'acide [101] ou encore un acide [102]. Dans la grande majorité des cas, la réaction implique l'ouverture du cycle oxirane par le biais d'une réaction d'addition nucléophile [103] (Fig.I-18). De ce fait, aucun produit volatil n'est issu de la réaction de réticulation des résines époxyde ce qui explique le très faible retrait de ce type de matériaux lors de leur mise en forme.

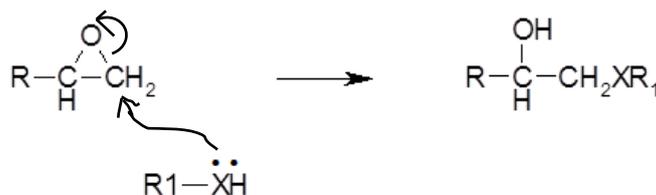


Figure I-18. Mécanisme réactionnel général de la réticulation des résines époxyde

Assurément, les agents de réticulation les plus couramment utilisés sont les diamines.

I.4.3. Mécanisme réactionnel des systèmes époxyde/amine

Les fonctions amine de l'agent de réticulation peuvent réagir avec deux cycles oxirane. Leur réactivité dépend essentiellement de leur basicité. En effet, une amine aliphatique est bien plus réactive qu'une amine aromatique. Dans un premier temps, l'amine primaire réagit avec un groupement oxirane créant alors une amine secondaire susceptible à son tour de réagir avec un autre cycle oxirane (Fig.I-19). La réactivité des amines primaires et secondaires vis-à-vis des oxiranes ne peut être différenciée en raison de l'observation d'une énergie d'activation et d'une enthalpie de réaction uniques [96, 101, 104]. Le rapport de réactivité entre ces deux réactions (k_2/k_1) varie entre 0.1 et 1 [96, 104] et influence le branchement des chaînes lors de la réticulation [96]. Le mécanisme réactionnel accepté jusqu'à présent dans la littérature (Fig.I-19a et b) met en jeu des complexes réactifs [104, 105] dans lesquels un pont hydrogène est formé entre l'atome d'azote de l'amine et l'atome d'oxygène du cycle oxirane. Cependant, la forme réelle de ces complexes fait encore débat [104]. Ces complexes assurent deux fonctions. D'une part, la liaison hydrogène affaiblit la liaison C-O du groupement oxirane. Le carbone devient donc plus électrophile facilitant ainsi l'attaque nucléophile par l'atome d'azote [105]. La formation d'un tel complexe permet au nucléophile d'être suffisamment proche de l'électrophile pendant assez de temps pour que la réaction ait lieu [106]. Une réaction suivant un tel mécanisme est considérée comme non catalysée [104, 105, 107]. Lors de la réaction entre l'amine (primaire ou secondaire) et le groupement oxirane, une fonction hydroxyle (alcool secondaire) est également formée. Ces fonctions hydroxyle ont un effet catalytique sur la réaction époxyde-amine (Fig.I-19a' et b'). En effet, la présence de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des époxyde facilitent l'attaque nucléophile [104, 107-111]. Dans ce cas, on évoque alors une réaction auto-catalysée car ce sont les groupements issus de la réaction qui assurent la catalyse.

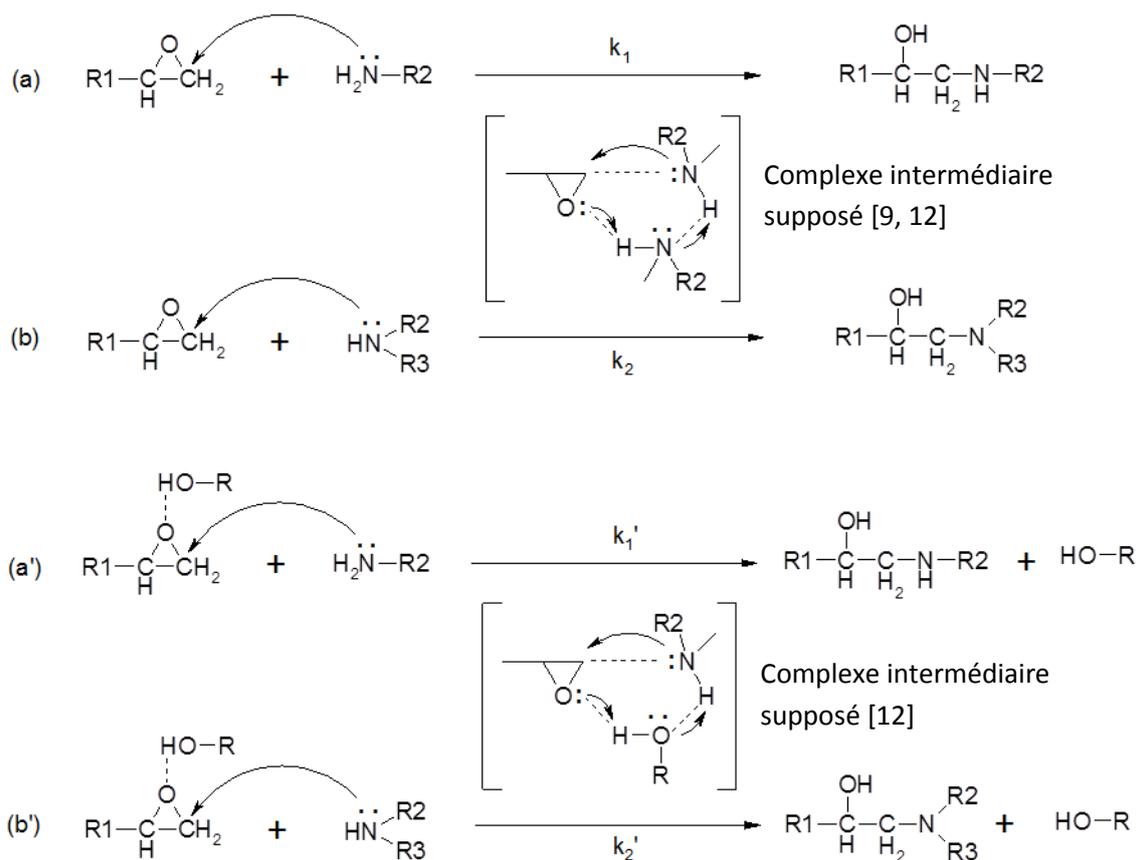


Figure I-19. Réaction du cycle oxirane en présence d'amines primaires (a et a') et secondaires (b et b') par un mécanisme non catalytique (a et b) et auto-catalytique (a' et b')

Toutefois, les fonctions hydroxyle sont également susceptibles d'engager une réaction d'éthérification avec les fonctions oxirane (Fig.I-20). Il s'agit alors de l'homopolymérisation de la résine époxy. Cette dernière réaction est en compétition avec les deux précédentes [96]. Elle est catalysée par les amines tertiaires formées au cours de la réticulation. Cette réaction n'a que très peu été mise en évidence du fait des conditions particulières qu'elle exige [96, 104, 112]. Elle peut avoir lieu dans le cas d'amines aromatiques [112] du fait de la faible réactivité des amines secondaires par rapport aux amines primaires [96]. Cependant, elle n'intervient pas en deçà de 200°C [104]. Le mécanisme proposé pour expliquer l'action de l'amine tertiaire se décompose en trois étapes : initiation, propagation et terminaison [104, 111].

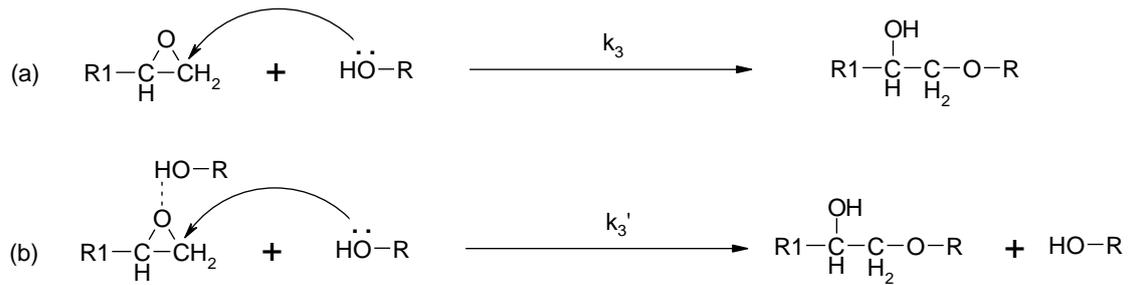


Figure I-20. Réaction du cycle oxirane en présence de groupements hydroxyle par un mécanisme non catalytique (a) et catalytique (b)

I.4.4. Rhéologie des systèmes époxyde/amine

L'optimisation des procédés de mise en forme des résines époxy ainsi que l'anticipation des propriétés thermomécaniques du matériau final passent par une bonne connaissance de l'évolution des propriétés rhéologiques de la résine au cours de sa réticulation [113, 114]. Celles-ci résultent de l'évolution de la structure macromoléculaire du mélange réactif. Deux grands phénomènes sont à mettre en avant lors de la réticulation : la gélification et la vitrification.

La gélification est la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Elle résulte de la formation d'un réseau macromoléculaire infini (Fig. I-21). Cet état est associé à un avancement critique de la réaction de réticulation ($\alpha = \alpha_{\text{gel}}$) généralement situé entre 0,55 et 0,8 [96]. Il est qualifié de transitoire entre le liquide (sol) et le solide (gel). En effet, avant la gélification ($\alpha < \alpha_{\text{gel}}$), le mélange est encore soluble dans un solvant approprié ce qui n'est plus le cas après gélification ($\alpha > \alpha_{\text{gel}}$) où au minimum quelques parties du polymère deviennent insolubles.

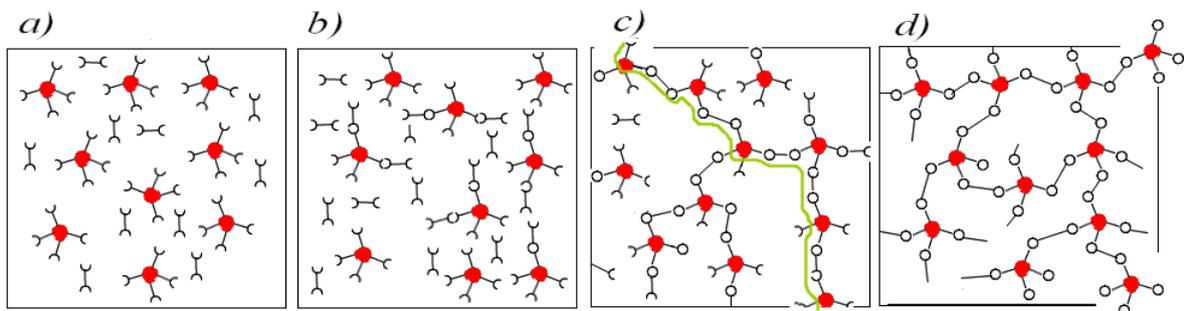


Figure I-21. Schéma de l'évolution de la structure moléculaire lors de la réaction de réticulation de 2 monomères di et tétra fonctionnels : (a) pré-polymère et durcisseur, (b) oligomères linéaires/ramifiés, (c) transition sol/gel, (d) réseau macromoléculaire infini. [113].

Après avoir atteint le point de gel, la viscosité du système augmente brusquement et devient infinie empêchant alors toute possibilité de mise en forme. Pour autant, la cinétique de réticulation du système, alors contrôlée par la cinétique chimique [104, 115, 116], n'en est pas modifiée. De ce fait, il est impossible de détecter le point de gel par une technique sensible uniquement à la réaction chimique (cf. DSC). La méthode la plus aboutie pour l'observation de la gélification est la rhéologie [117-120]. Cette technique d'analyse permet d'accéder aux principaux critères permettant d'identifier le point de gel. Parmi ceux-ci, on trouve :

- l'apparition du module élastique;
- la divergence de la viscosité à cisaillement nul (η') [117];
- l'égalité des modules dynamiques de perte (G'') et de stockage (G') [118-120];
- le point pour lequel le facteur de perte ($\tan\delta = G''/G'$) est indépendant de la fréquence de mesure [118-120].

Toutefois, la détermination du point de gel par l'intermédiaire du facteur de perte semble plus fiable. En effet, en se référant aux travaux d'Eloundou et coll. [118, 119], il apparaît clairement que l'égalité des modules G' et G'' varie en fonction de la fréquence d'analyse créant une incertitude sur la valeur exacte du point de gel (Fig. I-22a). A l'inverse, l'utilisation du facteur de perte, permet une détermination du point de gel invariable quelle que soit la fréquence de travail (Fig. I-22b).

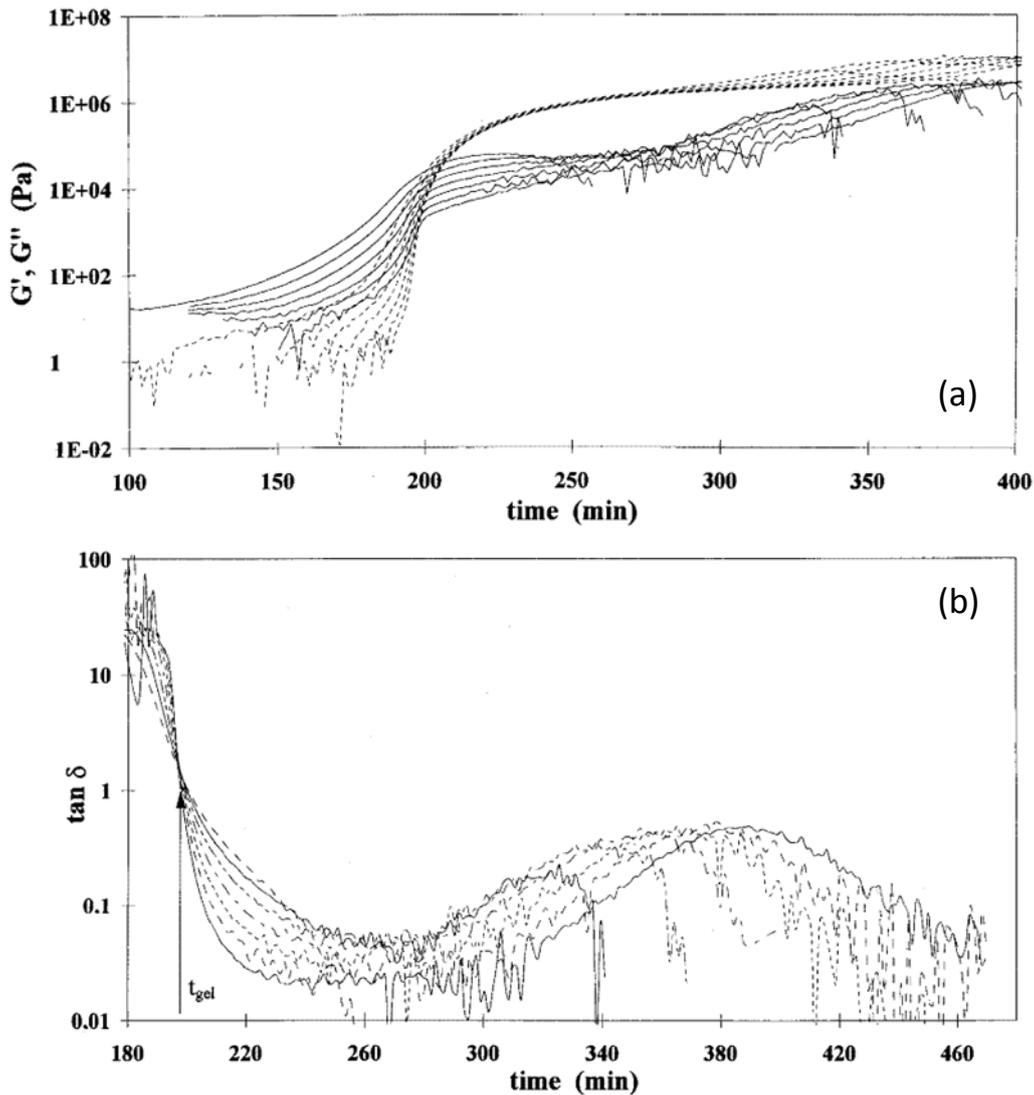


Figure I-22. Courbes expérimentales (a) des modules de perte G'' (—) et de conservation G' (- -) et (b) du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction du temps pour le système DGEBA/MCDEA réticulé à 150°C à différentes fréquences (1 à $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). [119].

Le temps de gel (t_{gel}) d'un système réactif époxy/amine qui est le temps écoulé entre le début d'une réticulation et l'observation de la gélification varie en fonction de la température de réticulation. Cette variation est modélisée par la relation (Eq. 1.27) qui témoigne de l'évolution exponentielle de t_{gel} en fonction de $1/T$.

$$\ln(t_{\text{gel}}) = c + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.27)$$

où c est une constante, E_a l'énergie apparente d'activation associée à la gélification, R la constante des gaz parfaits et T la température de travail.

La vitrification est le second phénomène important lors d'une réaction de réticulation. Il s'agit de la transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide viscoélastique vitreux. Pendant la réticulation, ce phénomène intervient lorsque la T_g du gel ($T_{g_{gel}}$) en croissance devient égale à la température de réticulation du système. La réaction de réticulation est alors considérablement ralentie du fait du manque de mobilité des chaînes moléculaires provoqué par l'augmentation de la masse moléculaire du matériau [121]. La réaction de réticulation est alors contrôlée par la diffusion [104, 115, 116, 121, 122] et plus par la cinétique chimique. C'est la raison pour laquelle une post-cuisson à une température $T > T_{g_{gel}}$ est souvent requise afin de redonner de la mobilité au système et ainsi compléter la réaction de réticulation [101]. Théoriquement, il est possible de déterminer le taux d'avancement auquel la vitrification intervient par l'intermédiaire de l'équation de Di Benedetto revue par Pascault et Williams [123] (Eq. 1.28).

$$Tg(\alpha) = Tg_0 + \frac{(Tg_\infty - Tg_0)\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (1.28)$$

3 températures critiques peuvent être identifiées [96] :

- la transition vitreuse des composants n'ayant pas encore réagi (T_{g_0}) ;
- la température à laquelle la vitrification et la gélification coïncident ($T_{g_{gel}}$) ;
- la température maximale que le système peut atteindre après réticulation (T_{g_∞}).

Ces trois températures sont facilement identifiables par le biais d'un diagramme ternaire Temps-Température-Transition (TTT). Ce diagramme dont l'exemple le plus connu est celui de Gillham [124] (figure I-23) compile l'ensemble des informations concernant la réticulation d'une résine. Il devient alors possible d'anticiper l'apparition des phénomènes décrits ci-avant (gélification, vitrification, etc.) au cours de la réticulation[96].

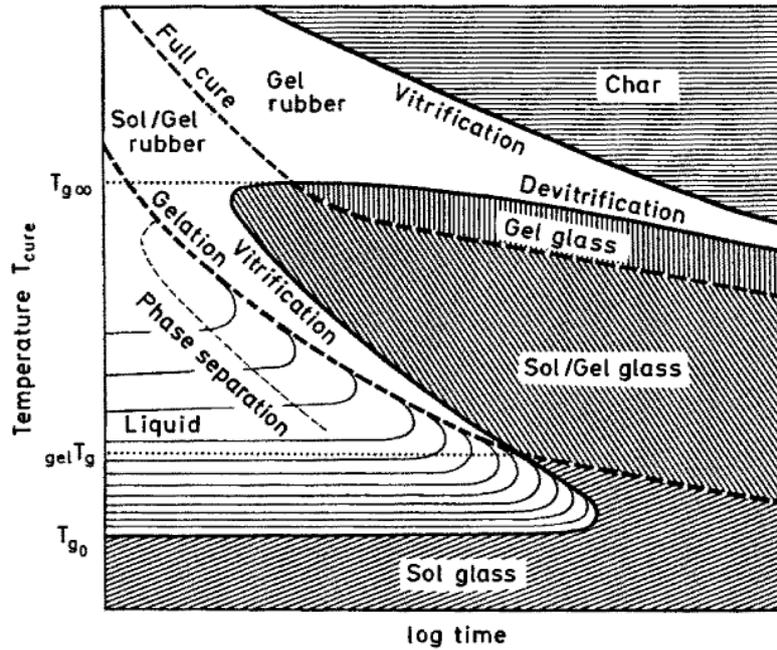


Figure I-23. Diagramme TTT montrant les températures critiques et les différents états du polymère. [124]

I.5. Modification de surface des résines époxyde via le cœur

I.5.1. Thermodynamique des mélanges de polymères

Un mélange de deux polymères peut être homogène ou hétérogène. Le second principe de la thermodynamique des mélanges permet d'établir que l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'énergie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.29)$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange et ΔS_m l'entropie de mélange.

La condition nécessaire (mais non suffisante) pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG_m soit négatif. Or, ΔS_m , mesure du désordre est faible dans le cas de macromolécules en raison du nombre peu élevé d'arrangements que celles-ci peuvent prendre. La condition de miscibilité entre deux polymères devient approximativement : $\Delta G_m \sim \Delta H_m$. Cette condition n'est remplie que si les forces d'attraction entre molécules des deux espèces sont plus intenses que celles entre les molécules de la même espèce ; ce qui est rarement le cas.

La théorie de Flory-Huggins, appliquée aux polymères en solution, est la plus souvent utilisée pour exprimer ΔG_m et donc pour expliquer et prédire le domaine de miscibilité des mélanges de polymères.

La variation d'enthalpie libre de mélange ΔG_m est exprimée par :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1}{Z_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{Z_2} \ln \varphi_2 + \chi(T) \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.30)$$

avec :

R : constante des gaz parfaits

T : température

φ_1 et φ_2 : fractions volumiques des polymères 1 et 2

$Z_1 = V_1/V_R$; $Z_2 = V_2/V_R$

V_1, V_2 : volumes molaires de 1 et 2

V_R : volume de référence

χ : paramètre d'interaction binaire

Dans l'équation 1.30, on notera que le premier terme ($\sum \frac{\varphi}{Z} \ln \varphi$) rend compte de la contribution entropique alors que le deuxième terme ($\chi(T) \varphi_1 \varphi_2$) rend compte de la contribution enthalpique. A partir de cette équation, il est possible d'établir le diagramme de phase température/composition d'un mélange de polymères isomoléculaires (Fig. I-24). Ce diagramme peut être de type UCST (Fig. I-24) ou LCST (Upper/Lower Critical Solution Temperature) et rend compte des conditions de stabilité, d'instabilité et de métastabilité d'un mélange de polymères. Dans le cas présenté en figure I-24, la zone de stabilité (ou miscibilité) est celle située au dessus de la courbe binodale. En dessous de la courbe spinodale se situe la zone d'instabilité (ou d'immiscibilité). Entre les deux, le mélange est métastable. D'un point de vue expérimental, seul le point trouble, correspondant à la température d'apparition d'une seconde phase pour une composition initiale donnée, peut être déterminé.

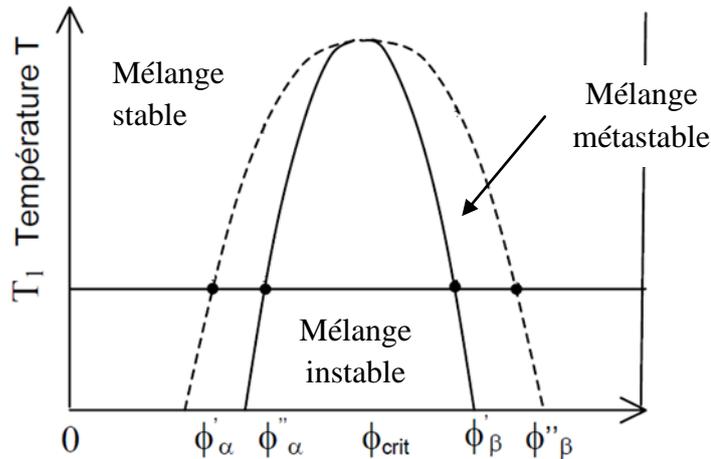


Figure I-24. Diagramme de phase température/composition de type UCST d'un mélange binaire de polymères (---) Courbe binodale, (—) Courbe spinodale

Toutefois, dans le cas particulier des mélanges de polymères impliquant un polymère thermodurcissable, le diagramme de phase du mélange de polymère évolue lors de la conversion du polymère thermodurcissable ; définissant en tout temps (ou conversion), un nouvel équilibre thermodynamique (Fig. I-25). Ce phénomène a été décrit notamment dans les travaux de Williams [125, 126] et Pascault [127].

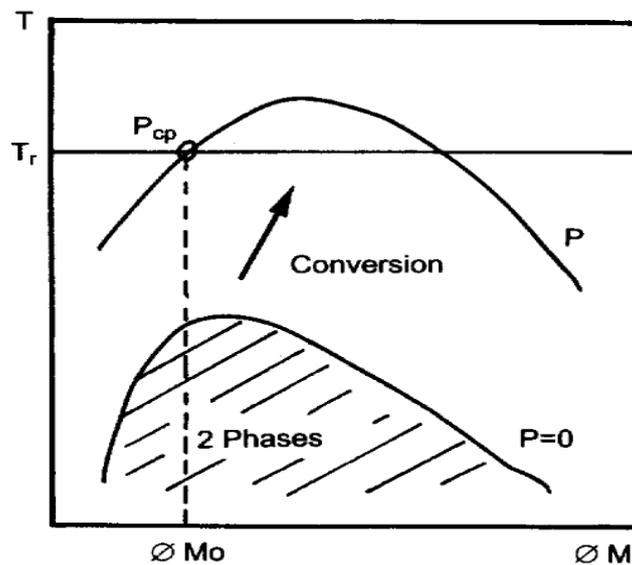


Figure I-25. Evolution de la zone de miscibilité lors de la conversion (P) pour un polymère thermodurcissable modifié montrant un comportement de type UCST. (M_0 = fraction volumique initiale de l'additif; P_{CP} = point trouble) [125]

Initialement (à $P=0$), le thermodurcissable est sous forme monomère. Le réseau macromoléculaire n'est donc pas formé et de ce fait, le nombre d'arrangements des molécules

est très élevé. Cet état se caractérise par un ΔS_m élevé. Dans l'équation 1.29, la condition $\Delta G_m < 0$ est alors réalisable du fait d'une forte entropie qui contrebalance le terme enthalpique. En conséquence, pour une composition et une température donnée, le mélange de polymères peut parfaitement être miscible avant réticulation du polymère thermodurcissable. Cependant, lorsque la réticulation avance (P), ΔS_m diminue du fait du développement du réseau macromoléculaire (diminution du nombre d'arrangements). Il en découle un déplacement de l'équilibre thermodynamique du mélange qui peut alors devenir immiscible (Point P_{CP}).

I.5.2. Modification par des dérivés siloxane

Plusieurs travaux traitent de la modification de surfaces polymères par des dérivés siloxane dans le but de diminuer leur énergie de surface. Les applications de tels matériaux sont variables, allant des vernis anti-fouling pour les coques de bateaux [128-130], aux agents démoulants [131] en passant par les applications biomédicales [132]. De manière générale, la voie de modification privilégiée lors de l'utilisation de dérivés siloxane est la copolymérisation [131-134]. En effet l'aptitude des chaînes polysiloxane à migrer vers l'interface air-solide dans le but de minimiser l'énergie de surface du copolymère a été démontrée à maintes reprises [135-138]. Elle permet ainsi d'en réduire le mouillage, la friction ou encore l'adhésion. Ce comportement si particulier des polysiloxanes est la conséquence de quatre propriétés fondamentales [133]:

- La forte énergie de liaison des liaisons siloxane ;
- Les faibles forces intermoléculaires engagées par les groupements pendants ;
- La flexibilité unique des chaînes polysiloxane ;
- La nature partiellement ionique de cette liaison.

En effet, en s'intéressant à la structure chimique du polydiméthylsiloxane (PDMS) (Fig. I-26) qui est de loin le plus usité des polysiloxane, on remarque que l'énergie de la liaison Si-O (445 kJ.mol^{-1}) est plus forte que celle de la liaison C-C (Tab. I-3) très largement répandue parmi les polymères. Cette énergie de liaison élevée induit une bonne stabilité thermique limitant ainsi les risques de scission de la chaîne principale. D'autre part, la longueur de la liaison Si-O (1.64 \AA) ainsi que l'angle formé par l'enchaînement d'atomes Si-O-Si (143°) sont les plus élevés parmi l'ensemble des liaisons covalentes (Tab. I-3).

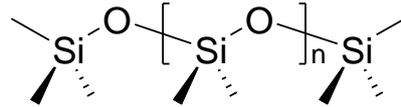


Figure I-26. Représentation d'une chaîne polydiméthylsiloxane (PDMS).

Type de liaison	Energie de liaison (kJ.mol ⁻¹)	Longueur de la liaison (Å)	Angle formé par les liaisons (°)
C—O (Polyoxométhylène)	358	1,42	C—O—C 112 O—C—O 112
C—C (Polyéthylène)	346	1,53	C—C—C 112
Si—O (PDMS)	445	1,64	Si—O—Si 143 O—Si—O 110

Tableau I-3. Propriétés de différents types de liaisons constituant la chaîne principale d'un polymère.

Ces deux propriétés limitent la gêne stérique due aux groupements latéraux et confèrent de ce fait à la chaîne principale une très grande flexibilité. Celle-ci se traduit par l'aptitude de la chaîne à se réorganiser pour adopter une configuration plus favorable lorsque l'environnement du polymère est modifié. Ce comportement est très intéressant dans le cas du PDMS, dont les groupements latéraux sont des groupes méthyle. En effet, de par leur facilité à se réorganiser, les chaînes PDMS exhibent préférentiellement ces groupements méthyle à l'interface air/solide dans le but de minimiser leur énergie de surface. Ceux-ci sont en effet très efficaces en termes de réduction de l'énergie libre d'une surface à en juger par la classification (Tab. I-4) proposée par Zisman [139]. En dernier lieu, la nature partiellement ionique de la liaison Si-O contribue également à la stabilité du polymère. En effet, la grande différence de polarité entre l'oxygène et le silicium a pour conséquence la polarisation de la liaison Si-O. L'atome de silicium étant porteur des charges partielles positives, il polarise à son tour le groupement méthyle, le rendant de ce fait moins susceptibles aux attaques chimiques. C'est la raison pour laquelle, la liaison Si-C, dont l'énergie de liaison de 306 kJ.mol⁻¹ semble représenter le point faible, est si stable thermiquement [133].

Groupements constituant la surface	Tension de surface critique à 20°C (mN/m)
—CF ₃	6
—CH ₂ H	15
—CF ₃ et —CF ₂ —	17
—CF ₂ —CF ₂ —	18
—CF ₂ —CHF—	22
—CF ₂ —CH ₂ —	25
—CFH—CH ₂ —	28
—CH ₃ (monocouche)	22-24
—CH ₂ —CH ₂	31
—CH—(cycle aromatique)	35

Tableau I-4. Tension de surface critique (telle que définie par Zisman [139]) de différentes surface de faible énergie.

Peu de travaux font état de la modification de résines époxyde par un polysiloxane dans le but de diminuer leur adhérence [128, 129, 140, 141]. Une résine époxyde et du PDMS ont été mélangés par l'intermédiaire de chaînes de polycaprolactone assurant la compatibilité des deux parties [141]. L'analyse XPS de la surface du matériau ainsi synthétisé révèle une forte proportion de PDMS à l'interface air/solide en comparaison de ce qui est prévu. Cet enrichissement de la surface en PDMS aboutit logiquement à l'augmentation du caractère hydrophobe de la surface. Toutefois, une forte proportion de mélange polycaprolactone/PDMS (40% en masse) doit être ajoutée à la résine époxyde avant de voir une évolution significative de l'angle de contact de l'eau (de $\theta_c=57,5^\circ$ pour la résine époxyde seule à $\theta_c=65,9^\circ$ pour le mélange 40/60). D'autres auteurs ont eu un peu plus de succès dans leur entreprise de la modification de surface d'une résine époxyde par des chaînes PDMS [129]. En effet, en compatibilisant la résine époxyde au PDMS via des liaisons uréthane, ils diminuent significativement l'énergie de surface de la résine (de 37 mJ.m^{-2} à 24 mJ.m^{-2}) pour des concentrations en PDMS de l'ordre de 30m%. Ces matériaux se sont par la suite avérés très utiles en tant que revêtements anti-fouling [128].

I.5.3. Modification par des dérivés fluorés

I.5.3.1. Propriétés des dérivés fluorés

Les propriétés non-mouillantes et non adhérentes des solides fluorés ont été mises en évidence depuis plusieurs dizaines d'années maintenant. En effet, dans *l'Encyclopedia of Chemical Technology* de 1966 [142] il a été reporté que la fluoration de l'extrême surface d'un matériau était suffisante pour obtenir de faibles énergies de surface. Ceci s'explique par le fait que ce type de matériaux développe essentiellement des forces dispersives de type

London à l'image du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de ses dérivés. Ce caractère a été mis en avant dans les travaux de Fox et Zisman [143, 144] par l'étude du mouillage de ces matériaux par plusieurs liquides organiques (Fig. I-27). L'évolution linéaire du $\cos \theta$ en fonction de la tension de surface (γ_{LV}) des liquides testés (entre 20 et 30 mN/m), montre que l'attraction des molécules du liquide par la surface du solide est due très majoritairement aux forces dispersives de London, qui sont les principales interactions développées par des liquides organiques de si faible tension de surface. Au-delà de 30 mN/m, la déviation du régime linéaire est expliquée par la présence de forces d'attraction supplémentaire (liaisons faibles hydrogène, etc.) qui peuvent intervenir avec l'utilisation de liquides dont la tension de surface est plus élevée du fait d'un caractère plus polaire [142].

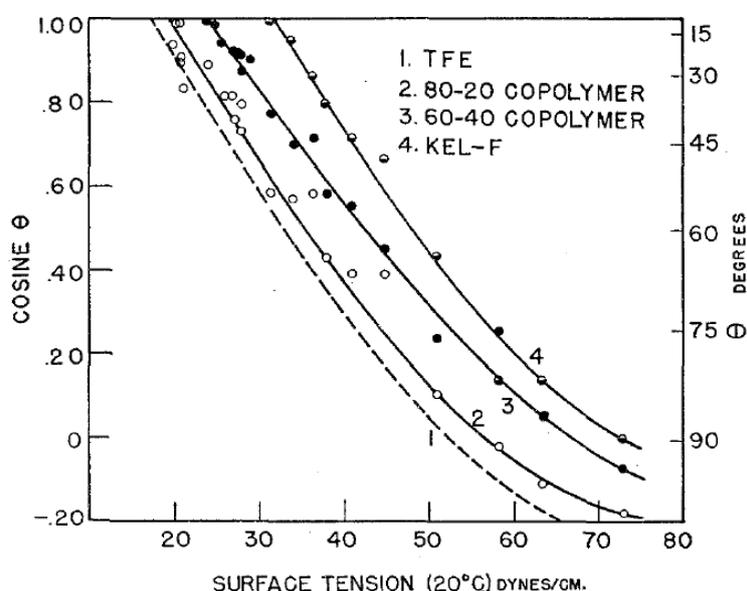


Figure I-27. Cosinus de l'angle de contact formé par plusieurs liquides à la surface de différents matériaux fluorés en fonction de la tension de surface de ces liquides organiques [144].

La faible réactivité des composés fluorés est intimement liée à leur stabilité thermique. La stabilité thermique d'un produit reflète la résistance de ses molécules à réagir entre elles uniquement [145]. Une telle grandeur n'avait pu être mesurée pour des composés fluorocarbonés purs tant leur stabilité thermique est élevée. Cette particularité des composés fluorocarbonés est souvent attribuée à la force de la liaison C-F ($485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) dont l'énergie de liaison est bien plus élevée que celle de la liaison C-H ainsi que de tout autre type de liaisons carbone-halogène (Tab. I-5). Toutefois, la faible réactivité des composés fluorocarbonés peut être attribuée à la nature compacte et rigide de leur structure. Celle-ci

permet la protection des liaisons internes des molécules du fait de la proximité des atomes de fluor périphériques agissant tel un bouclier [145]. Cette compacité de la structure des composés fluorocarbonés est liée d'une part à la faible longueur de la liaison C-F (1,39 Å). C'est la deuxième plus courte après la liaison C-H.

Element X	Rayon atomique (Å)	Longueur de la liaison CH ₃ -X (Å)	Energie de liaison CH ₃ -X (kJ.mol ⁻¹)
H	0,25	1,09	414
F	0,5	1,39	485
Cl	1	1,77	339
Br	1,15	1,93	285
O (OH)	0,6	1,43	360

Tableau I-5. Propriétés de quelques éléments et de leur liaison avec le carbone. [146].

	H ₃ C-F	F ₃ C-F	H ₃ C-CH ₃	F ₃ C-CF ₃
Longueur de liaison (Å)	1,39	1,32	1,54	1,51

Tableau I-6. Longueurs de différentes liaisons au sein de groupements hydro et/ou fluorocarbonés. [146].

D'autre part, dans le cas de groupements perfluorés (composés uniquement de carbone et de fluor), la liaison C-F subit un raccourcissement (1,32 Å) au même titre que la liaison C-C (1,51 Å) (Tab.I-6). Enfin, le rayon atomique du fluor (0,5 Å) est deux fois plus grand que celui de l'hydrogène (Tab. I-5). Ce bouclier de fluor est perturbé si tôt qu'un atome de fluor est substitué par un autre atome augmentant ainsi sa réactivité. En effet, une substitution par un atome d'hydrogène constitue une brèche dans ce bouclier du fait de la faible taille de l'atome. A l'inverse, une substitution par un atome de chlore provoque des contraintes dans la structure moléculaire du fait de sa taille trop importante [145]. L'influence de telles modifications sur l'énergie libre d'une surface est reportée dans l'ouvrage de Kirk-Othmer (Fig. I-28) [142]. On y voit en effet que la substitution d'atomes de fluor par des atomes d'hydrogène ou de chlore a pour conséquence l'augmentation de l'énergie de surface du matériau.

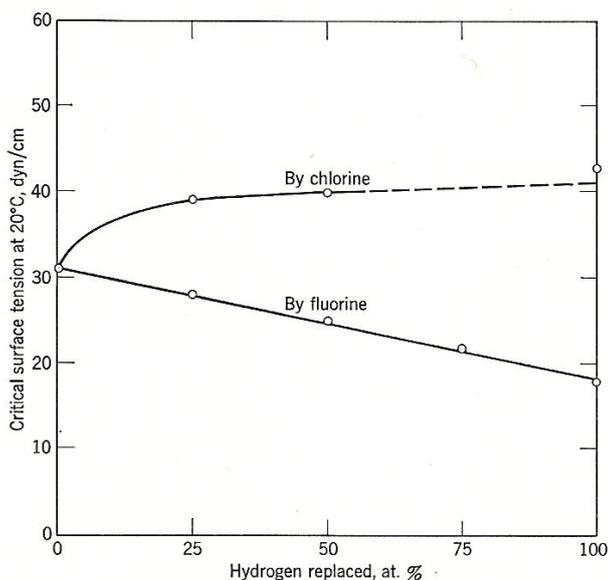


Figure I-28. Effet de l'halogénéation progressive d'une surface de type polyéthylène sur sa mouillabilité. [142].

Pour toutes ces raisons, les propriétés uniques des dérivés fluorés ont été mises à contribution dans de nombreux travaux afin de diminuer la tension de surface de polymères [61, 147]. Les méthodes de modification sont variables et vont de la modification chimique du cœur du matériau [148-153] aux traitements surfaciques fluorés [73-77, 154, 155].

I.5.3.2. Fluoration de résines époxyde dans la masse

Peu de travaux traitent de la fluoration de surface de résine époxyde par la masse [100, 156, 157]. Dans ces travaux, une diminution de l'énergie de surface de la résine époxyde est observée du fait de la modification par de faibles concentrations massiques d'additifs fluorés (<10%*m*). La migration préférentielle des molécules fluorées vers l'interface solide/vapeur est à l'origine de cette diminution. Cet effet est accentué par deux paramètres : la différence d'énergie de surface entre les molécules fluorées et la résine d'une part et la faculté des chaînes de faible taille à migrer vers la surface du matériau d'autre part. Ces deux théories ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence que la différence d'énergies de surface entre deux polymères dans un mélange, favorise la migration du moins énergétique d'entre eux vers l'interface air/solide [151, 152, 157-159]. Nombreux également sont ceux qui ont su démontrer l'influence de la taille des chaînes polymères sur le phénomène de migration [160-163].

Conclusion

Plusieurs enseignements doivent être tirés de cette revue bibliographique.

L'adhésion entre polymères est un phénomène complexe faisant intervenir plusieurs propriétés des matériaux en contact. Leur rhéologie, leur réactivité chimique ou physique, leur rugosité sont autant de critères qui leur confèrent ou non des propriétés adhésives. Ces propriétés peuvent cependant être décrites en partie par la détermination de l'énergie de surface des matériaux. Suite à la mesure de l'angle de contact de plusieurs liquides sur la surface du matériau, l'énergie de surface est calculée à partir de modèles théoriques tels que ceux d'Owens-Wendt et de Good-van Oss. On considère que plus l'énergie de surface d'un matériau est faible, et moins il est susceptible de participer aux phénomènes d'adhésion. Celle-ci peut en effet être reliée à l'énergie réversible d'adhésion grâce à l'équation de Young-Dupré. Aujourd'hui encore, il est difficile d'accéder au travail d'adhésion résultant d'une rupture adhésive entre deux phases par le biais de tests mécaniques. Les tests permettant de s'en rapprocher le plus sont le test de pelage et le test de clivage. Cependant, ils ne sont pas adaptés pour tous types de matériaux ou d'assemblage.

Les résines époxyde sont des polymères thermodurcissables très souvent utilisées en tant qu'adhésifs structuraux. Au cours de leur réticulation, de nombreuses espèces réactives sont créées et favorisent les interactions avec les substrats à coller. La rhéologie de la résine au cours de la réticulation joue également un rôle important dans l'adhésion finale compte-tenu de sa facilité à épouser les moindres formes de la rugosité des pièces à assembler. A l'inverse, des matériaux tels que les polymères fluorés ou siloxane sont très connus pour leur faible adhésion. Il n'est d'ailleurs pas rare qu'ils soient associés à d'autres polymères par le biais de copolymérisations ou de traitements de surface pour leur conférer leurs propriétés de surface. Dans le cas des résines époxyde, on trouve également quelques exemples de modification de surface par des dérivés fluorés ou du polysiloxane. Toutefois, aux vues des exemples cités, il paraît évident que l'utilisation de dérivés fluorés pour diminuer l'énergie de surface d'une résine époxyde mène à de meilleurs résultats. En effet, il est possible de diminuer considérablement l'énergie de surface des résines époxydes avec de très faibles proportions de dérivé fluoré.

Sur des surfaces de si faible énergie, la rugosité peut diminuer plus encore la mouillabilité du matériau et donc son énergie de surface. Deux modèles (Wenzel et Cassie-

Baxter) sont souvent présentés pour expliquer ce phénomène. Le premier décrit que l'augmentation de l'aire réelle de la surface crée plus de sites de répulsion du liquide alors que le second met en avant le fait que le liquide n'ayant que très peu d'affinités avec la surface favorise l'établissement d'une interface triple liquide/air-matériau. Toutefois, la rugosité peut à l'inverse créer des sites d'ancrage mécanique pour la phase en contact et donc favoriser l'adhésion.

Références

- (1) Gooch, J. W. Encyclopedic Dictionary of Polymers. *Springer-Verlag*, **2007**.
- (2) Felder, E.;Darque-Ceretti, E. Adhésion et Adhérence. *CNRS*, **2003**.
- (3) KINLOCH, A. J. Review: The science of adhesion. Part. 1. Surface and interfacial aspects. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, **1980**, *15*, 2141-2166
- (4) Schmidt, R. G.;Bell, J. P. Epoxy Adhesion to Metals. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *75*, 33-71
- (5) Venables, J. D. Adhesion and durability of metal-polymer bonds. *Journal of Material Science*, **1984**, *19*, 2431-2453
- (6) Awaja, F.;Gilbert, M.;Kelly, G.;Fox, B.;Pigram, P. J. Adhesion of polymers. *Progress in polymer science*, **2009**, *34*, 948-968
- (7) Basin, V. E. Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, **1984**, *12*, 213-250
- (8) Baldan, A. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **2012**, *38*, 95-116
- (9) Jud, K.;Kausch, H. H.;Williams, J. G. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *Journal of Material Science*, **1981**, *16*, 204-210
- (10) Gerberich, W. W.;Cordill, M. J. Physics of Adhesion. *Report on Progress in Physics*, **2006**, *69*, 2157-2203
- (11) Voyutskii, S. S.;Vakula, V. L. Local compatibility and the adhesion of polymers. *Polymer Mechanics*, **1969**, *5*, 387-390
- (12) Baldan, A. Review. Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Material Science*, **2004**, *39*, 1-49

- (13) Gupta, B. S.;Reiniati, I.;Laborie, M.-P. G. Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**, 302, 388-395
- (14) Clearfield, H. M.;McNamara, D. K.;Davis, G. D. Adherend Surface Preparation for Ductural Adhesive Bonding, in: Adhesive Bonding, *Springer*, **1991**.
- (15) Minford, J. D. Durability Evaluation of Adhesive Bonded Structures, in: Adhesive Bonding, *Springer*, **1991**.
- (16) Moon, S. I.;Jang, J. The mechanical interlocking and wetting at the interface between argon plasma treated UHMPE fiber and vinyl ester resin. *Journal of Material Science*, **1999**, 34, 4219-4224
- (17) Kim, W.-S.;Yun, I.-H.;Lee, J.-J.;Jung, H.-T. Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer–metal interfaces using micro-patterned surface topography. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **2012**, 30, 408-417
- (18) Gent, A. N.;Lin, C.-W. Model Studies of the Effect of Surface Roughness and Mechanical Interlocking on Adhesion. *The Journal of Adhesion*, **1990**, 32, 113-125
- (19) Voyutskii, S. S.;Kaganoff, S.;Vakula, V. L. Autohesion and Adhesion of High Polymers. *John Wiley & Sons*, **1963**.
- (20) Stacer, G. G.;Schreuder-Stacer, H. L. Time-dependent Autohesion. *International Journal of Fracture*, **1989**, 39, 201-216
- (21) De Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *Journal of Chemical Physics*, **1971**, 55, 572-579
- (22) Lee, L.-H. Fundamentals of adhesion. *Plenium Press*, **1991**.
- (23) Roland, C. M.;Böhm, G. G. A. Macromolecular Diffusion and the Autoadhesion of Polybutadiene. *Macromolecules*, **1985**, 18, 1310-1314
- (24) Maloshuk, Y. S.;Titarenko, S. A.;Raevskii, V. G.;Voyutskii, S. S. Autohesion of commercial elastomer systems. *Polymer Mechanics*, **1968**, 4, 296-299
- (25) Joanicot, M.;Wong, K.;Cabane, B. Interdiffusion in Cellular Latex Films. *Macromolecules*, **1996**, 29, 4976-4984
- (26) Glude, R. K. Polyethylene autohesion under simultaneous deformation. *Polymer Mechanics*, **1968**, 4, 507-510
- (27) Linossier, I.;Gaillard, F.;Romand, M.;Feller, J. F. Measuring Water Diffusion in Polymer Films on the Substrate by Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 66, 2465-2473

- (28) Zanni-Deffarges, M. P.;Shanahan, M. E. R. Diffusion of water into an epoxy adhesive: comparison between bulk behaviour and adhesive joints. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **1995**, *15*, 137-142
- (29) Frigione, M.;Aiello, M. A.;Naddeo, C. Water effects on the bond strength of concrete/concrete adhesive joints. *Construction and Building Materials*, **2006**, *20*, 957-970
- (30) Philibert, J. Diffusion et transport de matière dans les solides. *Les Editions de Physique*, **1985**.
- (31) Lezervant, J. Activation des phénomènes de migration dans les emballages: Application à la sécurité alimentaire des aliments emballés. **2007**,
- (32) Borg, R. J.;Dienes, G. J. An introduction to Solide State Diffusion. *Academic press Inc.*, **1988**.
- (33) Lee, L.-H. Adhesive bonding. *Plenum Press*, **1991**.
- (34) Miller, J. D.;Ishida, H. Adhesive-Adherend Interface and Interphase, in: Fundamentals of Adhesion, *Plenum Press*, **1991**.
- (35) Plueddemann, E. P. Adhesion Through Silane Coupling Agents, in: Fundamentals of Adhesion, *Plenum Press*, **1991**.
- (36) Huntsberger, J. R. in: Treatise on Adhesion and Adhesives, *Marcel Dekke Incorporated*, **1967**.
- (37) Gutowski, W. Thermodynamics of Adhesion, in: Fundamentals of Adhesion, *Plenum Press*, **1991**.
- (38) Qin, R.-Y.;Schreiber, H. P. Adhesion at Partially Restructured Polymer Surfaces. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, *156*, 85-93
- (39) Burnett, D. J.;Thielmann, F.;Ryntz, R. A. Correlating thermodynamic and mechanical adhesion phenomena for thermoplastic polyolefins. *Journal of Coatings Technology and Research*, **2007**, *4*, 211-215
- (40) van Oss, C. J.;Chaudhury, M. K.;Good, R. J. Monopolar Surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1987**, *28*, 35-64
- (41) Van Oss, C. J.;Good, R. J.;Chaudhury, M. K. Additive and nonadditive surface-tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, **1988**, *4*, 884-891
- (42) Levine, M.;Ilkka, G.;Weiss, P. Relation of the critical surface tension of polymers to adhesion. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Letters*, **1964**, *2*, 915-919
- (43) Packham, D. E. Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2003**, *23*, 437-448

- (44) Young, T. An Essay on Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1805**, 85, 65-87
- (45) Girifalco, L. A.; Good, R. J. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. *Journal of Physical Chemistry*, **1957**, 61, 904-909
- (46) Good, R. J.; Girifalco, L. A. A THEORY FOR ESTIMATION OF SURFACE AND INTERFACIAL ENERGIES. III. ESTIMATION OF SURFACE ENERGIES OF SOLIDS FROM CONTACT ANGLE DATA. *Journal of Physical Chemistry*, **1960**, 64, 561-565
- (47) Schrader, M. E. Contact Angle and Vapor Adsorption. *Langmuir*, **1996**, 12, 3728-3732
- (48) Muller, J.-D. Etude des changements de phase de polymère dans le procédé de rotomoulage : coalescence et cristallisation couplées à la thermique du procédé, *Université de Lyon*, **2008**
- (49) Correia;N, T.;Moura, R.;J, J.;Saramago;B. J, V.;Calado;J. C, G. Estimation of the surface tension of a solid : Application to a liquid crystalline polymer. *Elsevier*, **1997**.
- (50) Fowkes, F. M. ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1964** 56, 40-52
- (51) Owens, D. K.;Wendt, R. C. ESTIMATION OF THE SURFACE FREE ENERGY OF POLYMERS. *Journal of Applied Polymer Science*, **1969**, 13, 1741-1747
- (52) Clint, J. H. Adhesion and components of solid surface energies. *Current opinion in Colloid and Interface Science*, **2001**, 6, 28-33
- (53) Clint, J. H. Adhesion under water: surface energy considerations. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2001**, 21, 267-273
- (54) Douillard, J. M. Note concerning the thermodynamic consistency of the "surface tension components" equations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1997**, 188, 511-515
- (55) Bico, J.;Tordeux, C.;Quéré, D. Rough wetting. *EUROPHYSICS LETTERS*, **2001**, 55, 214-220
- (56) Bico, J.;Marzolin, C.;Quere, D. Pearl Drops. *EUROPHYSICS LETTERS*, **1999**, 47, 220-226
- (57) Lafuma, A.;Quere, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 457-460
- (58) Quéré, D. Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, **2008**, 38, 71-99
- (59) Nosonovsky, M.;Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 14, 270-280

- (60) Bhushan, B.;Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.*, **2011**, *56*, 1-108
- (61) Munoz-Bonilla, A.;Bousquet, A.;Ibarboure, E.;Papon, E.;Labrugère, C.;Rodriguez-Hernandez, J. Fabrication and Superhydrophobic Behavior of Fluorinated Microspheres. *Langmuir*, **2010**, *26*, 16775-16781
- (62) Wenzel, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1936**, *28*, 988-994
- (63) Cassie, A. B. D.;Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of The Faraday Society*, **1944**, *40*, 546-550
- (64) Quéré, D. Les surfaces super-hydrophobes. *Images de la physique*, **2005**, 239-244
- (65) Yan, Y. Y.;Gao, N.;Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2011**, *169*, 80-105
- (66) Hong, L.;Pan, T. Surface microfluidics fabricated by photopatternable superhydrophobic nanocomposite. *Microfluidics and Nanofluidics*, **2011**, *10*, 991-997
- (67) Luo, Z.;Zhang, Z.;Wang, W.;Liu, W.;Xue, Q. Various curing conditions for controlling PTFE micro/nano-fiber texture of a bionic superhydrophobic coating surface. *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, *119*, 40-47
- (68) Song, h.-j.;Zhang, z.-z.;Men, x.-h. Superhydrophobic PEEK/PTFE composite coating. *Applied Physics A*, **2008**, *91*, 73-76
- (69) Lee, Y.;Yoo, Y.;Kim, J.;Widhiarini, S.;Park, B.;Park, H. C.;Yoon, K. J.;Byun, D. Mimicking a Superhydrophobic Insect Wing by Argon and Oxygen Ion Beam Treatment on Polytetrafluoroethylene Film. *Journal of Bionic Engineering*, **2009**, *6*, 365-370
- (70) Jucius, D.;Grigaliunas, V.;Mikolajunas, M.;Guobiene, A.;Kopustinskas, V.;Gudonyte, A.;Narmontas, P. Hot embossing of PTFE: Towards superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, **2011**, *257*, 2353-2360
- (71) Cortese, B.;D'Amone, S.;Manca, M.;Viola, I.;Cingolani, R.;Gigli, G. Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces. *Langmuir*, **2008**, *24*, 2712-2718
- (72) Wohl, C. J.;Belcher, M. A.;Chen, L.;Connell, J. W. Laser Ablative Patterning of Copoly(imide siloxane)s Generating Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, **2010**, *26*, 11469-11478

- (73) Fresnais, J.;Benyahia, L.;Chapel, J. P.;Poncin-Epaillard, F. Polyethylene ultrahydrophobic surface: synthesis and original properties. *The European Physical Journal Applied Physics*, **2004**, 26, 209-214
- (74) Fresnais, J.;Benyahia, L.;Chapel, J. P.;Poncin-Epaillard, F. Plasma Synthesis of Ultrahydrophobic Polymeric Surfaces, in: Surface Modification Technologies XVIII, **2005**.
- (75) Fresnais, J.;Benyahia, L.;Poncin-Epaillard, F. Dynamic (de)wetting properties of superhydrophobic plasma-treated polyethylene surfaces. *Surface and interface analysis*, **2006**, 38, 144-149
- (76) Fresnais, J.;Chapel, J. P.;Benyahia, L.;Poncin-Epaillard, F. Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2009**, 23, 447-467
- (77) Fresnais, J.;Chapel, J. P.;Poncin-Epaillard, F. Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces. *Surface & Coatings Technology*, **2006**, 200, 5296-5305
- (78) Bhushan, B. Lotus Effect - Roughness-Induced Superhydrophobic, in: Nanotribology and Nanomechanics - An Introduction, *Springer*, **2008**.
- (79) Bittoun, E.;Marmur, A. The Role of Multiscale Roughness in the Lotus Effect: Is It Essential for Super-Hydrophobicity? *Langmuir*, **2012**, 28, 13933-13942
- (80) Bhushan, B.;Jung, Y. C. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. *Ultramicroscopy*, **2007**, 107, 1033-1041
- (81) Bhushan, B.;Nosonovsky, M.;Jung, Y. C. Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces. *Journal of the Royal Society Interface*, **2007**, 4, 643-648
- (82) Jung, Y. C.;Bhushan, B. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. *Scripta Materialia*, **2007**, 57, 1057-1060
- (83) Nosonovsky, M.;Bhushan, B. Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Ultramicroscopy*, **2007**, 107, 969-979
- (84) Nosonovsky, M.;Bhushan, B. Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, **2005**, 11, 535-549
- (85) Créton, C. Micromécanismes de rupture des polymères, in: *JADH*, Trégastel, **2011**,
- (86) Vallat, M.-F. Les tests d'adhésion et la pertinence des mesures, in: *JADH*, Trégastel, **2011**,
- (87) Cognard, J. Science et Technologie du collage. *Presses Polytechniques Romandes*, **2000**.

- (88) Turunen, M. P. K.;Marjamäki, P.;Paajanen, M.;Lahtinen, J.;Kivilahti, J. K. Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallisation/epoxy interface. *Microelectronics Reliability*, **2004**, *44*, 993-1007
- (89) Kim, K.-S.;Kang, J.-H.;Choi, D.-G.;Kim, K.-W. Characterization of adhesion property between fused silica and thermoplastic polymer film in thermal nanoimprint lithography using a novel pull-off test. *Microelectronic Engineering*, **2011**, *88*, 855-860
- (90) Piens, M.;Deurwaerder, H. D. Effect of coating stress on adherence and on corrosion prevention. *Progress in Organic Coatings*, **2001**, *43*, 18-24
- (91) Moghadamzadeh, H.;H.Rahimi;M.Asadollahzadeh;A.R.Hemmati. Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2011**, *31*, 816-821
- (92) Coulon, J.-F.;Tournier, N.;Maillard, H. Atmospheric plasma activation and roughness towards adhesion enhancement of carbon/epoxy composite surfaces. *Submitted to Applied Surface Science*, **2012**,
- (93) Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion. ISO 4624. 2002
- (94) Projection thermique - Mesure de l'adhérence par essais de traction. EN 582. 1994
- (95) Revêtements métalliques et autres revêtements non organiques - Méthode de mesurage quantitatif de l'adhérence par essai de traction. EN 13144. 2003
- (96) Barrère, C.;Maso, F. D. Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Revue de l'Institut français du pétrole*, **1997**, *52*, 317-335
- (97) Bardonnat, P. Résines époxydes (EP) composants et propriétés, in: Techniques de l'ingénieur, **1992**, A 3465.
- (98) Fromonteil, C.;Bardelle, P.;Cansell, F. Hydrolysis and Oxidation of an Epoxy Resin in Sub- and Supercritical Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2000**, *39*, 922-925
- (99) Prolongo, S. G.;Rosario, G. d.;Urena, A. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2006**, *26*, 125-132
- (100) Matuszczak, S.;Feast, W. J. An approach to fluorinated surface coatings via photoinitiated cationic cross-linking of mixed epoxy and fluoroepoxy systems. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2000**, *102*, 269-277
- (101) Ratna, D. Epoxy resins, in: Handbook of Thermoset Resins, *Smithers Rapra*, **2009**, 155-186.

- (102) Tillet, G.;Bernard, B.;Bruno, A. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Progress in polymer science*, **2011**, *36*, 191-217
- (103) May, C. A.;Tanka, G. Y. Epoxy Resin Chemistry and Technology. *Marcel Dekker*, **1973**.
- (104) Rozenberg, B. A. KINETICS, THERMODYNAMICS AND MECHANISM OF REACTIONS OF EPOXY OLIGOMERS WITH AMINES. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *75*, 113-165
- (105) Vinnik, R. M.;Roznyatovsky, V. A. KINETIC METHOD BY USING CALORIMETRY TO MECHANISM OF EPOXY AMINE CURE REACTION Part II. On catalytic action of the amine excess. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, **2003**, *73*, 819-826
- (106) Shechter, L.;Wynstra, J.;Kurkijy, R. P. GLYCIDYL ETHER REACTIONS WITH AMINES. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1956**, *48*, 94-97
- (107) Flammersheim, H. J. Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition. *Thermochimica Acta*, **1998**, *310*, 153-159
- (108) Smith, I. T. THE MECHANISM OF THE CROSSLINKING OF EPOXIDE RESINS BY AMINES. *Polymer*, **1961**, *2*, 95-108
- (109) Mezzenga, R.;Boogh, L.;Månson, J.-A. E.;Pettersson, B. Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy-Amine Groups. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4373-4379
- (110) Vinnik, R. M.;Roznyatovsky, V. A. KINETIC METHOD BY USING CALORIMETRY TO MECHANISM OF EPOXY-AMINE CURE REACTION III. Determination of the thermokinetic parameters. *Journal of Thermal analysis and Calorimetry*, **2003**, *71*, 531-538
- (111) Enikolopiyan, N. S. NEW ASPECTS OF THE NUCLEOPHILIC OPENING OF EPOXIDE RINGS. *Pure and Applied Chemistry*, **1976**, *48*, 317-328
- (112) Ramos, J.;Pagani, N.;Riccardi, C.;Borrajo, J.;Goyanes, S.;Mondragon, I. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer*, **2005**, *46*, 3323-3328
- (113) Mounif, E. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif :Etude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement, *Ecole nationale supérieure d'Arts et Métiers*, **2008**
- (114) Sun, L. THERMAL RHEOLOGICAL ANALYSIS OF CURE PROCESS OF EPOXY PREPREG, *Graduate Faculty of the Louisiana State University*, **2002**

- (115) Vyazovkin, S.;Sbirrazuoli, N. Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1867-1873
- (116) Dusek, K. Network Formation in Curing of Epoxy Resins. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *78*, 1-59
- (117) Apicella, A.;Masi, P.;Nicolais, L. Rheological behaviour of a commercial TGDDM-DDS based epoxy matrix during the isothermal cure. *Rheologica Acta*, **1984**, *23*, 291-296
- (118) Eloundou, J. P.;Fève, M.;Gerard, J. F.;Harran, D.;Pascault, J. P. Temperature Dependence of the Behavior of an Epoxy-Amine System near the Gel Point through Viscoelastic Study. 1. Low-Tg Epoxy-Amine System. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6907-6916
- (119) Eloundou, J.-P.;Gerard, J.-F. o.;Harran, D.;Pascault, J. P. Temperature Dependence of the Behavior of a Reactive Epoxy-Amine System by Means of Dynamic Rheology. 2. High-Tg Epoxy-Amine System. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6917-6927
- (120) Ishii, Y.;Ryan, A. J. Processing of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) with Epoxy Resin. 2. Gelation Mechanism. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 167-176
- (121) Oleinik, E. F. Epoxy-Aromatic Amine Networks in the Glassy State Structure and Properties. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *80*, 49-99
- (122) Vinnik, R. M.;Roznyatovsky, V. A. KINETIC METHOD BY USING CALORIMETRY TO MECHANISM OF EPOXY-AMINE CURE REACTION IV. Thermochemistry of the epoxy-amine curing at the later stages of the reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2003**, *74*, 29-39
- (123) Pascault, J. P.;Williams, R. J. J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **1990**, *28*, 85-95
- (124) Aronhime, M. T.;Gillham, J. K. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *78*, 83-113
- (125) Williams, R. J. J.;Rozenberg, B. A.;Pascault, J.-P. Reaction-Induced Phase Separation in Modified Thermosetting Polymers. *Advances in Polymer Science*, **1997**, *128*, 95-156
- (126) Borrajo, J.;Riccardi, C. C.;Williams, R. J. J.;Siddiqi, H. M.;Michel, D.;Pascault, J. P. Thermodynamic analysis of reaction-induced phase separation in epoxy-based polymer dispersed liquid crystals (PDLC). *Polymer*, **1998**, *39*, 845-853
- (127) Girard-Reydet, E.;Sautereau, H.;Pascault, J. P.;Keates, P.;Navard, P.;Thollet, G.;Vigier, G. Reaction-induced phase separation mechanisms in modified thermosets. *Polymer*, **1998**, *39*, 2269-2280

- (128) Rath, S. K.;Chavan, J. G.;Sasane, S.;Jagannath;Patri, M.;Samui, A. B.;Chakraborty, B. C. Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus, surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior. *Applied Surface Science*, **2010**, 256, 2440-2446
- (129) Rath, S. K.;Chavan, J. G.;Sasane, S.;Srivastava, A.;Patri, M.;Samui, A. B.;Chakraborty, B. C.;Sawant, S. N. Coatings of PDMS-modified epoxy via urethane linkage: Segmental correlation length, phase morphology, thermomechanical and surface behavior. *Progress in organic coatings*, **2009**, 65, 366-374
- (130) Vladkova, T. Surface Modification Approach to Control Biofouling. *Marine and Industrial Biofouling*, **2009**, 4, 135-163
- (131) Novak, I.;Sysel, P.;Zemek, J.;Spirkova, M.;Velic, D.;Aranyosiova, M.;Florian, S.;Pollak, V.;Kleinova, A.;Lednický, F.;Janigova, I. Surface and adhesion properties of poly(imide-siloxane) block copolymers. *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 57-69
- (132) Yilgör, I.;McGrath, J. E. Polysiloxane Containing Copolymers: A survey of recent developments. *Advances in Polymer Science*, **1988**, 86, 1-86
- (133) Clarson, S. J.;Semlyen, J. A. Siloxane polymers. *Prentice Hall*, **1993**.
- (134) Kawakami, Y.;Murthy, R. A.;Yamashita, Y. Surface Active Properties of Silicone Containing Polymers. *Polymer Bulletin*, **1983**, 10, 368-372
- (135) Pouget, E.;Tonnar, J.;Lucas, P.;Lacroix-Desmazes, P.;Ganachaud, F.;Boutevin, B. Well-Architected Poly(dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry. *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 1233-1277
- (136) Bes, L.;Huan, K.;Khoshdel, E.;Lowe, M. J.;McConville, C. F.;Haddleton, D. M. Poly(methylmethacrylate-dimethylsiloxane) triblock copolymers synthesized by transition metal mediated living radical polymerization: bulk and surface characterization. *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 5-13
- (137) Nakamura, K.;Fujimoto, K.;Kawaguchi, H. Dispersion polymerization of methyl methacrylate using macro-azo-initiator. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 153, 195-201
- (138) Mahoney, C. M.;Gardella, J. A.;Rosenfeld, J. C. Surface Characterization and Adhesive Properties of Poly(imidesiloxane) Copolymers Containing Multiple Siloxane Segment Lengths. *Macromolecules*, **2002**, 35, 5256-5266
- (139) Zisman, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, in: Contact angle, Wettability and adhesion, *ACS*, **1964**, 1-51.

- (140) Kasemura, T.;Takahashi, S.;Nishihara, K.;Komatu, C. Surface modification of epoxy resin with telechelic silicone. *Polymer*, **1993**, *34*, 3416-3420
- (141) Liu, P.;Song, J.;He, L.;Liang, X.;Ding, H.;Li, Q. Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process. *European Polymer Journal*, **2008**, *44*, 940-951
- (142) Kirk-Othmer, R. E. The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine, in: Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley & Sons*, **1966**, 506-847.
- (143) Fox, H. W.;Zisman, W. A. THE SPREADING OF LIQUIDS ON LOW ENERGY SURFACES. I. POLYTETRAFLUOROETHYLENE. *Journal of Colloid Science*, **1950**, *5*, 514-531
- (144) Fox, H. W.;Zisman, W. A. THE SPREADING OF LIQUIDS ON LOW-ENERGY SURFACES. II. MODIFIED TETRAFLUOROETHYLENE POLYMERS. *Journal of Colloid Science*, **1952**, *7*, 109-121
- (145) Simons, J. H. Fluorine Chemistry. *Academic Press*, **1964**.
- (146) Brule, C. Dithioacétals de perfluorocétènes. Applications à la synthèse d'hétérocycles trifluorométhylés., *Université de Reims Champagne Ardennes*, **2004**
- (147) Poly, J.;Ibarboure, E.;Rodriguez-Hernandez, J.;Taton, D.;Papon, E. Reinforcing the Hydrophobicity of Polymeric Surfaces from Fluorinated Star Polymers and Nanogels. *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1299-1308
- (148) Kassis, C. M.;Steehler, J. K.;Betts, D. E.;Guan, Z.;Romack, T. J.;DeSimone, J. M.;Linton, R. W. XPS Studies of Fluorinated Acrylate Polymers and Block Copolymers with Polystyrene. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3247-3254
- (149) Tan, H.;Xie, X.;Li, J.;Zhong, Y.;Fu, Q. Synthesis and surface mobility of segmented polyurethanes with fluorinated side chains attached to hard blocks. *Polymer*, **2004**, *45*, 1495-1502
- (150) Kim, Y.-S.;Lee, J.-S.;Ji, Q.;McGrath, J. E. Surface properties of fluorinated oxetane polyol modified polyurethane block copolymers. *Polymer*, **2002**, *43*, 7161-7170
- (151) Kano, Y.;Akiyama, S.;Kasemura, T. Surface segregation and miscibility in blends of poly(ethyl acrylate) with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoroacetone). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **1995**, *15*, 219-224
- (152) Kano, Y.;Akiyama, S.;Kasemura, T. Surface enrichment in blends of poly(ethyl acrylate) with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoroacetone). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **1997**, *17*, 207-212

- (153) Kano, Y.;Akiyama, S. Estimation of surface tension and surface segregation of poly(ethyl acrylate)/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro acetone) blends. *Polymer*, **1996**, *37*, 4497-4503
- (154) Coulon, J.-F.;Maillard, H. Epoxy based composite surface analysis. A plasma treatment for wettability evolution. *European Physical Journal - Applied physics*, **2010**, *49*, 13111
- (155) Manca, M.;Cortese, B.;Viola, I.;Arico, A. S.;Cingolani, R.;Gigli, G. Influence of Chemistry and Topology Effects on Superhydrophobic CF[4]-Plasma-Treated Poly(dimethylsiloxane) (PDMS). *American Chemical Society*, **2008**.
- (156) van de Grampel, R. D.;Ming, W.;van Gennip, W. J. H.;van der Velden, F.;Laven, J.;Niemantsverdriet, J. W.;van der Linde, R. Thermally cured low surface-tension epoxy films. *Polymer*, **2005**, *46*, 10531-10537
- (157) Miccio, L. A.;Liaño, R.;Schreiner, W. H.;Montemartini, P. E.;Oyanguren, P. A. Partially fluorinated networks: Surface and tribological properties. *Polymer*, **2010**, *51*, 6219-6226
- (158) Lee, H.;Archer, L. A. Functionalizing polymer surfaces by field-induced migration of copolymer additives. 1. Role of surface energy gradients. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4572-4579
- (159) Sakellariou, P. EFFECT OF POLYMER COMPATIBILITY ON SURFACE ENRICHMENT IN POLYMER BLENDS. *Polymer*, **1993**, *34*, 3408-3415
- (160) Jalbert, C.;Koberstein, J. T.;Yilgor, I.;Gallagher, P.;Krukoni, V. MOLECULAR-WEIGHT DEPENDENCE AND END-GROUP EFFECTS ON THE SURFACE-TENSION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE). *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3069-3074
- (161) Walters, K. B.;Schwark, D. W.;Hirt, D. E. Surface characterization of linear low-density polyethylene films modified with fluorinated additives. *Langmuir*, **2003**, *19*, 5851-5860
- (162) Tanaka, K.;Takahara, A.;Kajiyama, T. Surface molecular aggregation structure and surface molecular motions of high-molecular-weight polystyrene low-molecular-weight poly(methyl methacrylate) blend films. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 863-869
- (163) Lee, H.;Archer, L. A. Functionalizing polymer surfaces by surface migration of copolymer additives: role of additive molecular weight. *Polymer*, **2002**, *43*, 2721-2728

Chapitre II. Matériaux et Méthodes

Sommaire

II.1. Matériaux utilisés	64
II.1.1. La résine époxyde et l'agent de réticulation	64
II.1.1.1. La résine époxyde.....	64
II.1.1.2. L'agent de réticulation	65
II.1.2. Les additifs perfluorés	67
II.1.3. Le polytétrafluoroéthylène	69
II.2. Synthèse et mise en œuvre des matériaux	69
II.2.1. Préparation des résines époxyde.....	69
II.2.2. Préparation des empreintes de polytétrafluoroéthylène.....	70
II.3. Techniques de caractérisation.....	71
II.3.1. Caractérisation de la réticulation des résines époxyde	71
II.3.1.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	71
II.3.1.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	71
II.3.1.2.1.Principe de la mesure	72
II.3.1.2.2.Application à la détermination d'enthalpies de réaction	72
II.3.1.3. La rhéométrie	73
II.3.1.3.1.Appareil et conditions expérimentales	73
II.3.2. Caractérisation des propriétés thermomécaniques des matériaux	74
II.3.2.1. Application de la DSC à l'analyse de la transition de premier ordre du polytétrafluoroéthylène (PTFE)	75
II.3.2.2. L'analyse mécanique dynamique (DMA)	76
II.3.3. Caractérisation de la surface des matériaux	76
II.3.3.1. Détermination de l'énergie de surface des matériaux par mesure d'angles de contact	76
II.3.3.1.1.Mesure des angles de contact par goniométrie.....	76
II.3.3.1.2.Principe de la mesure d'un angle de contact par goniométrie	76
II.3.3.1.3.Détermination de l'énergie de surface de l'échantillon.....	77
II.3.3.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des surfaces	78
II.3.3.2.1.Principe de l'analyse XPS.....	79
II.3.3.2.2.XPS angulaire	80
II.3.3.3. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)	81
II.3.3.3.1.Appareillage et conditions expérimentales	81

<i>II.3.3.3.2.Principe de la microscopie électronique à balayage</i>	81
II.3.4. Caractérisation de l'interface entre deux matériaux : Le test du plot collé	82
II.3.4.1. Description du montage	82

Chapitre II. Matériaux et Méthodes

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. La résine époxyde et l'agent de réticulation

II.1.1.1. La résine époxyde

La résine utilisée dans le cadre de cette thèse est une résine époxyde sans solvant à base de bisphénol A Polypox E 064 LV (Diglycidyl Ether de Bisphénol A) (Dow Chemical Company) nommée par la suite DGEBA. Sa masse par équivalent de fonctions époxyde (EEW, Epoxy Equivalent Weight) est de 179 ± 9 g/équivalent (données fournisseur). L'incertitude provient du fait que toutes les molécules de bisphénol A ne comportent pas le même nombre de fonctions époxyde.

$$EEW = \frac{\text{Masse molaire moléculaire de la résine}}{\text{Nombre de fonctions époxydes par molécule}}$$

Le spectre FTIR de la DGEBA est présenté en figure II-1 et les bandes d'absorption caractéristiques sont répertoriées dans le tableau II-1.

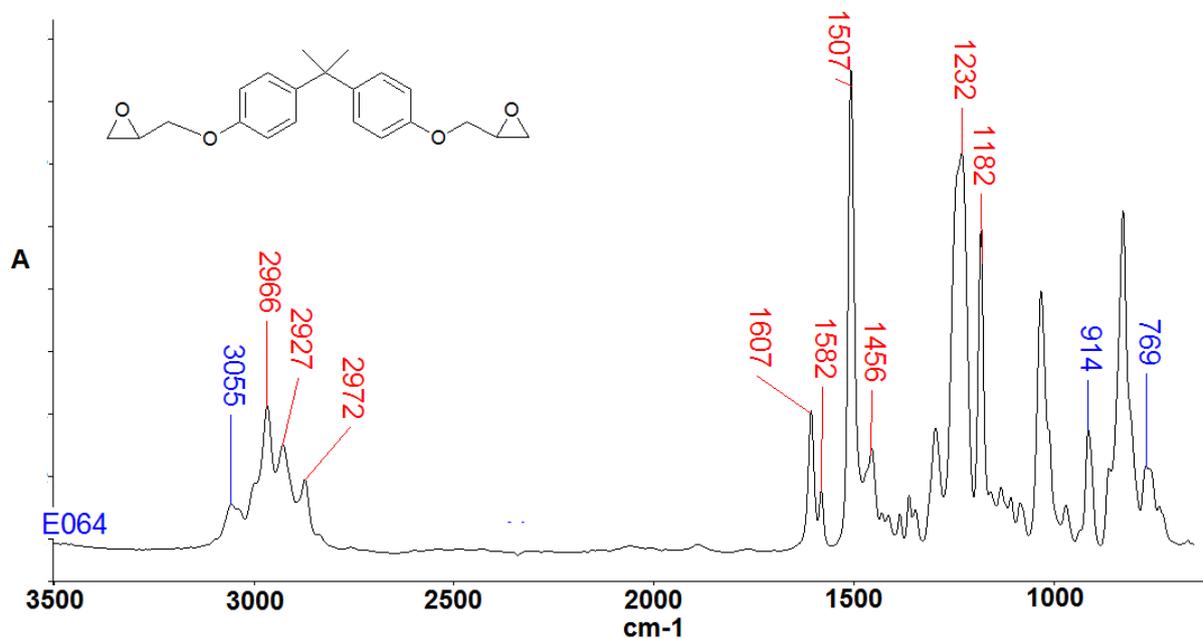


Figure II-1. Spectre FTIR de la résine époxyde

Groupement	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
Oxirane	3055	Etirement du groupe méthylène terminal
	914	Etirement asymétrique du cycle (bande 11 γ)
	769	Etirement asymétrique du cycle (bande 12γ)
	2966 / 2927 / 2872	Etirement des liaisons CH
Cycle aromatique	1607 /1581 et 1507 /1456	Etirement du noyau aromatique
	1232 et 1182	Déformation dans le plan des liaisons CH
	826	Déformation hors du plan des liaisons CH

Tableau II-1. Principales bandes d'absorption FTIR de DGEBA

Le comportement en température de cette résine, déterminé par DSC, indique qu'aucune réaction ou dégradation du produit n'a lieu dans la plage de températures testée (40-250°C, vitesse de balayage 10°C/min)

II.1.1.2. L'agent de réticulation

L'agent de réticulation utilisé est une diamine aromatique : la 4,4'-méthylènebis(2,6-diéthylaniline) (Fig. II-2) commercialisé par Lonza et noté « MDEA » par la suite.

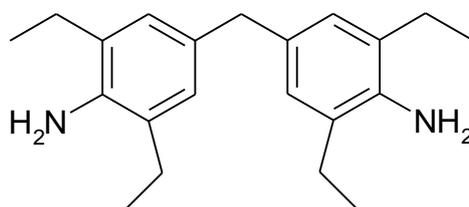


Figure II-2. Représentation d'une molécule de MDEA

Pour un agent de réticulation aminé, l'équivalent d'EEW se nomme AHEW (Amine Hydrogen Equivalent Weight) Ce rapport permet d'évaluer le nombre d'hydrogène labiles et s'exprime par l'équation:

$$AHEW = \frac{\text{Masse molaire moléculaire de l'agent de réticulation}}{\text{Nombre d'hydrogènes labiles par molécule}}$$

Dans le cas du MDEA, $M = 310.48 \text{ g.mol}^{-1}$ et la molécule comporte 4 atomes d'hydrogène labiles. De ce fait $AHEW = 77.62 \text{ g/équivalent}$.

Le spectre FTIR de MDEA est présenté en figure II-3 et les bandes caractéristiques sont répertoriées dans le tableau II-2.

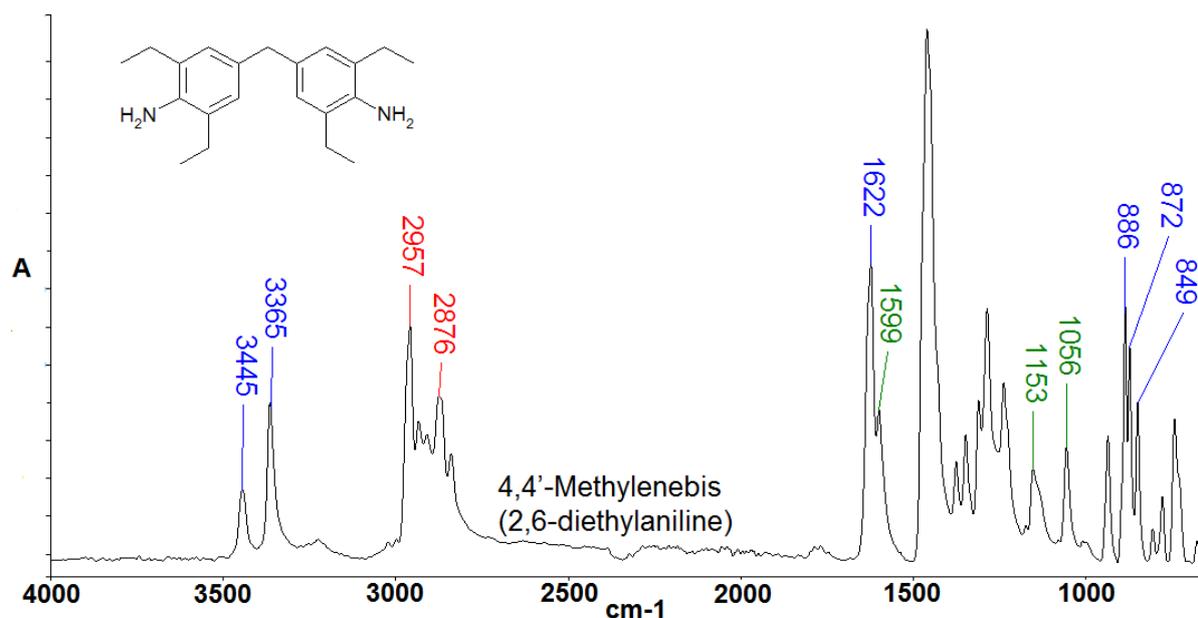


Figure II-3. Spectre FTIR de l'agent de réticulation (MDEA)

Groupement	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
Amine	3445	Etirement asymétrique de la liaison $\phi\text{-NH}_2$
	3365	Etirement symétrique de la liaison $\phi\text{-NH}_2$
	1622	Déformation dans le plan de la liaison N-H
	886 / 872 / 849	Déformation hors du plan des liaisons N-H
Cycle aromatique	2800 – 3000	Etirement des C-H aromatiques
	1599	Etirement du noyau aromatique
	1153 / 1056	Déformation dans le plan des liaisons CH
C_2H_5	2957 / 2876	Etirement asymétrique et symétrique des CH_2 et CH_3

Tableau II-2. Bandes d'absorption FTIR caractéristiques de MDEA

Le thermographe réalisé par analyse DSC de MDEA à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. II-4) montre une fusion à une température de 92.5°C (pic endothermique). Aucun autre phénomène thermique n'intervient sur la plage de températures ($50 - 250^\circ\text{C}$).

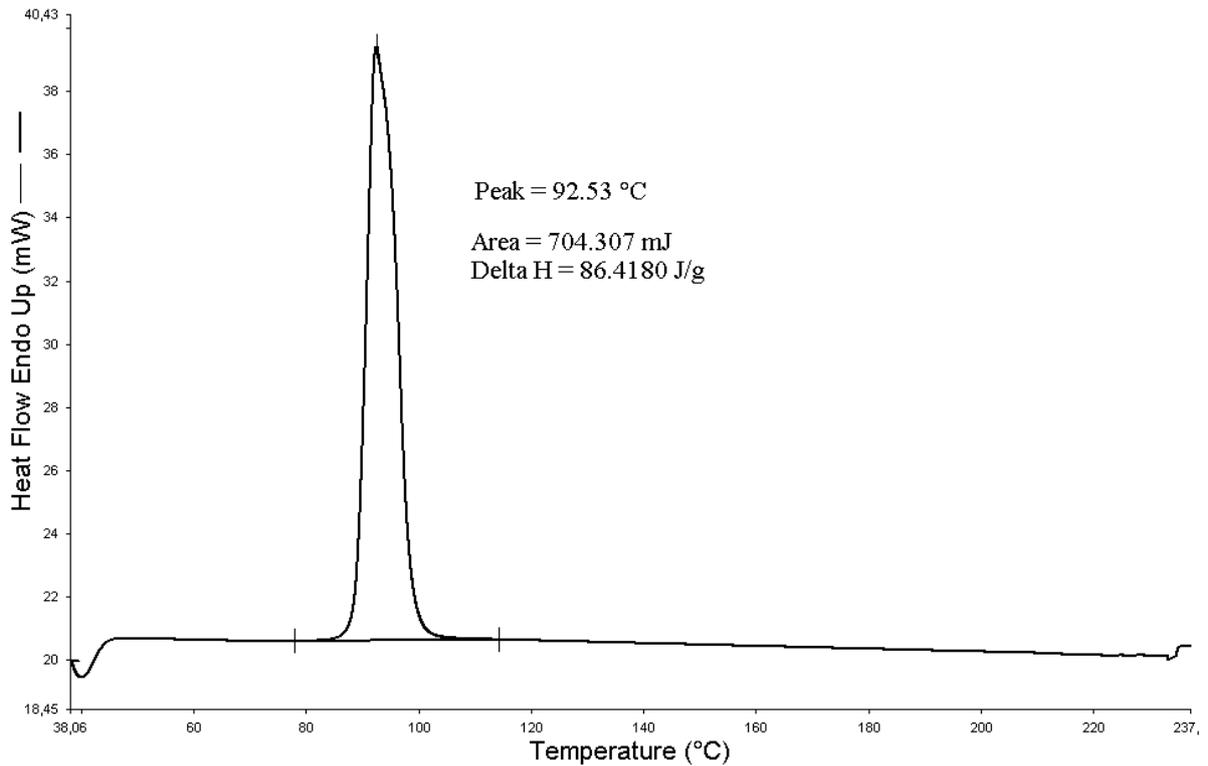


Figure II-4. Thermographe de la MDEA

Les proportions de MDEA et de DGEBA ont été déterminées théoriquement pour répondre au rapport stœchiométrique défini par les valeurs de AHEW et EEW.

II.1.2. Les additifs perfluorés

Trois additifs perfluorés sont utilisés dans cette étude. Il s'agit de l'acide perfluoroheptanoïque (F13, Fig. II-5.a), de l'acide perfluorononanoïque (F17, Fig. II-5.b) et de l'acide tricosafuorododecanoïque (F23, Fig. II-5.c) commercialisés par Aldrich. Ils sont constitués d'une chaîne entièrement fluorocarbonée terminée par une fonction acide carboxylique.

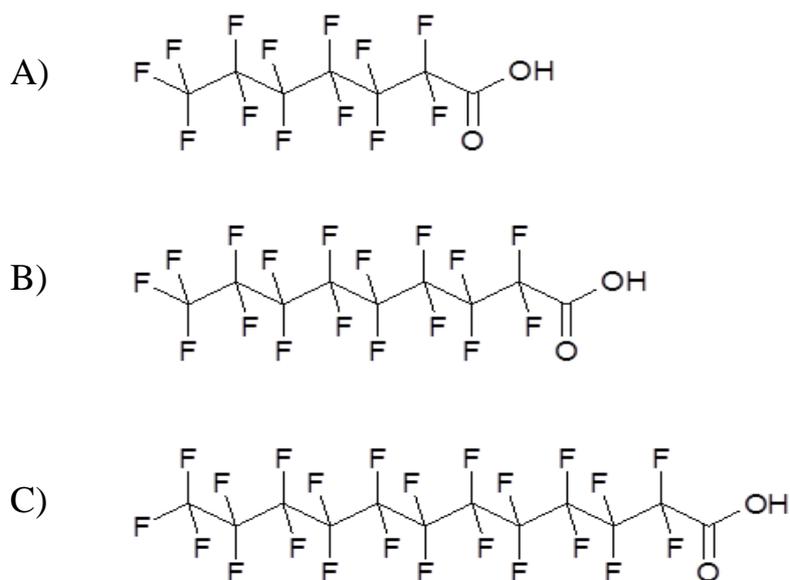


Figure II-5. Représentation des molécules d'acide (A) perfluoroheptanoïque (F13) ; (B) perfluorononanoïque (F17) ; et tricosafuorododecanoïque (F23)

Les données concernant ces trois produits sont référencées dans le tableau II-3.

Molécule	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
F13	364,1	<25	175
F17	464,1	58-62	218
F23	614,1	105-108	245

Tableau II-3. Caractéristiques des acides perfluorés fournis par Aldrich

Le spectre FTIR d'un acide perfluoré (ici le F13) est montré en figure II-6 et les bandes caractéristiques sont présentées dans le tableau II-4.

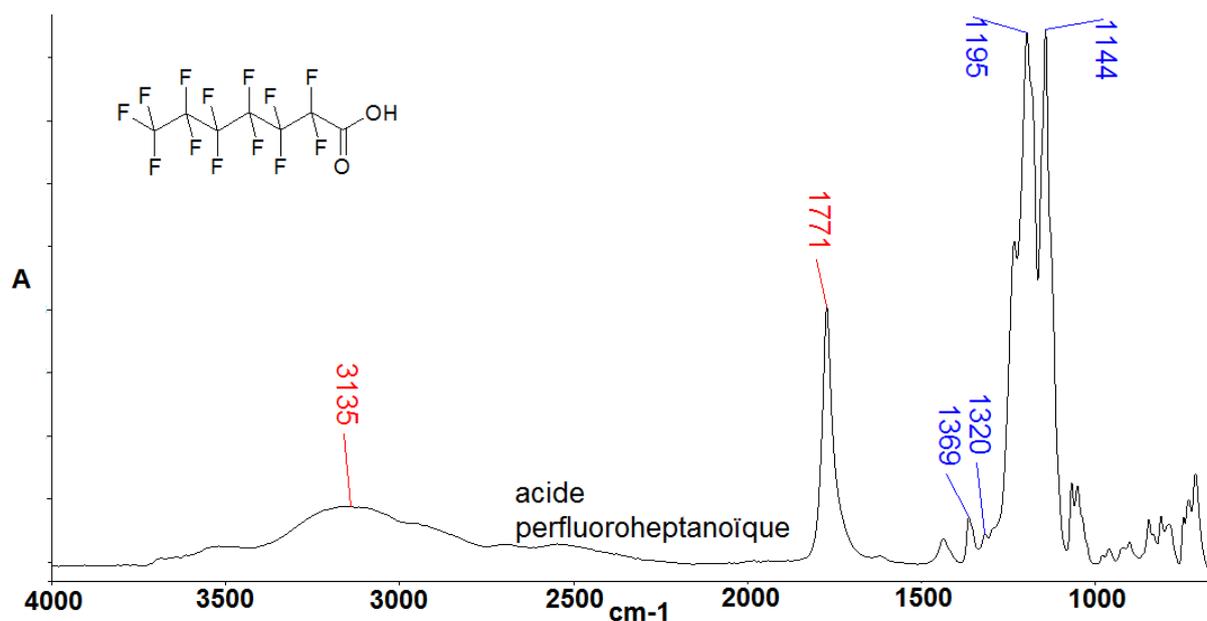


Figure II-6. Spectre FTIR de l'acide perfluoroheptanoïque (F13)

Groupement	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
Acide	3135	Etirements de la liaison O-H
	1771	Etirement de la liaison C=O
Carboxylique	970	Vibration hors du plan de la liaison O-H acide
	1369 / 1320	Etirement des liaisons C-F d'un CF ₃
CF ₂	1195 / 1144	Etirement des liaisons C-F d'un CF ₂

Tableau II-4. Bandes d'absorption caractéristiques de l'acide perfluorononanoïque

II.1.3. Le polytétrafluoroéthylène

Pour la réalisation de substrats rugueux, des empreintes en polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont utilisées. Des plaques de PTFE de 4mm d'épaisseur ont été fournies par Maceplast et Alta Technologies.

II.2. Synthèse et mise en œuvre des matériaux

II.2.1. Préparation des résines époxyde

Dans un premier temps, la résine époxyde maintenue sous agitation magnétique est préchauffée à une température suffisante pour solubiliser l'additif perfluoré ainsi que l'agent de réticulation (Tab. II-5) à l'aide d'un bain d'huile. Dans le cas d'une formulation incluant un acide perfluoré, l'agent de réticulation est progressivement ajouté en second temps. Une

fois cette étape terminée, la température du mélange est ramenée à 80°C afin d'ajouter l'agent de réticulation. Les masses de résine époxyde et d'agent de réticulation respectent les proportions suivantes : $m_{MDEA} = 0.434 m_{DGEBA}$. Cette proportion est calculée en prenant en compte les valeurs d'EEW et d'AHEW. Le mélange est ensuite versé dans une coupelle en aluminium puis placé dans une étuve à température de réticulation (180°C). Le temps de réticulation dépend de la température fixée.

Molécules à solubiliser	Température de mélange (°C)
MDEA	80
F13	70
F17	90
F23	110

Tableau II-5. Température nécessaire à la solubilisation de différentes molécules dans la résine époxyde

II.2.2. Préparation des empreintes de polytétrafluoroéthylène

Des échantillons de PTFE de 20 mm de côté et de 4 mm d'épaisseur sont découpés. Ces dimensions sont choisies pour éviter toute déformation des échantillons lors du recuit. Les échantillons sont ensuite polis. Pour cela, un pré-polissage est réalisé à l'aide d'un papier abrasif SiC fourni par Struers (Pays-Bas), suivi d'un polissage avec un tissu imprégné de suspension de particules de diamant (Struers) et d'un lubrifiant. Plusieurs tailles de diamant sont utilisées (9, 3 et 1 μm de diamètre). Ces opérations sont réalisées jusqu'à l'obtention d'une surface homogène à l'œil. Entre chaque étape, l'échantillon est rincé à l'eau et à l'éthanol afin d'éliminer tous les copeaux. A l'issue du polissage, les surfaces PTFE sont rincées à l'eau désionisée, puis à l'éthanol sous ultrasons pendant 15 minutes. Elles sont ensuite séchées 30 min à 60 °C. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite soumis à un cycle thermique qui sera détaillé dans la partie VI. Ce cycle thermique est réalisé à l'aide d'un four à moufles.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Caractérisation de la réticulation des résines époxyde

Dans notre étude, la synthèse des résines époxyde a fait l'objet d'un suivi au cours du temps. Pour ce faire, trois techniques d'analyse ont été utilisées :

- la spectroscopie infrarouge à **transformée de Fourier** (FTIR)
- l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)
- la rhéométrie

L'analyse croisée des résultats obtenus par ces 3 techniques a permis d'identifier non seulement les processus réactionnels au cours de la réticulation mais également la cinétique de cette réaction.

II.3.1.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé pour les mesures IR est un spectromètre Spectrum One à transformée de Fourier (FT-IR) commercialisé par Perkin Elmer. L'appareil dispose de deux procédés d'analyse à savoir par transmission ou par réflexion totale atténuée (ATR-IR). C'est ce dernier procédé que nous avons utilisé pour mener à bien nos mesures. En effet, ce mode d'analyse permet d'étudier sans préparation préalable la résine époxyde dans ses différents états : liquide visqueux, solide pâteux, solide. Le cristal utilisé est un composite ZnSe/Ge dont l'indice est $n_{\text{cristal}}=2.4$. Il permet d'analyser l'échantillon sur une profondeur maximale de 5 μm . 10 scans sont réalisés par analyse. La correction ATR est effectuée par le logiciel Spectrum en considérant un contact parfait entre l'échantillon et le cristal (paramètre = 0).

II.3.1.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'appareil utilisé pour les analyses est le Pyris 6 DSC commercialisé par Perkin Elmer. C'est un appareil de type flux thermique dont le dissipateur thermique est un disque en alliage nickel/chrome. L'échantillon est placé dans une capsule percée en aluminium. La capsule utilisée en référence est identique à celle utilisée pour les échantillons.

Pour mener à bien cette analyse, 4 mg de résine époxyde sont introduits dans la capsule en aluminium. Celle-ci, ensuite placée dans une étuve, subit le cycle thermique choisi selon la formulation. A l'issue de ce cycle, la capsule est immédiatement plongée dans l'azote

liquide de façon à stopper le plus rapidement possible la réticulation. L'échantillon ainsi préparé est ensuite analysé par DSC sous azote à une vitesse de montée de 10°C/min.

II.3.1.2.1. Principe de la mesure

La calorimétrie différentielle compare en continu le flux thermique imposé à l'échantillon analysé à celui imposé à une référence. En effet, durant une analyse DSC, le flux thermique nécessaire pour faire varier la température de l'échantillon à une vitesse imposée, est mesuré en continu grâce à un thermocouple lié à un dissipateur thermique. Dans le même temps, le flux thermique nécessaire pour appliquer à la référence la même variation de température est mesuré de la même façon. La différence entre ces deux flux est directement proportionnelle à la capacité calorifique du matériau de l'échantillon.

II.3.1.2.2. Application à la détermination d'enthalpies de réaction

Lors de la réticulation d'une résine époxyde, la réaction d'addition nucléophile est très exothermique. Par analyse DSC, on observe généralement un pic exotherme de réaction (Fig. II-7) caractérisé par la température à laquelle la vitesse de la réaction est maximale (maximum du pic). L'aire de ce pic est directement proportionnelle à l'enthalpie de la réticulation observée.

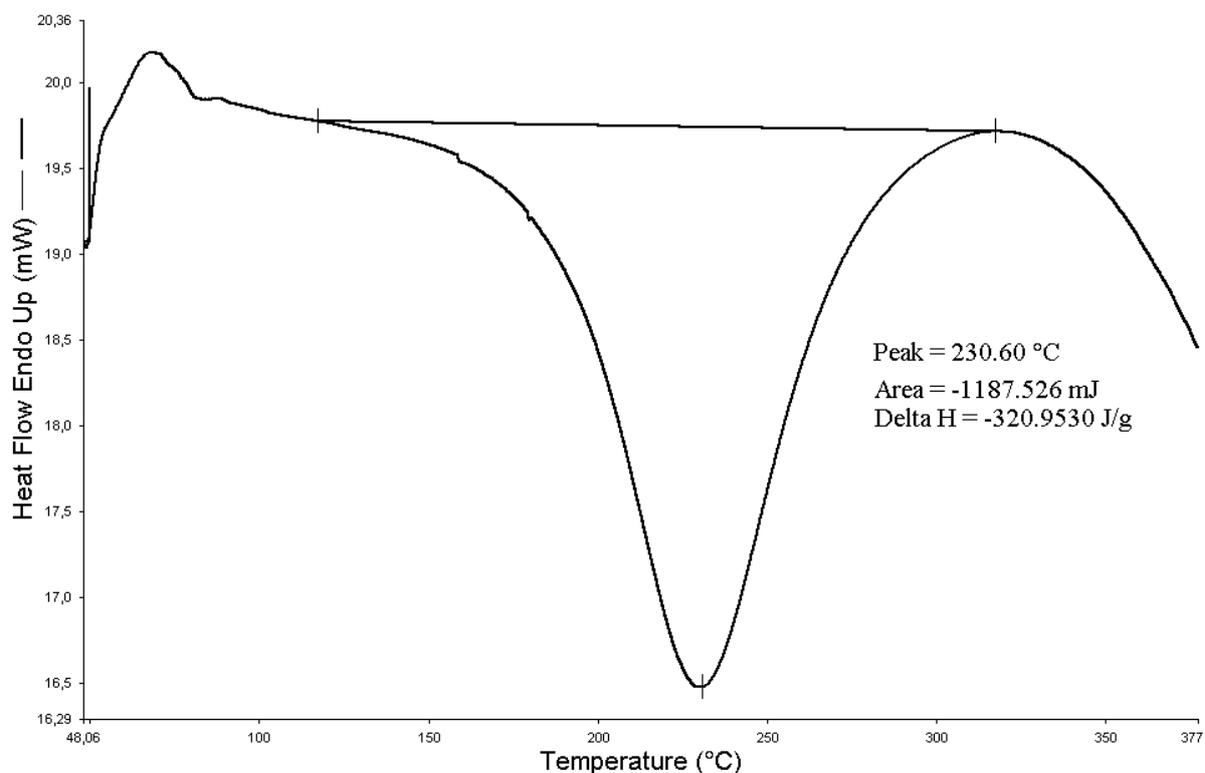


Figure II-7. Pic exothermique observé lors de la réticulation d'une résine époxyde

II.3.1.3. La rhéométrie

II.3.1.3.1. Appareil et conditions expérimentales

Au cours de la réticulation d'une résine époxyde, la viscosité du mélange augmente du fait de l'apparition d'oligomères puis du réseau tridimensionnel. Lors de nos travaux, le suivi rhéocinétique du système réactif a été effectué à l'aide d'un rhéomètre ARES G2 à déformation imposée commercialisé par TA instruments. Les mesures sont effectuées en géométrie plan-plan à déformation contrôlée en utilisant un jeu de plateaux jetables de 25 mm de diamètre. Les plateaux comportent une tranchée permettant l'écoulement du surplus de résine. Pour les mesures de viscosité initiale, des plateaux plus grands de 40 mm de diamètre ont été utilisés afin d'augmenter le couple et donc la fiabilité des mesures. Le seuil entre les deux plans est de l'ordre d'un millimètre. Le taux de cisaillement est initialement fixé à 200% puis diminue lorsque la viscosité du mélange augmente. Dans les premiers temps de réticulation, un taux de cisaillement élevé permet d'amplifier la contrainte mesurée alors qu'en fin de réticulation, la diminution du taux de cisaillement permet de prolonger la mesure sans atteindre la limite de détection de l'appareillage.

II.3.1.3.2. Principe de l'analyse rhéologique

Lors d'une analyse rhéologique, le rotor impose une contrainte de cisaillement à l'échantillon. Cette contrainte est ensuite partiellement restituée au stator dépendant des propriétés rhéologiques de l'échantillon. La différence entre la contrainte imposée et la contrainte mesurée est analysée et permet d'accéder à des grandeurs caractéristiques telles que la viscosité (η), le module de conservation (G') ou encore le module de perte (G''). En effet, si l'on considère un fluide viscoélastique (cas de la majorité des liquides), son comportement rhéologique résulte de ses comportements élastique et visqueux. Le comportement élastique permet de stocker sous forme d'énergie potentielle le travail mécanique apporté par le cisaillement imposé par le rotor et de la restituer au stator. Le comportement visqueux quant à lui ne permet pas de stocker cette énergie. Elle est donc dissipée et non restituée au stator. Lorsqu'une contrainte cyclique est appliquée, le tracé de la contrainte en fonction du temps forme une sinusoïde. La déformation mesurée forme également une sinusoïde d'amplitude proportionnelle à celle de la contrainte. Cette seconde sinusoïde est cependant décalée de la première d'un angle δ variant entre 0 et 90° selon que l'échantillon ait un comportement élastique ($\delta=0^\circ$), visqueux ($\delta=90^\circ$) ou viscoélastique ($0<\delta<90$) (Fig. II-8).

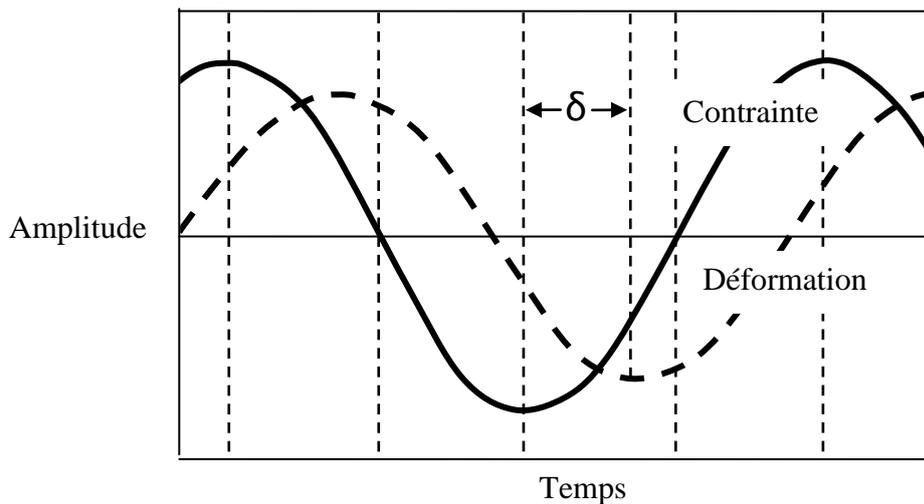


Figure II-8. Matériau viscoélastique: amplitudes de la contrainte et de la déformation en fonction du temps. δ est la phase qui définit le retard de la déformation par rapport à la contrainte

En considérant $G^* = \tau^*/\gamma^*$ comme le rapport entre la contrainte complexe ($\tau^* = \tau_0 e^{i\omega t}$) et la déformation complexe ($\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t - \delta}$) il est alors possible d'écrire $G^* = G' + iG''$ où G' et G'' sont respectivement les modules de conservation et de perte caractéristiques des caractères élastique et visqueux de l'échantillon.

II.3.2. Caractérisation des propriétés thermomécaniques des matériaux

Les propriétés mécaniques d'un matériau varient avec sa température d'utilisation. Pour les homopolymères, deux transitions sont généralement observées : une transition de premier ordre qui est sa fusion et une transition du second ordre correspondant à sa transition vitreuse. Cependant, dans le cas de polymères thermodurcissables tels que les résines époxyde, seule une transition vitreuse du matériau intervient du fait du réseau tridimensionnel. A l'inverse, dans le cas de polymères de haute cristallinité tels que le polytétrafluoroéthylène, seule la fusion du matériau pourra être observée. Selon le type de transition que l'on souhaite observer, deux méthodes expérimentales sont utilisées :

- L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) dont nous avons déjà vu le principe
- L'analyse mécanique dynamique (DMA)

II.3.2.1. Application de la DSC à l'analyse de la transition de premier ordre du polytétrafluoroéthylène (PTFE)

L'analyse de la transition de premier ordre des échantillons de PTFE a été réalisée par DSC (Pyris 6 DSC). A l'issue du cycle thermique imposé au matériau, une fraction de l'échantillon ($m < 10\text{mg}$) est prélevée et placée dans une capsule percée, en aluminium. L'échantillon est ensuite analysé à une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 150°C et 350°C . Une isotherme de 5 minutes à 150°C est réalisée avant la montée en température pour s'assurer que la température de l'échantillon en début d'analyse correspond à celle qui est fixée. Seule la fusion est mesurée, la transition vitreuse d'un tel matériau (autour de 105°C [1]), étant difficilement observable en DSC du fait du très haut degré de cristallinité du polymère. D'autre part, en choisissant une température maximale de 350°C , la dégradation du matériau est négligeable, la perte de masse étant très faible ($0.002\ \%/h$ à 390°C).

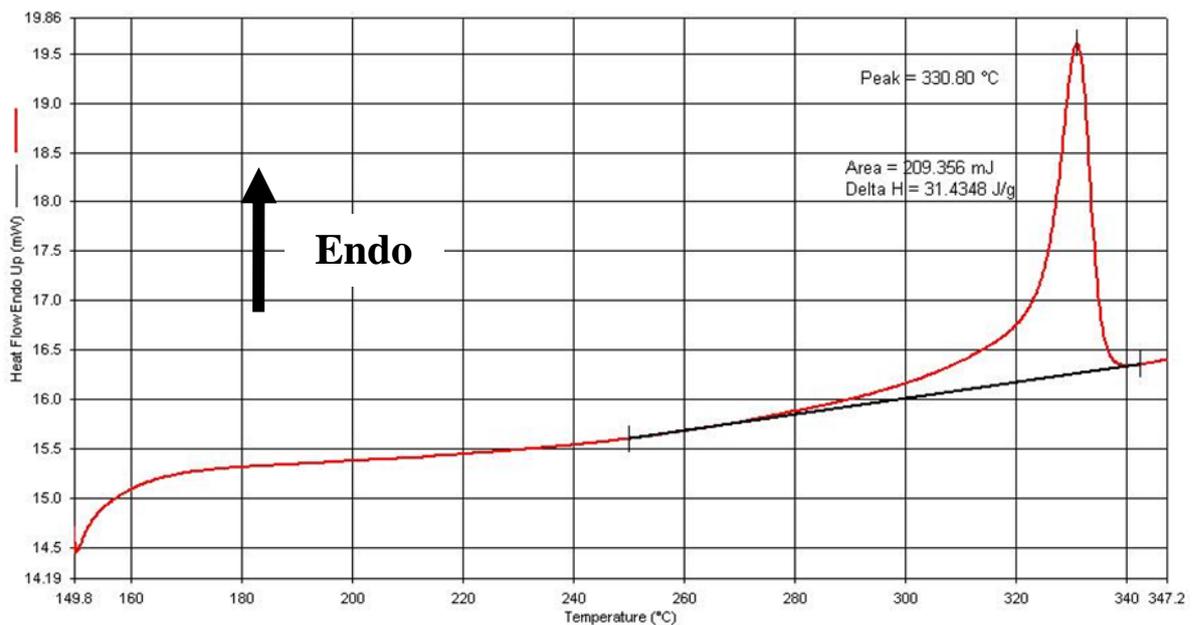


Figure II-9. Pic de fusion du polytétrafluoroéthylène observé lors d'une analyse DSC de l'échantillon entre 150°C et 350°C menée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La fusion du PTFE se traduit en DSC par l'apparition d'un pic endotherme (Fig. II-9). Elle intervient dans le cas du PTFE autour de 330°C .

II.3.2.2. L'analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique est un moyen efficace de déterminer la température de transition vitreuse d'un polymère thermodurcissable tel que les résines époxyde. L'appareil utilisé est le DMA 50 commercialisé par Metravib. Il permet d'effectuer des essais à contrainte ou à déformation imposée.

II.3.3. Caractérisation de la surface des matériaux

II.3.3.1. Détermination de l'énergie de surface des matériaux par mesure d'angles de contact

II.3.3.1.1. Mesure des angles de contact par goniométrie

La mesure des angles de contact consiste à mesurer l'angle que forme une goutte d'un liquide en son point de contact avec la surface d'un solide (l'échantillon) et la phase gazeuse (ici, l'atmosphère) (Fig. II-10). Elle s'effectue à l'aide d'un goniomètre.

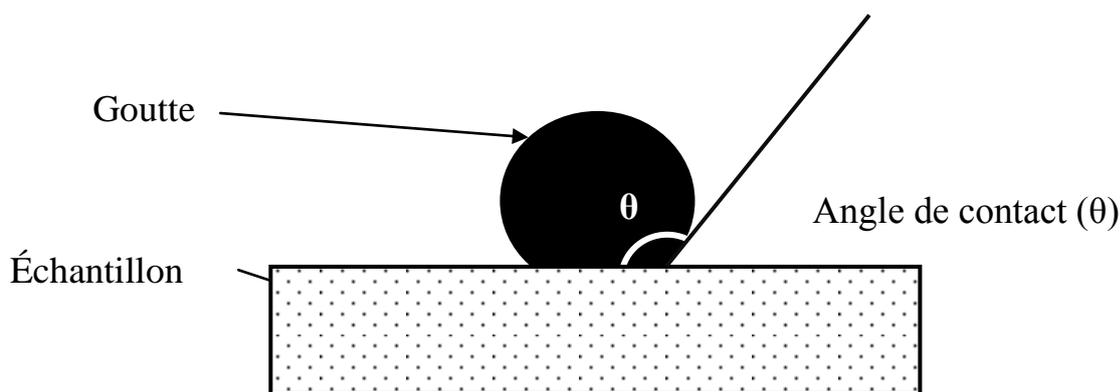


Figure II-10. Représentation schématique d'un angle de contact

L'appareil utilisé pour les mesures d'angle de contact est un goniomètre semi-automatique Digidrop Contact Angle Meter commercialisé par GBX scientific instruments muni d'un système d'acquisition. Des gouttes de 5 μ L de volume sont déposées sur la surface à analyser en suivant la méthode de la goutte sessile et l'angle de contact initial est mesuré. 10 mesures d'angle sont effectuées systématiquement pour chaque goutte sur chaque surface.

II.3.3.1.2. Principe de la mesure d'un angle de contact par goniométrie

La mesure de l'angle se fait par une technique de trigonométrie, la base d'un triangle est dessinée au niveau de la surface de contact de la goutte et ses deux autres côtés se rejoignent au sommet de la goutte (Fig. II-11).

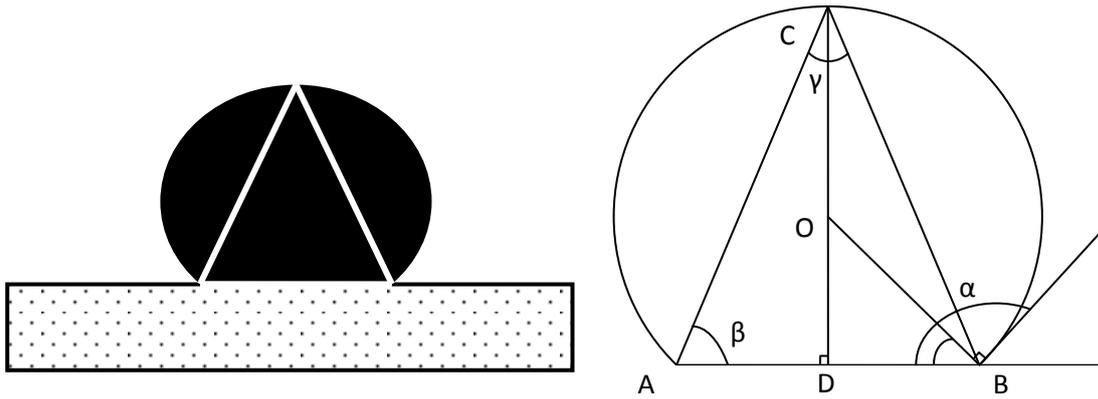


Figure II-11. Schéma géométrique permettant le calcul d'un angle de contact (cas d'une goutte sphérique et d'un angle de contact supérieur à 90°)

Si on utilise un modèle sphérique, l'angle de contact α se retrouve alors par trigonométrie :

$$\text{D'après le théorème d'Al Kashi : } \gamma = \cos^{-1} \left(\frac{BC^2 + AC^2 - AB^2}{2 \times BC \times AC} \right)$$

$$\text{On en déduit le rayon : } OB = r = \sqrt{\frac{CB^2}{2 \times \cos(\gamma/2)}}$$

$$\text{On peut maintenant définir l'angle } \widehat{DBO} = \cos^{-1}(DB/r)$$

$$\text{Donc dans cet exemple : } \alpha = \widehat{DBO} + 90$$

Le goniomètre semi-automatique n'est utilisé que pour la mesure d'angle de contact compris entre 20 et 130° . Pour les angles de contact en dehors de cette plage de valeurs, un goniomètre manuel permettant une mesure directe de l'angle de contact est utilisé. En effet, les modèles géométriques proposés par les appareillages automatiques présentent souvent des limites lorsque l'angle à mesurer est trop important ou trop faible. Dans le cas du goniomètre manuel (Ramé-Hart 100-00-230), de l'autre côté de l'axe optique se situe une lunette amovible qui permet de placer l'échantillon sur le foyer objet et de projeter son image à l'infini. La lunette est munie d'une lentille possédant un axe horizontal et des graduations d'angles.

II.3.3.1.3. Détermination de l'énergie de surface de l'échantillon

La méthode d'Owens-Wendt (eq. 2.1) a été préférée à la méthode de Good-Van Oss. Certes, cette dernière permet d'accéder aux composantes acides et basiques d'une surface.

Toutefois, la méthode d'Owens-Wendt est largement suffisante pour déterminer la composante dispersive d'une surface. La mesure des angles de contact de deux liquides sondes permet la détermination de l'énergie de surface des résines.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \times \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \times \gamma_L^p} \quad (2.1)$$

Où,

- θ est l'angle de la goutte de liquide utilisé (eau ou diiodomethane dans notre cas) ;
- γ_L est la tension de surface totale du liquide sonde ;
- γ_S^p et γ_S^d sont respectivement les composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface du solide étudié ;
- γ_L^p et γ_L^d sont respectivement les composantes polaire et dispersive de la tension de surface du liquide sonde.

L'équation 2.1 permet de remonter aux composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface. Ces trois grandeurs sont reliées par la formule 2.2 :

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (2.2)$$

Les valeurs des tensions de surface des liquides sont données dans la littérature, seuls les deux composantes de l'énergie de surface du solide sont inconnues, d'où l'utilisation de deux liquides pour nos mesures.

II.3.3.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des surfaces

La composition chimique de la surface d'un matériau est parfois très différente de celle observée au cœur du même matériau. Ces différences ont lieu sur des profondeurs très faibles (parfois quelques nanomètres) qui ne sont analysables que par des techniques d'extrême surface. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est l'une d'entre elles. Elle permet une analyse sur une profondeur allant de 1 à une dizaine de nanomètres.

L'appareil utilisé pour nos analyses XPS est un spectromètre de photoélectrons X Axis Nova commercialisé par Kratos Analytical (Angleterre). La source de rayonnements X utilisée est la raie K-alpha du Magnésium (MgK_{α}). Les échantillons sont préparés de façon à

ce qu'ils aient une épaisseur inférieure au millimètre et qu'ils n'excèdent pas 1 cm de coté. L'appareil dispose d'un système de neutralisation de type « flood gun » permettant de compenser les charges induites lors de l'analyse d'un matériau isolant par le biais d'un excès d'électrons.

Les spectres larges sont réalisés avec un canal d'énergie de 100 eV alors que les spectres haute résolution sont réalisés avec un canal d'énergie de 20 eV. Le logiciel de décomposition Casa XPS a été utilisé pour le traitement de l'ensemble des spectres.

II.3.3.2.1. Principe de l'analyse XPS

L'échantillon est placé dans une chambre d'analyse contenant la source de rayonnement X et un analyseur. L'enceinte est maintenue sous ultravide ($10^{-7} - 10^{-8}$ Pa) de façon à s'assurer que l'analyse ne concerne que la surface et non l'atmosphère environnante adsorbée. L'échantillon est bombardé de rayons X. Il en résulte l'émission d'un photoélectron appartenant à la première couche électronique des atomes (Couche 1s) (Fig. II-12).

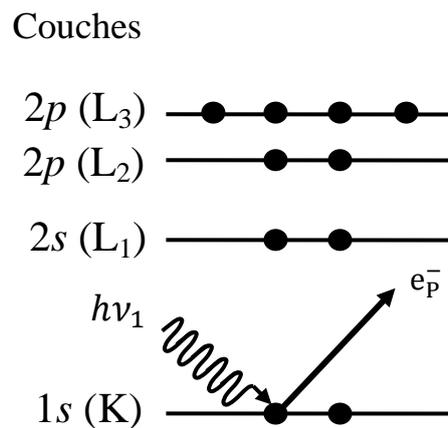


Figure II-12. Représentation schématique de l'émission d'un photoélectron X

L'ensemble de ces électrons est collecté par un analyseur et traité en fonction de son énergie cinétique (E_C). Cela mène à un spectre tel que celui observé en figure II-13.

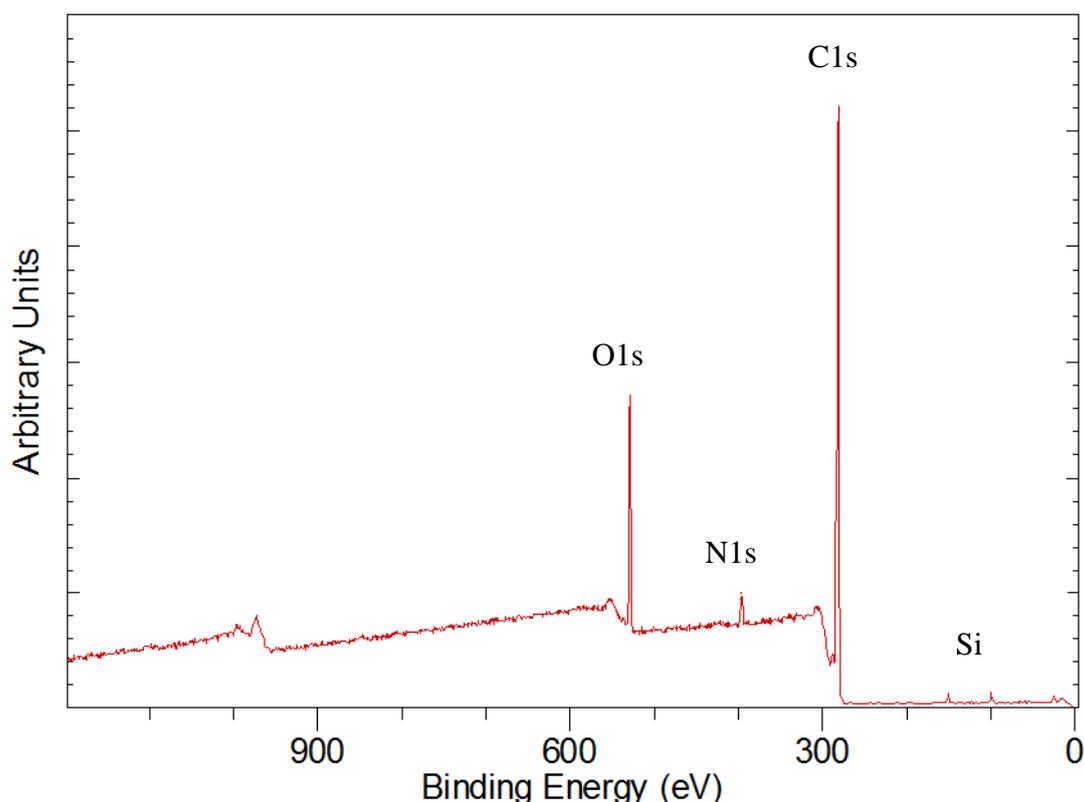


Figure II-13. Exemple de spectre obtenu par analyse XPS du mélange DGEBA/MDEA

L'énergie cinétique (E_c) des photoélectrons est liée à leur énergie de liaison (E_L) par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c - \phi$$

Où $h\nu$ est l'énergie d'un photon du rayon X et ϕ la fonction de travail liée à l'appareillage. L'énergie de liaison permet l'identification de l'ensemble des éléments à l'exception de l'hydrogène. L'intensité des pics permet de calculer la concentration relative des atomes dans l'échantillon sur la profondeur analysée, moyennant l'application d'un facteur de sensibilité.

II.3.3.2.2. XPS angulaire

L'un des principaux avantages de la technique est la possibilité de contrôler la profondeur d'analyse de l'échantillon. En effet, il est possible de faire varier l'angle d'émergence des électrons par rapport à la surface de l'échantillon. La profondeur d'analyse dépend de l'angle d'émergence par la relation $d = 3\lambda \sin\theta$. Plus l'inclinaison de la surface de l'échantillon est importante par rapport à un détecteur placé au dessus de l'échantillon, plus l'angle θ est faible, et plus la profondeur analysée est faible.

II.3.3.3. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)

La rugosité d'une surface - et plus particulièrement dans le cas où elle est structurée -, modifie les propriétés interfaciales par rapport à une surface plane de composition chimique identique. La microscopie électronique permet de visualiser la rugosité d'une surface à l'échelle micrométrique voire nanométrique.

II.3.3.3.1. Appareillage et conditions expérimentales

Deux appareils ont été utilisés pour mener les analyses MEB : un microscope HITACHI S3200N et un microscope JEOL JSM-6510 LV. Bien qu'ils disposent tous deux de la possibilité de travailler en vide partiel, évitant ainsi de métalliser les échantillons non conducteurs, les analyses ont été réalisées sous vide secondaire. La résolution est en effet meilleure. Les échantillons sont préalablement métallisés avec un mélange or/palladium Au/Pd par pulvérisation cathodique.

II.3.3.3.2. Principe de la microscopie électronique à balayage

Lors du bombardement de la surface d'un échantillon par un faisceau incident d'électrons primaires de haute énergie (tension d'accélération de l'ordre de 1 à 40 kV), de nombreux électrons sont arrachés des couches K des atomes présents à la surface du solide. Ces électrons dits secondaires sont arrachés par un processus inélastique. En parallèle, le bombardement de la surface crée également des électrons dits rétrodiffusés avec une énergie proche de celle des électrons primaires incidents. Enfin, des rayonnements X sont émis lors de la désexcitation radiative induite par les transitions électroniques mises en jeu lors de l'éjection des électrons secondaires.

Du fait de leur faible énergie cinétique (<50 eV), la détection des électrons secondaires permet une imagerie de meilleure résolution et avec un contraste (niveau de gris) de nature topographique. En effet, d'une part, les électrons secondaires ne peuvent s'extraire de la matière que d'une profondeur très limitée (par exemple, 1 nm pour l'or) et d'autre part leur faible énergie cinétique les rend très sensibles à la topographie de la surface, ce pour quoi un contraste est possible et exploité.

II.3.4. Caractérisation de l'interface entre deux matériaux : Le test du plot collé

Lors de la réticulation d'une résine époxyde sur une résine époxyde déjà réticulée, une interface se crée entre les deux substrats. Pour évaluer les propriétés de cette interface, un test mécanique a été mis en place : le test du plot collé.

II.3.4.1. Description du montage

L'appareil utilisé pour réaliser ce test mécanique est une machine de traction Instron 4204 dotée d'une cellule de force de 50 kN. Un assemblage en aluminium a été développé spécialement pour maintenir les échantillons lors de l'essai mécanique (Fig. II-14). En haut de l'assemblage, deux mors permettent d'insérer et de maintenir un plot en aluminium collé à l'échantillon. En bas, deux barres placées aussi proches que possible du plot collé maintiennent l'échantillon. Cela permet d'éviter d'éventuelles torsions du substrat lorsque l'échantillon est soumis aux contraintes de traction. Au dessus de l'assemblage, une rotule de 14 mm de diamètre fournie par Mycelium Roulement permet au système de conserver un degré de liberté dans toutes les directions de l'espace. La force maximale supportée par la rotule est de 16 kN selon le fournisseur.

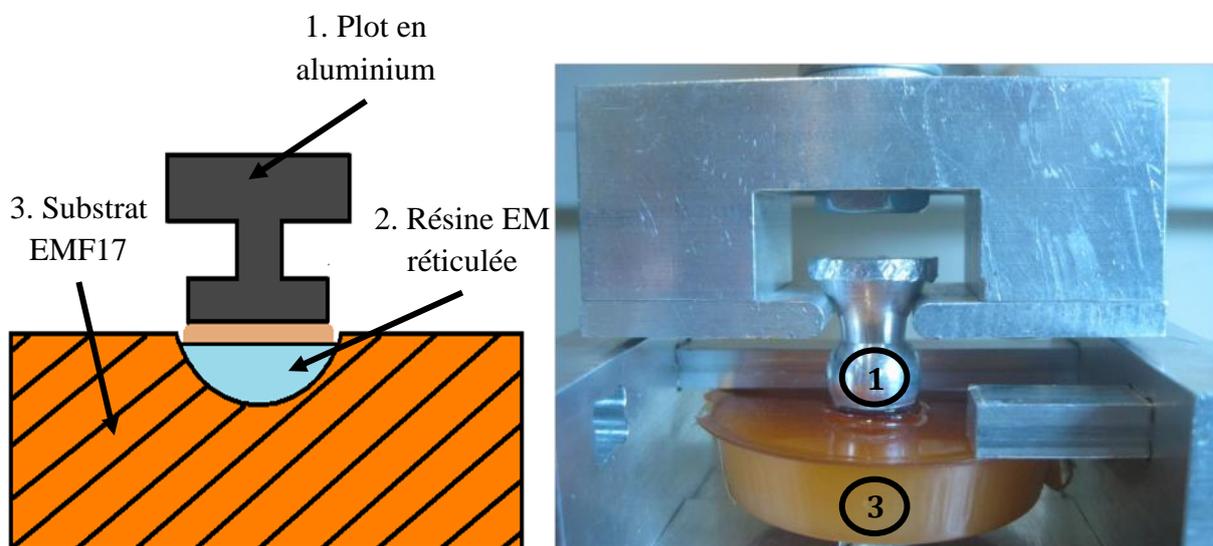


Figure II-14. Photographie et schéma du montage utilisé pour le test par plot collé

Cette valeur est très largement supérieure aux forces nécessaires pour observer une rupture des échantillons ($< 3000\text{N}$). L'ensemble des essais est réalisé à une vitesse constante de 3 mm/min.

II.3.4.2. Préparation de l'assemblage collé

Les échantillons sont un assemblage de deux résines époxyde. La première résine époxyde est réticulée dans une étuve sous vide et constitue le substrat. Le dégazage de résines pendant les premières minutes de réticulation permet d'éviter l'apparition de petites bulles closes [2-5] (figure II-15) de diamètre variant entre 150 et 300 μm .

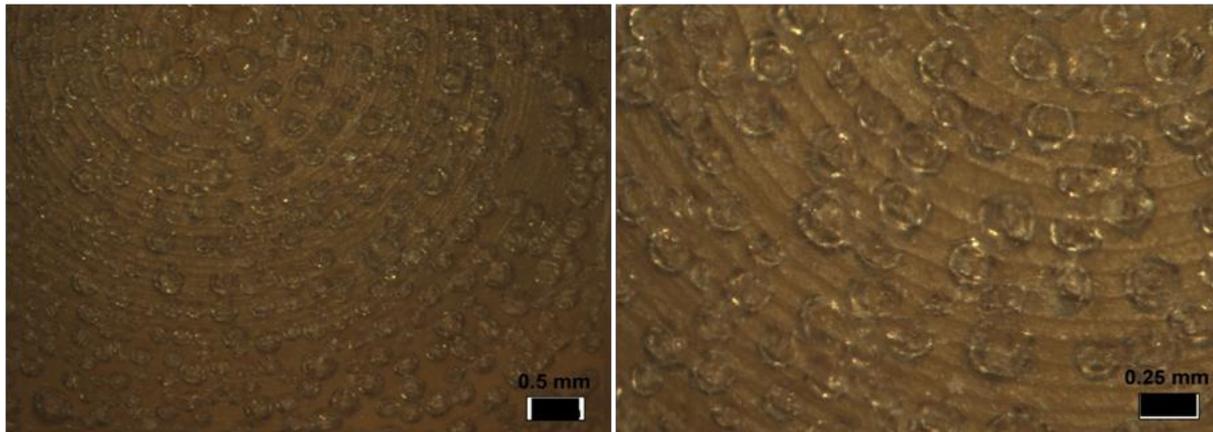


Figure II-15. Images de la surface de la cavité en absence de dégazage

Sans dégazage, à l'issue du test de traction, une rupture est observée pour des forces d'arrachement de l'ordre de 800 ± 200 N. Si au premier abord, la rupture paraît adhésive, on constate par microscopie que les bulles observées dans la cavité sont arrachées (Fig. II-16). Il s'agit donc en réalité d'une rupture cohésive.

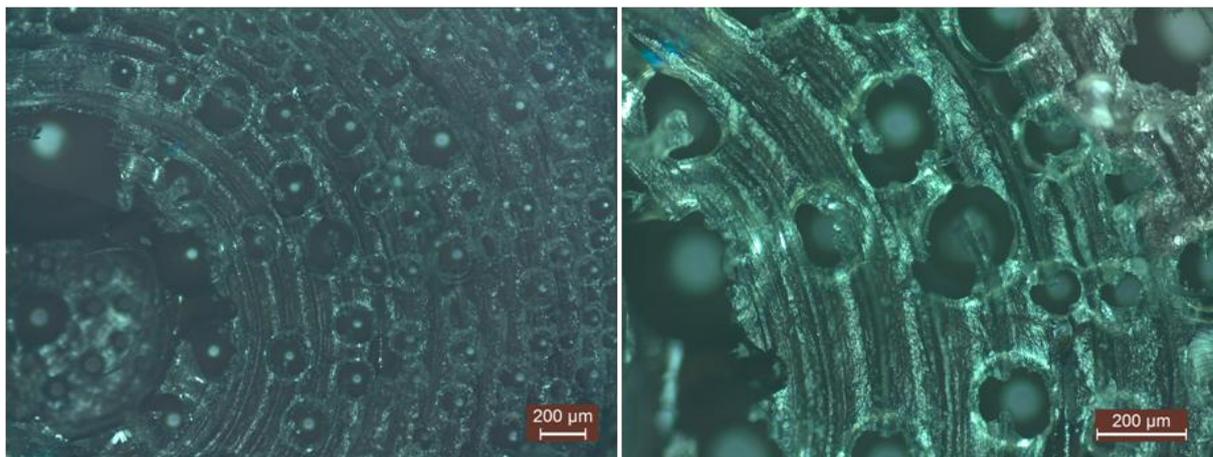


Figure II-16. Arrachement de la cavité réalisée sans dégazage, suite au test mécanique

Une seconde résine est ensuite réticulée directement au contact du substrat (1^{ère} résine). Cette seconde résine représente une pièce injectée et que l'on va devoir démouler. Les plots d'aluminium sont collés à la pièce uniquement à l'aide d'une résine époxyde bi-composante

(Araldite 2011 commercialisée par Huntsman) résistant à des contraintes de cisaillement de 21.5 MPa lorsqu'elle est réticulée une heure à 70°C.

Références

- (1) Bonnet, J.-F.;Tournut, C. Polymères fluorés, in: Techniques de l'ingénieur, **1990**, AM 3390.
- (2) Eom, Y.;Boogh, L.;Michaud, V.;Sunderland, P.;Manson, J.-A. Dynamics of void formation upon curing of epoxy resin, in: *ICCM*, Chicago, **1999**, 272.
- (3) Liu, L.;Zhang, B.-M.;Wang, D.-F.;Wu, Z.-J. Effects of cure cycles on void content and mechanical properties of composite laminates. *Composite Structures*, **2006**, 73, 303-309
- (4) Kardos, J. L.;Dudukovic, M. P.;Dave, R. Void Growth and resin transport During procesing of therosetting - Matrix Composites. *Advances in Polymer Science*, **1986**, 80, 101-123
- (5) Olivier, P.;Cottu, J. P.;Ferret, B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates. *Composites*, **1995**, 26, 509-515

Chapitre III. Processus réactionnel et cinétique de réticulation d'un mélange résine époxyde/agent de réticulation modifié par un additif perfluoré

Sommaire

Introduction	87
III.1. Etude de la réticulation du mélange binaire DGEBA/MDEA.....	88
III.1.1. Mise en évidence de la réticulation par spectroscopie FTIR.....	88
III.1.2. Etude cinétique de la réticulation du mélange binaire EM par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	90
III.1.3. Evolution des propriétés rhéologiques du mélange binaire DGEBA/MDEA (EM) au cours de sa réticulation.....	93
III.1.3.1. Dépendance de la viscosité initiale du mélange binaire EM en fonction de la température	93
III.1.3.2. Dépendance du temps de gélification du mélange EM en fonction de la température	94
III.2. Etude de la réticulation d'un mélange comportant un additif perfluoré (F13) : le système ternaire DGEBA/MDEA/F13 (EMF)	97
III.2.1. Etude de la réactivité des systèmes binaires et ternaires par spectroscopie FTIR.....	98
III.2.1.1. Etude de la réactivité des systèmes binaires incluant l'acide perfluoroheptanoïque (F13)	99
III.2.1.1.1. Système oxirane/acide carboxylique (mélange DGEBA/F13 (EF))	99
III.2.1.1.2. Système amine/acide carboxylique (mélange MDEA/F13 (MF))	100
III.2.1.2. Influence de l'ordre de mélange sur la réactivité des mélanges ternaires incluant l'acide perfluoroheptanoïque	102
III.2.1.2.1. Mélange F13/DGEBA puis ajout de MDEA (EF+M).....	103
III.2.1.2.2. Mélange DGEBA/MDEA puis ajout de F13 (système EM+F)	103
III.2.1.2.3. Mélange MDEA/F13 puis ajout de DGEBA (système MF+E)	105
III.2.2. Action catalytique de l'acide dans le système EM+F.....	105
III.2.2.1. Mise en évidence par analyse rhéologique du système EM+F	105
III.2.2.2. Mise en évidence par analyse DSC de l'action catalytique du F13 sur la réticulation du système EMF	107
Conclusion.....	111
Références	112

Chapitre III. Processus réactionnel et cinétique de réticulation d'un mélange résine époxyde/agent de réticulation modifié par un additif perfluoré

Introduction

La connaissance du processus réactionnel de réticulation d'une résine époxyde par un agent de réticulation est indispensable pour contrôler les propriétés finales du matériau (rigidité, résistance aux solvants, tenue en température, propriétés de surface etc.). Pour un système binaire (EM) impliquant la résine époxyde (DGEBA) et l'agent de réticulation (MDEA), le processus chimique de réticulation ainsi que sa cinétique peuvent être facilement déterminés par des méthodes telles que la spectroscopie Infrarouge (FTIR), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou encore la rhéométrie. L'intégration à ce système binaire d'un additif possédant une fonction chimique susceptible de réagir avec chacun des composants peut altérer la cinétique et le mécanisme réactionnel de ce nouveau système ternaire.

Dans cette étude, un additif perfluoré (F13) est greffé par liaison covalente à la résine époxyde. Pour cela, l'additif possède une fonction terminale acide carboxylique pouvant réagir avec la fonction oxirane de la DGEBA ou avec la fonction amine de la MDEA. Afin d'appréhender la réticulation de ce système ternaire DGEBA/MDEA/F13, il est donc nécessaire d'identifier toutes les réactions impliquant l'acide carboxylique et de vérifier si elles influencent la réticulation.

Dans ce chapitre, seront étudiés dans un premier temps le processus réactionnel ainsi que la cinétique de réticulation du système binaire DGEBA/MDEA (EM) grâce à la spectroscopie FTIR (processus réactionnel), à la DSC et à la rhéométrie (cinétique de réaction). Dans une seconde partie, nous étudierons la réticulation au sein du système ternaire DGEBA/MDEA/F13 (EMF) en identifiant les différentes réactions impliquant le F13 dans les systèmes binaires correspondant (DGEBA/F13 et MDEA/F13) et en corrélant les résultats obtenus avec ceux du système ternaire.

III.1. Etude de la réticulation du mélange binaire DGEBA/MDEA

III.1.1. Mise en évidence de la réticulation par spectroscopie FTIR.

La réticulation d'une résine époxyde par une amine implique principalement l'ouverture de la fonction oxirane de la résine époxyde par l'amine de l'agent de réticulation (Fig. III-1).

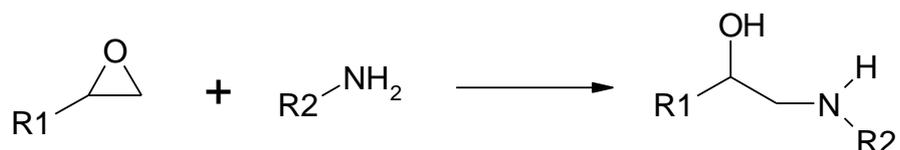


Figure III-1. Schéma de réticulation d'une résine époxyde par une amine

L'analyse infrarouge (FTIR) permet de caractériser cette réaction, les groupements oxirane et amine ayant des signatures facilement identifiables [1-3] (Tab. III-1).

Molécule	nombre d'onde (cm ⁻¹)	mode de vibration
DGEBA	3055	Etirement du groupe méthylène terminal du cycle oxirane
	1253	Etirement symétrique du cycle oxirane
	914	Etirement asymétrique du cycle oxirane
	769	Bande 12μ
MDEA	3445 et 3365	Etirements asymétrique et symétrique de la liaison φ-NH ₂
	1622	Déformation dans le plan de la liaison N-H
	886, 872 et 849	Déformations hors plan des liaisons N-H

Tableau III-1. Principales bandes caractéristiques de la fonction oxirane de la DGEBA et de l'amine de la MDEA.

Lors de la réticulation du système EM, un premier palier thermique de 10 min à 80°C permet une bonne dissolution des deux réactifs. Il est suivi d'un second palier à 120°C correspondant au processus de réticulation. Le premier palier n'engendre pas de réticulation de la résine, le spectre FTIR du mélange ne montrant pas de disparition des fonctions oxirane et amine (Fig. III-2. a).

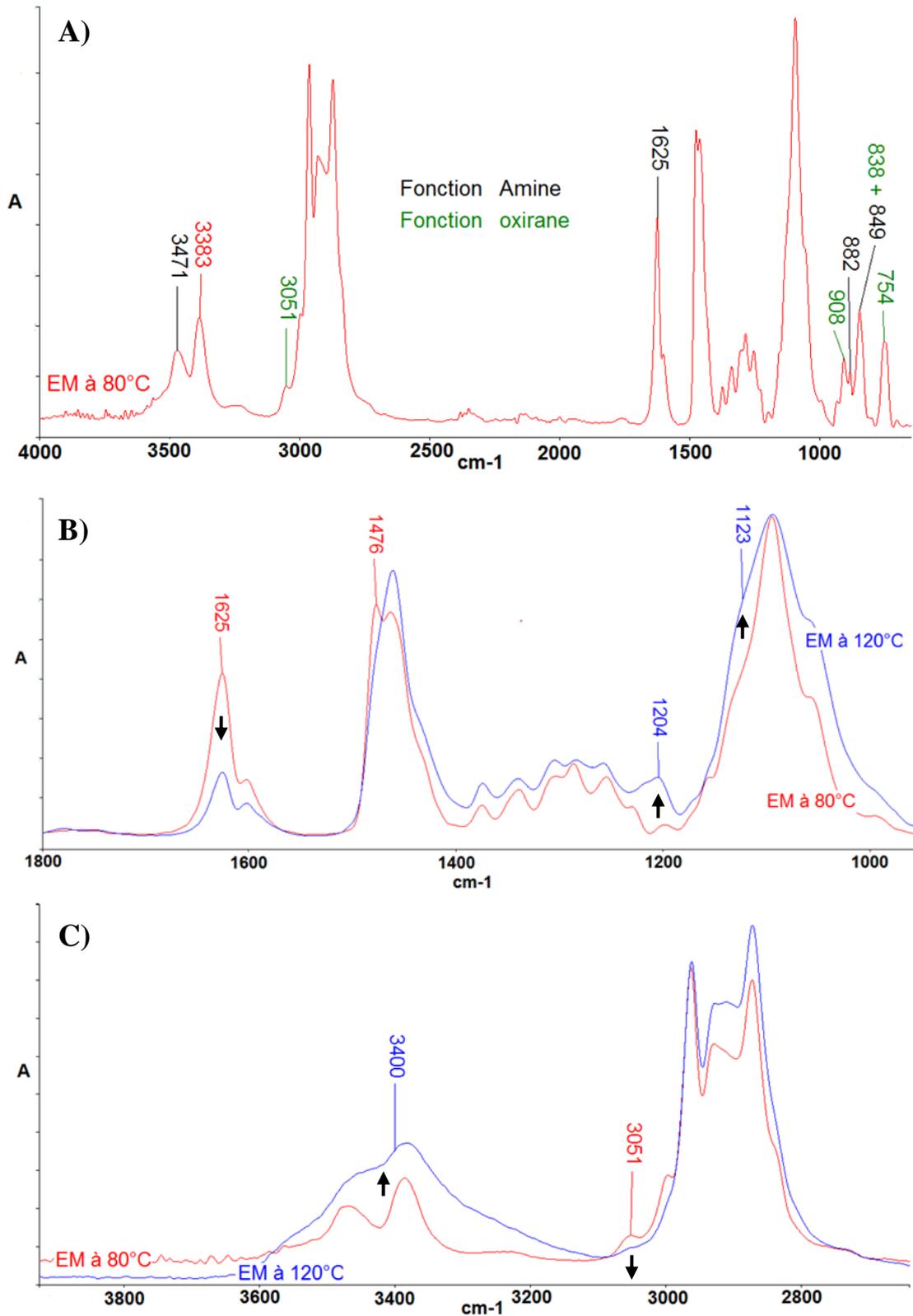


Figure III-2. Spectre FTIR A) du mélange EM ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min) et du mélange EM ($T = 120^{\circ}\text{C}$, $t = 3\text{h}30$) B) zone $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$; C) zone $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$

Le spectre FTIR de ce mélange porté à 120° (Fig. III-2. b et c) pendant 3h30 correspondant à la gélification du système met en évidence la diminution de l'intensité des pics

caractéristiques des fonctions amine et oxirane, simultanément à l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de fonctions hydroxyle et amine tertiaire (Tab. III-2), confirmant le mécanisme réactionnel supposé.

Fonctions	nombre d'onde (cm ⁻¹)	mode de vibration
Hydroxyle	3400	Vibration d'étirement de la liaison O-H
	1120	Vibration d'étirement de la liaison C-O
Amine tertiaire	1204	Vibration d'étirement de la liaison <u>C-N-R₃</u>

Tableau III-2. Bandes de vibration apparaissant lors de la réticulation du mélange EM.

III.1.2. Etude cinétique de la réticulation du mélange binaire EM par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Dans le but de déterminer les conditions de temps et de température nécessaires à la réticulation du mélange EM, une étude cinétique a été réalisée par DSC en mesurant l'enthalpie de la réaction à un instant t [3-5].

Etant donné la difficulté de mesure directe de $\Delta H(t)$, seule l'enthalpie résiduelle au temps t ($\Delta H_r(t)$) est mesurée. $\Delta H_r(t)$ associée aux fonctions n'ayant pas réagi à l'instant t est définie par la relation (3.1):

$$\Delta H(t) = \Delta H(tot) - \Delta H_r(t) \quad (3.2)$$

où $\Delta H(tot)$ est l'enthalpie totale de la réaction.

Cette mesure nécessite donc de connaître l'enthalpie totale de la réticulation. Celle-ci est déterminée par DSC dynamique. Deux balayages successifs de la température (de 50 à 350°C) effectués à une vitesse de 10°C/min sont réalisés sur le mélange EM (Fig. III-3).

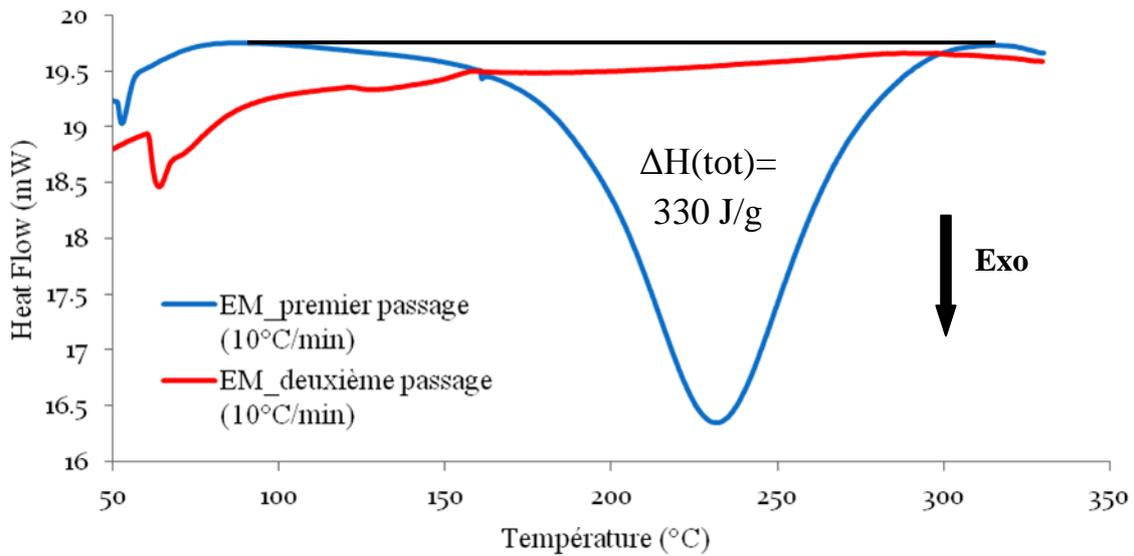


Figure III-3. DSC dynamique du système DGEBA/MDEA : Premier (en bleu) et deuxième (en rouge) balayage de la plage de températures à 10°C/min.

Lors du premier passage, on observe la présence d'un pic exothermique caractéristique de la réticulation [4, 6, 7]. A cette vitesse de balayage, le maximum du pic intervient à 225°C et l'enthalpie réactionnelle est de 330J/g. Lors du second balayage, aucun pic exotherme n'est observé démontrant qu'à l'issue du premier passage, la réaction est totale. La rupture de pente observée vers 150°C correspond à la transition vitreuse du matériau réticulé.

A l'issue de la réticulation partielle du mélange EM, l'analyse DSC dynamique à une vitesse de 10°C/min permet d'accéder à $\Delta H_r(t)$ qui correspond à l'aire du pic exotherme, mesurée sur la même plage de température que précédemment (de 50 à 350°C). Selon l'avancement de la réaction, celle-ci est plus ou moins importante.

L'avancement de la réticulation en fonction du temps ($\alpha(t)$) correspond alors au rapport entre l'enthalpie de réaction au temps t et l'enthalpie totale de réaction :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H(tot)} = \frac{\Delta H(tot) - \Delta H_r(t)}{\Delta H(tot)} \quad (3.3)$$

L'étude a été menée à trois températures (120, 150 et 180°C) (figure III-4). Quelle que soit la température, on remarque la même évolution : une croissance de α suivie d'un plateau correspondant à un avancement limite (α_{lim}) au-delà duquel la vitesse de réticulation devient négligeable. La vitesse initiale de réticulation ($d\alpha/dt$ [8], Tab. III-4) est donc dépendante de la

température de réticulation. Plus celle-ci est élevée, plus la vitesse initiale de réaction est grande.

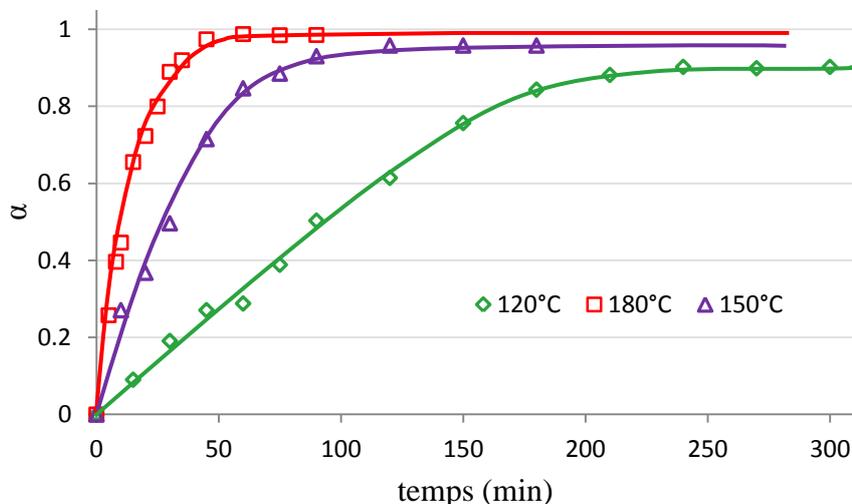


Figure III-4. Avancement de la réticulation du système EM en fonction du temps à 180°C, 150°C et 120°C.

A 180°C, α_{lim} est supérieur à 98% montrant que 98% des fonctions oxirane du mélange ont réagi contre 96% et 90% pour des températures de réticulation plus faibles (Tab. III-3). On constate également qu'au-delà de cette température, le taux de réticulation maximal n'augmente plus. La réticulation du mélange EM est pratiquement totale.

Température (°C)	Vitesse initiale de réticulation (s^{-1})	Avancement maximum (%)
190	$1,2 \times 10^{-3}$	98,5
180	$8,5 \times 10^{-4}$	98,5
150	$4,5 \times 10^{-4}$	96,0
120	$1,0 \times 10^{-4}$	90,0

Tableau III-3. Vitesse initiale et avancement maximal de la réticulation du mélange EM en fonction de la température.

La limitation de l'avancement est liée à la vitrification du mélange qui intervient lorsque la température de transition vitreuse du matériau en formation dépasse la température de réticulation [7].

III.1.3. Evolution des propriétés rhéologiques du mélange binaire DGEBA/MDEA (EM) au cours de sa réticulation

Une caractérisation rhéologique permet d'accéder à des grandeurs telles que la viscosité du mélange à tout instant de la réticulation ou encore au point de gel qui marque la formation du réseau tridimensionnel [9].

III.1.3.1. Dépendance de la viscosité initiale du mélange binaire EM en fonction de la température

La viscosité initiale (η_0) d'un mélange époxy/amine varie avec la température en suivant une loi d'Arrhenius de la forme :

$$\eta_0(T) = \eta_\infty * e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (3.4)$$

où E_η est l'énergie d'activation associée à l'écoulement de la résine, R la constante des gaz parfaits, T la température (K) et η_∞ la viscosité à la température infinie (T_∞).

Celle-ci a donc été mesurée à différentes températures pendant la première minute de réticulation (Fig. III-5.a). Dans la plage de temps étudiée, la viscosité demeure pratiquement constante. En effet, aux températures choisies pour l'étude, le temps maximum de 60 s ne permet pas d'atteindre un avancement de la réticulation suffisant pour modifier la viscosité du mélange. Par contre, la viscosité initiale du mélange diminue lorsque la température augmente. L'évolution du logarithme népérien de la viscosité en fonction de l'inverse de la température (K) (Fig. III-5.b) est linéaire et correspond bien à une loi d'Arrhenius (équation (3.3) [9] avec une énergie d'activation associée à l'écoulement (E_η) de 45 kJ.mol⁻¹). Cette valeur est du même ordre de grandeur (40-70 kJ. mol⁻¹) que celle donnée dans la littérature pour des mélanges impliquant des diamines aromatiques [9, 10].

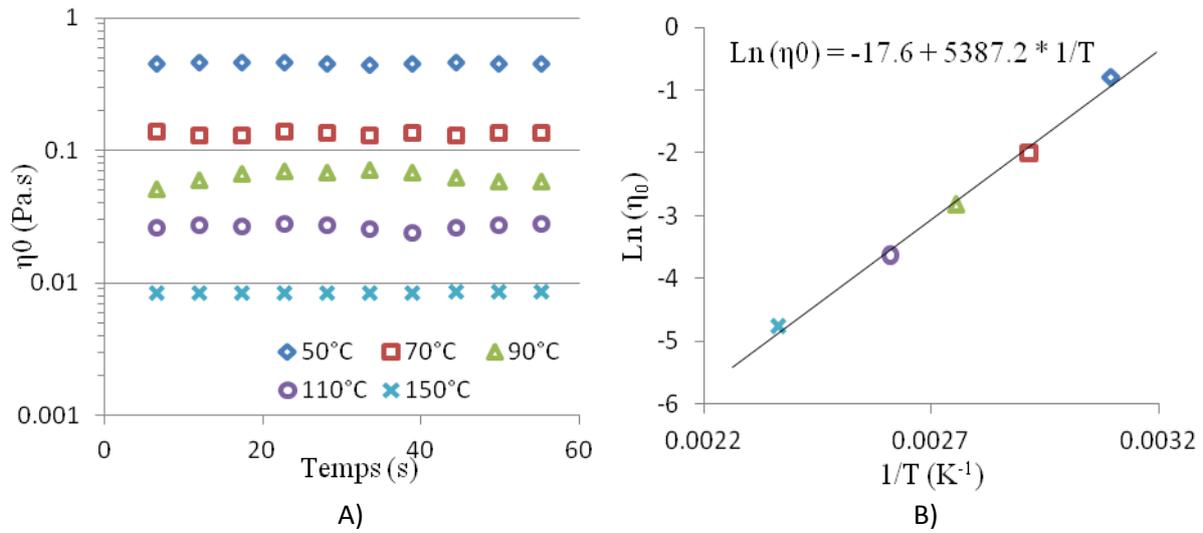


Figure III-5. Variation de la viscosité dynamique mesurée avec une fréquence de cisaillement de 100 rad.s^{-1} en fonction du temps pour différentes températures (A) ; Graphe d'Arrhenius pour la viscosité initiale (η_0) dans le cas du système EM (B)

On en déduit que l'évolution de la viscosité initiale du mélange en fonction de la température est décrite par l'expression (3.4) :

$$\eta_0 = 2.3 * 10^{-8} * e^{\left(\frac{45 * 10^3}{8.314 * T}\right)} \quad (3.5)$$

III.1.3.2. Dépendance du temps de gélification du mélange EM en fonction de la température

Au même titre que la viscosité, le temps de gélification d'un mélange époxy/amine varie avec la température selon une loi d'Arrhenius de la forme :

$$t_{gel}(T) = t_{gel\infty} * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

où E_a est l'énergie d'activation associée à la gélification et $t_{gel\infty}$ le temps de gélification à T_∞ .

Le point de gel (t_{gel}) peut être déterminé de trois façons [11-14]. Dans le cadre de ce travail, le temps de gel a été déterminé au point d'intersection entre le module de perte (G'') et le module de conservation (G'). Le suivi de ces deux grandeurs pour une fréquence de 100 rad.s^{-1} a donc été réalisé au cours de la réticulation à différentes températures. La figure III-6 est un exemple de l'évolution de G' et de G'' au cours du temps dans des conditions

isothermes. Dans les premiers temps de réticulation (zone A), la résine est liquide et les oligomères en formation ne constituent pas encore un réseau. Le module de conservation est alors négligeable. Dans un deuxième temps (zone B), le réseau commence à se former et provoque de ce fait l'apparition d'un module de conservation. Celui-ci devient très rapidement plus élevé que le module de perte marquant ainsi la transition sol/gel. Enfin (zone C), G' se stabilise et forme un plateau : le réseau tridimensionnel est formé et évolue peu.

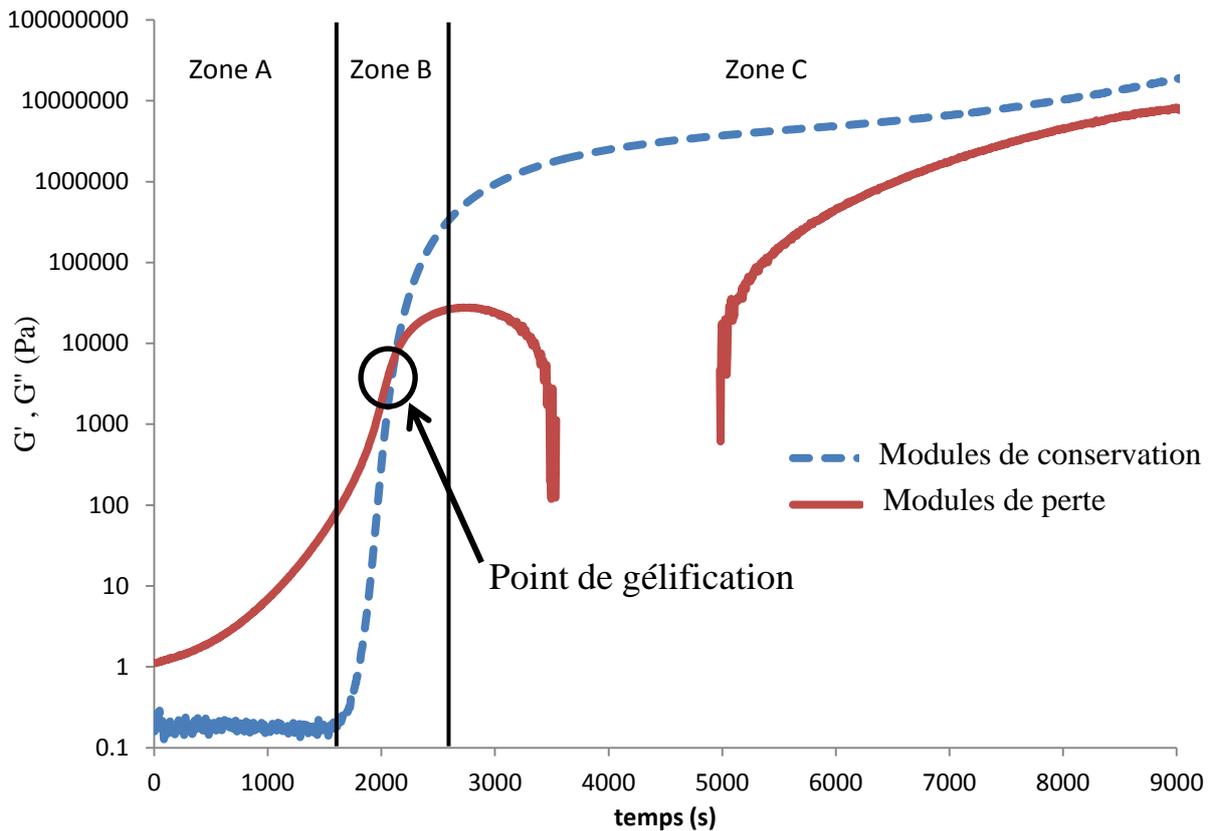


Figure III-6. Evolution en fonction du temps des modules de conservation (G') et de perte (G'') lors de la réticulation à 150°C en conditions isothermes du mélange EM

Les valeurs du temps de gel mesurées à différentes températures de réticulation sont présentées dans le tableau III-4. On constate que t_{gel} augmente lorsque la température de réticulation du mélange diminue. Cette évolution peut être modélisée par une courbe d'Arrhenius (Fig. III-7).

Température (°C)	t_{gel} (s)
70	83350
90	28530
130	4870
150	2100
180	640

Tableau III-4. Temps de gélification en fonction de la température de réticulation d'un mélange EM

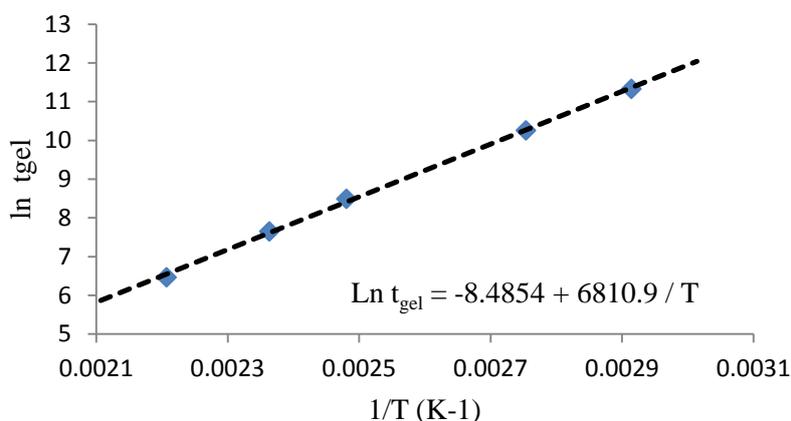


Figure III-7. Graphe d'Arrhenius exprimant la dépendance du temps de gélification par rapport à la température de réticulation du mélange EM.

La régression linéaire de la courbe $\ln(t_{gel}) = f(1/T)$ permet d'accéder à l'expression (3.6) à partir de laquelle il est possible de déterminer le temps de gélification du mélange EM quelle que soit la température de réticulation.

$$t_{gel} = 2.06 * 10^{-4} * e^{\left(\frac{57 * 10^3}{8.314 * T}\right)} \quad (3.7)$$

Par ailleurs, on notera que quelle que soit la température, la gélification du mélange intervient pour un avancement constant compris entre 0.57 et 0.59 (Tab. III-5). Ces résultats sont concordants avec la littérature qui cite un avancement constant au point de gélification de mélanges résine/agent de réticulation, compris entre 0.55 et 0.8 [15].

Température (°C)	Temps de gélification (min)	Avancement de la réaction au point de gel
120	115	0.59
150	35	0.57
180	11	0.57

Tableau III-5. Avancement de la réticulation au point de gélification du mélange EM pour différentes températures.

III.2. Etude de la réticulation d'un mélange comportant un additif perfluoré (F13) : le système ternaire DGEBA/MDEA/F13 (EMF)

L'ajout dans le système binaire EM d'un composant supplémentaire est susceptible de modifier la cinétique de réticulation du mélange. En l'occurrence, l'additif perfluoré incorporé au mélange EM comporte une fonction acide carboxylique permettant son greffage par le biais d'une liaison covalente. Par conséquent, 4 fonctions réactives différentes composent le système ternaire EMF :

- des fonctions oxirane appartenant à la DGEBA ;
- des fonctions hydroxyle appartenant à la DGEBA ;
- des fonctions amine appartenant à la MDEA ;
- des fonctions acide carboxylique appartenant au F13.

La littérature recense plusieurs possibilités de réaction entre ces 4 fonctions. Parmi ces réactions, l'homopolymérisation de la résine époxyde par les fonctions hydroxyle n'intervenant qu'au-delà de 200°C [18] peut donc être écartée. L'étude bibliographique a également révélé que dans un mélange époxyde/amine, les groupements hydroxyle n'ont qu'un effet catalytique [19]. Par conséquent, aucune réaction entre les amines et les groupements hydroxyle n'est susceptible d'intervenir lors de la réticulation. Seules 4 réactions sont donc en compétition dans le mélange EMF (Tab. III-6). Par ailleurs les fonctions acide carboxylique, comme toute fonction contenant des groupements hydroxyle, favorisent les interactions entre les groupements époxyde et les groupements amine et peuvent avoir un effet catalytique sur la réaction de réticulation [15].

Fonctions impliquées	Produit(s) de réaction
Amine – Oxirane	Alcool et amines secondaire et tertiaire [15]
Acide carboxylique– Amine	Amide ou un complexe ionique [20-22]
Acide carboxylique – Oxirane	Ester [16]
Acide carboxylique – Hydroxyle	Ester

Tableau III-6. Réactions possibles dans le mélange EMF

L'ordre d'introduction des réactifs dans le système ternaire influence donc leur réactivité chimique. Dans les systèmes binaires et ternaires comportant du F13, 3 procédures d'introduction sont pris en compte :

- mélange préalable de la résine époxyde et de l'agent de réticulation suivi de l'ajout de l'additif fluoré (EM+F) ;
- mélange préalable de la résine époxyde et de l'additif fluoré suivi de l'ajout de l'agent de réticulation (EF+M) ;
- mélange préalable de l'additif fluoré et de l'agent de réticulation suivi de l'ajout de la résine époxyde (MF+E).

La cinétique de réticulation sera étudiée pour ces différentes procédures..

III.2.1. Etude de la réactivité des systèmes binaires et ternaires par spectroscopie FTIR

Pour mener à bien l'étude des réactions ayant lieu lors de la réticulation du système EMF, une étude préliminaire des différents systèmes binaires envisageables est nécessaire. Les bandes des vibrations caractéristiques de la fonction acide de l'acide perfluoroheptanoïque (F13) sont récapitulées dans le tableau III-7.

nombre d'onde (cm ⁻¹)	mode de vibration
3135	Etirement de la liaison O-H
1771	Etirement de la liaison C=O
970	Déformation hors plan de la liaison O-H

Tableau III-7. Bandes caractéristiques des vibrations des liaisons du groupement acide carboxylique de l'acide perfluoroheptanoïque.

III.2.1.1. Etude de la réactivité des systèmes binaires incluant l'acide perfluoroheptanoïque (F13)

Dans cette première partie, nous présentons les réactions ayant lieu dans les mélanges binaires impliquant l'acide perfluoroheptanoïque (F13). Il s'agit donc des réactions entre les fonctions oxirane de la DGEBA et l'acide carboxylique du F13 et entre les fonctions amines de la MDEA et l'acide carboxylique du F13.

III.2.1.1.1. Système oxirane/acide carboxylique (mélange DGEBA/F13 (EF))

Après l'homogénéisation effectuée à 80°C, l'analyse FTIR du mélange EF (Fig. III-8) montre le déplacement de la bande de la vibration d'étirement de la liaison C=O de 1771 à 1781 cm^{-1} (Fig. III-8.b) ainsi que l'apparition de deux modes de vibration à 1240 et 1203 cm^{-1} caractéristiques de la formation d'un groupement ester résultant de la réaction entre les fonctions acides du F13 et oxirane de la DGEBA. D'autre part, la disparition de la bande caractéristique des O-H de l'acide carboxylique du F13 (3135 cm^{-1}) et l'apparition dans le même temps d'une bande à 3481 cm^{-1} (vibration d'étirement de la liaison OH d'un autre groupement hydroxyle, tableau III.8) permettent d'établir le mécanisme réactionnel présenté en figure III-9.

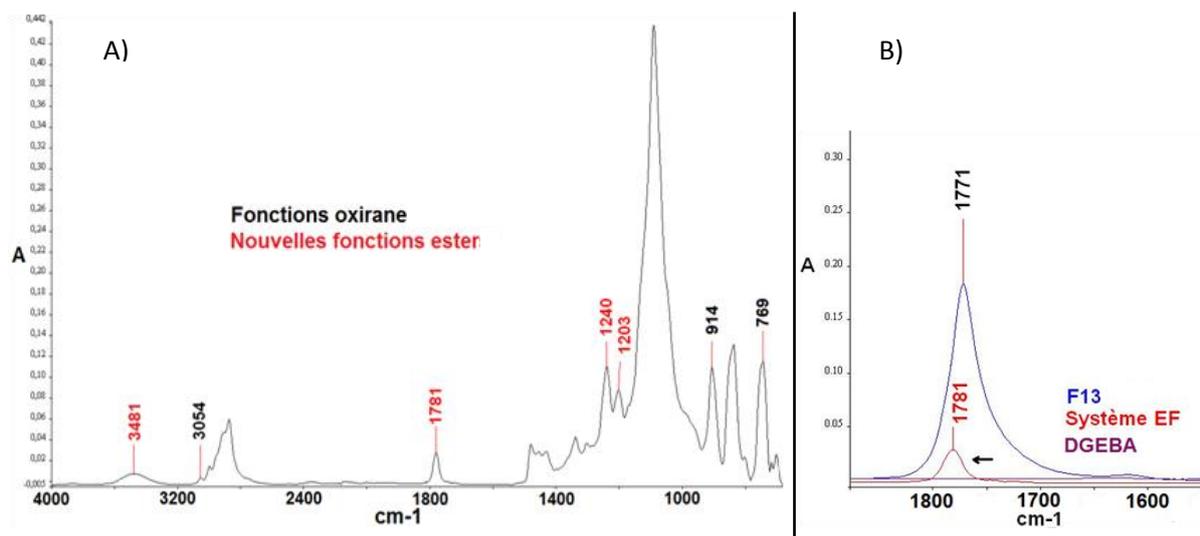


Figure III-8. A) Spectre FTIR du mélange EF à t0 et B) comparaison avec ceux du F13 et de la DGEBA sur la région 1900 - 1600 cm^{-1} .

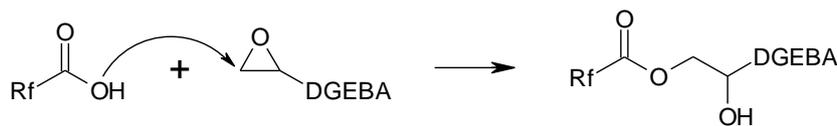


Figure III-9. Réaction entre les fonctions acides du F13 et oxirane de la DGEBA.

La réaction entre l'acide carboxylique de l'additif perfluoré et la fonction oxirane de la DGEBA est identique à celle observée entre une amine et un oxirane : après addition du groupement nucléophile, une fonction hydroxyle est formée.

Par la suite, le mélange est porté à 120°C pendant près de 6 heures. Les analyses FTIR effectuées à intervalles réguliers révèlent qu'aucune autre structure chimique ne se forme contrairement à ce qui est décrit dans les travaux de Matejka et coll. évoquant la possibilité de réactions parallèles (éthérification, condensation, hydrolyse) [16].

Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
Ester	1781	Étirement de la liaison C=O
	1240 et 1203	Étirements asymétrique et symétrique de la liaison C-O-C
Hydroxyle	3481	Étirement de la liaison O-H du groupement hydroxyle

Tableau III-8. Bandes caractéristiques des fonctions ester et hydroxyle formées suite à la réaction entre un acide carboxylique et un oxirane.

III.2.1.1.2. Système amine/acide carboxylique (mélange MDEA/F13 (MF))

Pour étudier la réactivité du mélange MF, la MDEA est préalablement chauffée au-delà de son point de fusion (90°C) puis le F13 est ajouté et mélangé à la MDEA liquide en conservant la température au-delà du point de fusion de la MDEA. A l'issue du mélangeage, le système MF est étudié par FTIR (Fig. III-10).

Dans la région 3800-2600 cm⁻¹ (Fig. III-10.a), les bandes caractéristiques de l'étirement des liaisons NH (MDEA) sont élargies et légèrement déplacées vers des nombres d'ondes plus élevés. Dans la région 1800-1500 cm⁻¹ (Fig. III-10.b), la bande caractéristique du groupement carbonyle de l'acide carboxylique (F13) disparaît. Dans le même temps, deux nouvelles bandes apparaissent à 1703 et 1660 cm⁻¹. Enfin, sur la région 1500-700 cm⁻¹ (Fig. III-10.c), on remarque l'apparition de trois bandes: à 1475 cm⁻¹, à 814 et 762 cm⁻¹. En contrepartie, on remarque la diminution d'intensité du pic à 1347 cm⁻¹ caractéristique de

l'étirement de la liaison ϕ -NH (MDEA) ainsi que la disparition des pics à 970 et 718 cm^{-1} caractéristiques de la déformation hors plan de la liaison O-H (F13).

Une réaction a donc lieu entre les fonctions amines de la MDEA et les fonctions acides du F13, pour autant, il est difficile de déterminer avec précision quelle est la nature de cette réaction. En effet, les nouvelles bandes retrouvées sur le spectre du mélange MF ne sont pas caractéristiques d'un groupement amide [23]. Cependant, la formation de complexes moléculaires ou ioniques [20-22] n'est pas à écarter. Les travaux de Purkina et coll [20] et de Glazunov et coll [21] ont mis en évidence la formation d'une paire ionique de type $\text{R-COO}^- \dots ^+\text{NHR}'$. Quant à Shraiber [22], il a montré l'existence d'un équilibre entre la forme moléculaire ($\text{RCOOH} \dots \text{NR}'$) et la forme ionique du complexe :



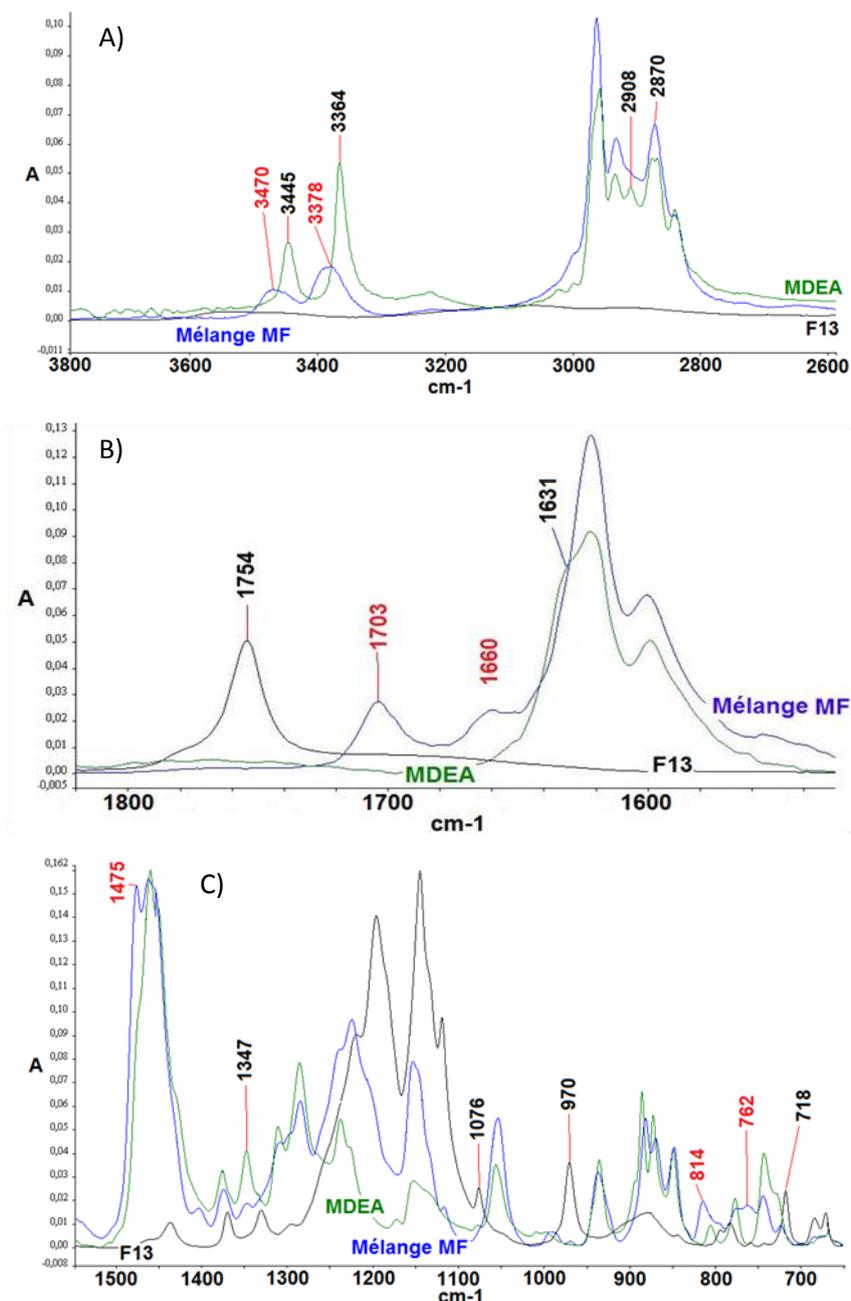


Figure III-10. Comparaison des spectres infrarouge du mélange MF, de la MDEA et du F13 purs sur les régions a) 3800-2600 cm⁻¹; b) 1800-1500 cm⁻¹; c) 1500-650 cm⁻¹.

III.2.1.2. Influence de l'ordre de mélange sur la réactivité des mélanges ternaires incluant l'acide perfluoroheptanoïque

Dans cette seconde partie, les réactions au sein du système ternaire EMF sont étudiées en fonction de l'ordre d'introduction des réactifs. Trois ordres d'introduction sont identifiés :

- L'ajout de l'agent de réticulation suite au mélange préalable de la résine époxyde et de l'additif perfluoré (mélange EF+M)
- L'ajout de l'additif perfluoré suite au mélange préalable de la résine époxyde et de l'agent de réticulation (mélange EM+F)
- L'ajout de la résine époxyde suite au mélange préalable de l'agent de réticulation et de l'additif perfluoré (mélange MF+E)

III.2.1.2.1. Mélange F13/DGEBA puis ajout de MDEA (EF+M)

Dans ce premier mélange, le F13 et la DGEBA sont mélangés dans un premier temps à 80°C puis la MDEA est ajoutée au mélange. Le spectre FTIR de ce mélange montre qu'il n'y a qu'aucune réaction à 80°C. Le mélange EF+M est ensuite porté à 120°C. L'évolution du spectre FTIR du mélange EF+M en fonction du temps à cette température montre que la seule réaction observée est la réticulation de la DGEBA par la MDEA.

III.2.1.2.2. Mélange DGEBA/MDEA puis ajout de F13 (système EM+F)

Dans ce second système ternaire, la DGEBA et la MDEA ont été mélangées à 80°C jusqu'à ce que le mélange soit parfaitement homogène. Le F17 est ajouté dans un second temps. A t_0 , la comparaison des spectres des mélanges EM et EM+F (Fig. III-11), met en évidence l'apparition de deux produits de réaction. L'introduction du F13 mène en effet à la formation d'un ester caractérisé par une bande d'absorption à 1781 cm^{-1} (cf. Partie III-2.2.2.1.2.) et d'un complexe acide/amine (cf. Partie III-2.2.2.1.3.)

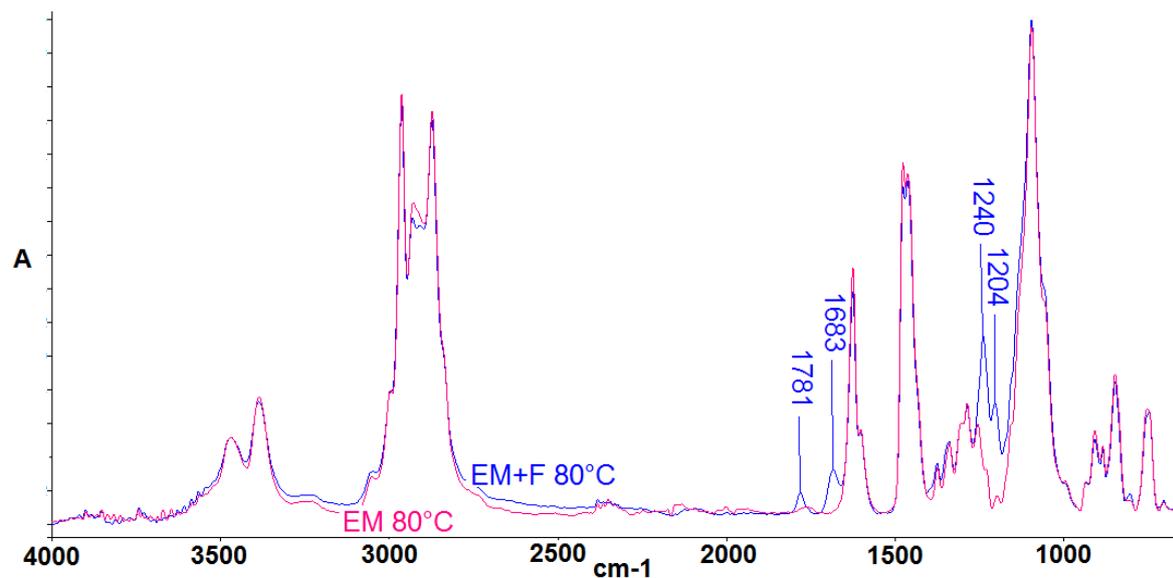


Figure III-11. Comparaison à t₀ des spectres FTIR des mélanges EM et EM+F.

Le mélange EM+F est ensuite porté à 120°C et la réaction de réticulation est suivie par FTIR. Dans les toutes premières minutes de réticulation (Fig. III-12), la bande caractéristique du complexe acide/amine (1683 cm⁻¹) disparaît. Dans le même temps, l'intensité du pic caractéristique du groupement ester (1781 cm⁻¹) augmente. Les deux phénomènes indiquent que le complexe acide/amine n'est pas stable. Dès le début de la réticulation, ce dernier peut soit réagir directement avec les fonctions oxirane, soit reformer l'acide carboxylique qui réagit alors avec les fonctions oxirane.

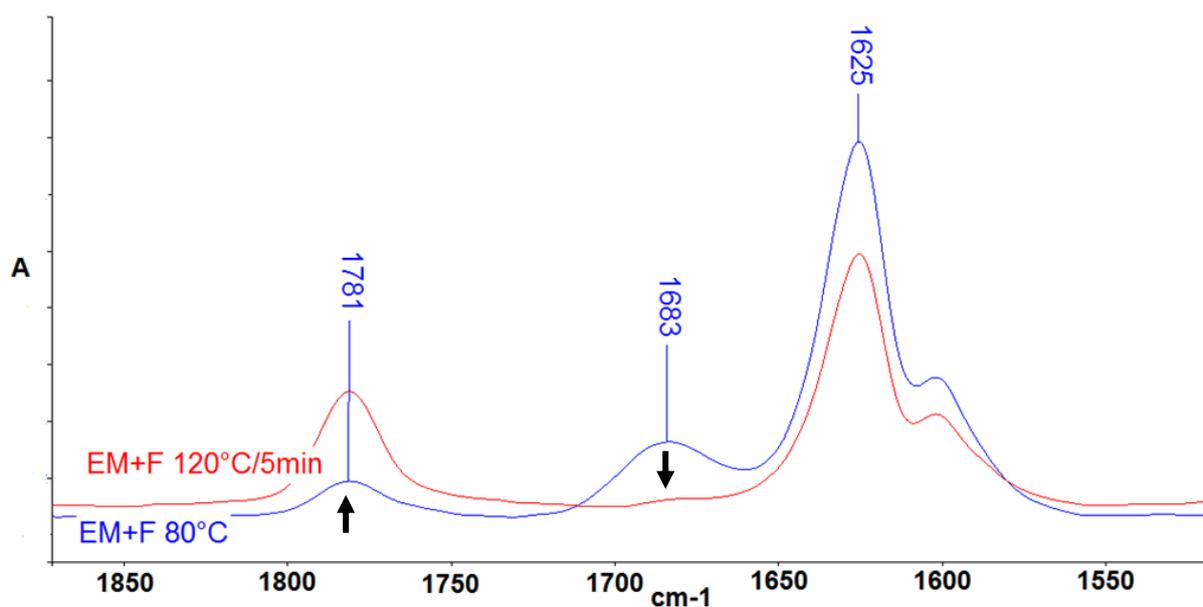


Figure III-12. Comparaison de la zone 1850-1550 cm⁻¹ des spectres FTIR d'un mélange EM+F après 15 minutes à 80°C et après 5 minutes à 120°C

Par la suite, plus aucune réaction impliquant la fonction acide carboxylique du F13 n'est observée. Dès lors, la seule réaction est celle de la réticulation de la DGEBA par la MDEA.

III.2.1.2.3. Mélange MDEA/F13 puis ajout de DGEBA (système MF+E)

Pour ce dernier système ternaire, le F13 a été mélangé à la MDEA comme décrit dans la partie III.2.2.1.3. Ce n'est que dans un deuxième temps que la DGEBA est ajoutée et mélangée à l'ensemble à une température de 80°C. L'ensemble est ensuite réticulé à 120°C. Étonnamment, on observe que dès les premières minutes de réticulation, les pics à 1703 et 1660 cm^{-1} disparaissent au profit d'un pic à 1781 cm^{-1} caractéristique de la formation d'une liaison ester entre le F13 et la DGEBA. Le mélange MF+E réagit donc de la même manière que le système EM+F (Partie III.2.2.2.2). Dans les deux cas, un complexe est initialement formé entre le F13 et la MDEA. Cependant, ce complexe disparaît quasiment instantanément lorsque le système commence à réticuler. Dans le cas du système MF+E également, une gélification prématurée du système a pu être observée lors des analyses FTIR.

III.2.2. Action catalytique de l'acide dans le système EM+F

III.2.2.1. Mise en évidence par analyse rhéologique du système EM+F

Le suivi rhéologique met en évidence la différence de cinétique de réticulation entre le système EM+F et le système EF+M. Par le biais d'une telle méthode, il est possible d'accéder au temps de gel d'un système à une température fixée. Or ce temps de gel est directement lié à l'apparition du réseau tridimensionnel responsable de l'augmentation de la viscosité du système. Dans le cas d'une réticulation catalysée, celle-ci intervient plus rapidement.

La figure III-13 présente l'évolution de la viscosité des mélanges EM+F et EF+M lors d'une réticulation menée à 150°C et les compare à l'évolution de la viscosité d'un mélange EM. Chacune de ces courbes suit la même évolution. La viscosité initialement faible forme dans un premier temps un plateau avant d'augmenter brusquement. Ces deux régimes sont classiquement observés lors de la réticulation de résines époxyde. Dans les premiers temps de la réticulation (plateau), la viscosité augmente très lentement du fait de la formation progressive d'oligomères. Ceux-ci sont encore en solution. Puis, lorsque la transition sol-gel intervient marquant ainsi le début de formation d'un réseau macromoléculaire infini, la viscosité du mélange augmente brusquement.

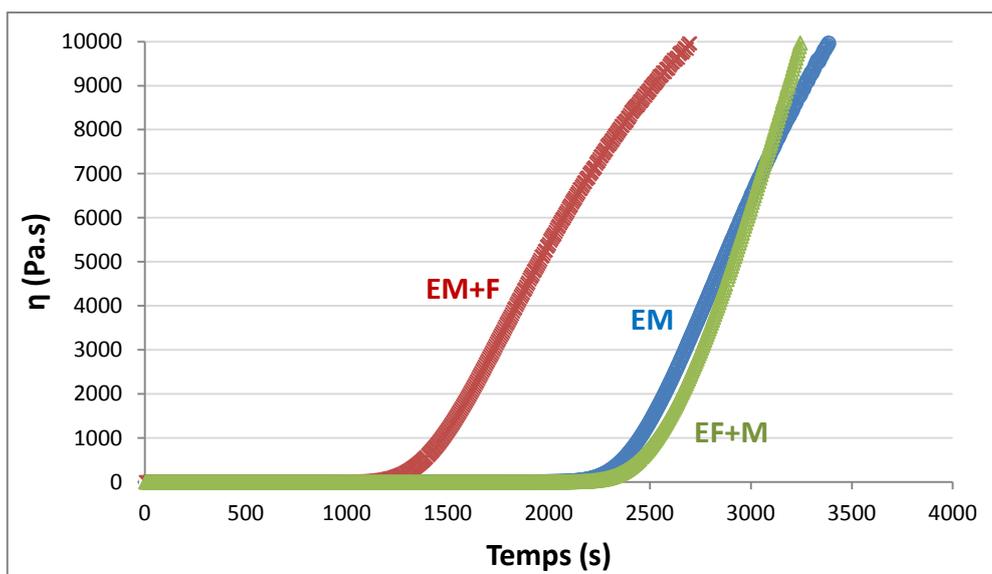


Figure III-13. Evolution de la viscosité en fonction du temps de réticulation à 150°C pour les formulations EM, EM+F et EF+M

Sur la figure III-13, on constate que l'augmentation de la viscosité des mélanges EM et EF+M intervient simultanément. Ce n'est cependant pas le cas du mélange EM+F pour lequel la viscosité augmente bien avant celle du mélange EM.

Les temps de gélification (t_{gel}) des 3 mélanges (Tab. III-9) ont été déterminés au point d'intersection des modules de conservation (G') et de perte (G'') lors de la réticulation à 150°C. Ces résultats indiquent que la gélification du mélange EM+F ($t_{gel} = 1200s$) intervient bien avant celle des mélanges EM et EF+M ($t_{gel} \approx 2200-2300 s$).

Mélange	Temps de gélification (s)
EM	2250
EM+F	1200
EF+M	2300

Tableau III-9. Temps de gélification pour les formulations EM, EM+F et EF+M

L'étude rhéologique des mélanges EM, EF+M et EM+F met donc en évidence l'effet catalytique de l'acide carboxylique lorsqu'il est introduit en second lieu dans le système ternaire. En conséquence, le réseau macromoléculaire infini du mélange se forme prématurément.

III.2.2.2. Mise en évidence par analyse DSC de l'action catalytique du F13 sur la réticulation du système EMF

L'étude DSC de la réticulation du mélange EMF permet de confirmer et de comprendre l'effet catalytique du F13 dans un mélange EM+F. Dans un premier temps, nous avons étudié les systèmes EF+M et EM+F par DSC dynamique à une vitesse de 10°C/min (Fig. III-14). Pour la formulation EF+M, l'exotherme de réticulation (Fig. III-14.b) est identique à celui observé pour le mélange EM observé dans la partie III.1.2 (Fig. III-14.a). En effet, un seul pic exotherme est observé dont le maximum se situe autour de 220°C. De plus, l'enthalpie de réaction de réticulation du mélange EF+M ($325 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle mesurée lors de la réticulation d'un mélange EM ($330 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$). Lorsque les réactifs sont introduits dans cet ordre, la réaction de réticulation n'est donc pas perturbée. A l'inverse, pour un mélange EM+F, on constate que l'exotherme de réaction (Fig. III-14.c) diffère de celui observé pour le mélange EM. En effet, deux pics exothermes sont observés indiquant que deux réactions distinctes ont lieu au cours de la réticulation d'un mélange EM+F. L'un des exothermes correspond à la réaction de réticulation du mélange EM (≈ 220 °C).

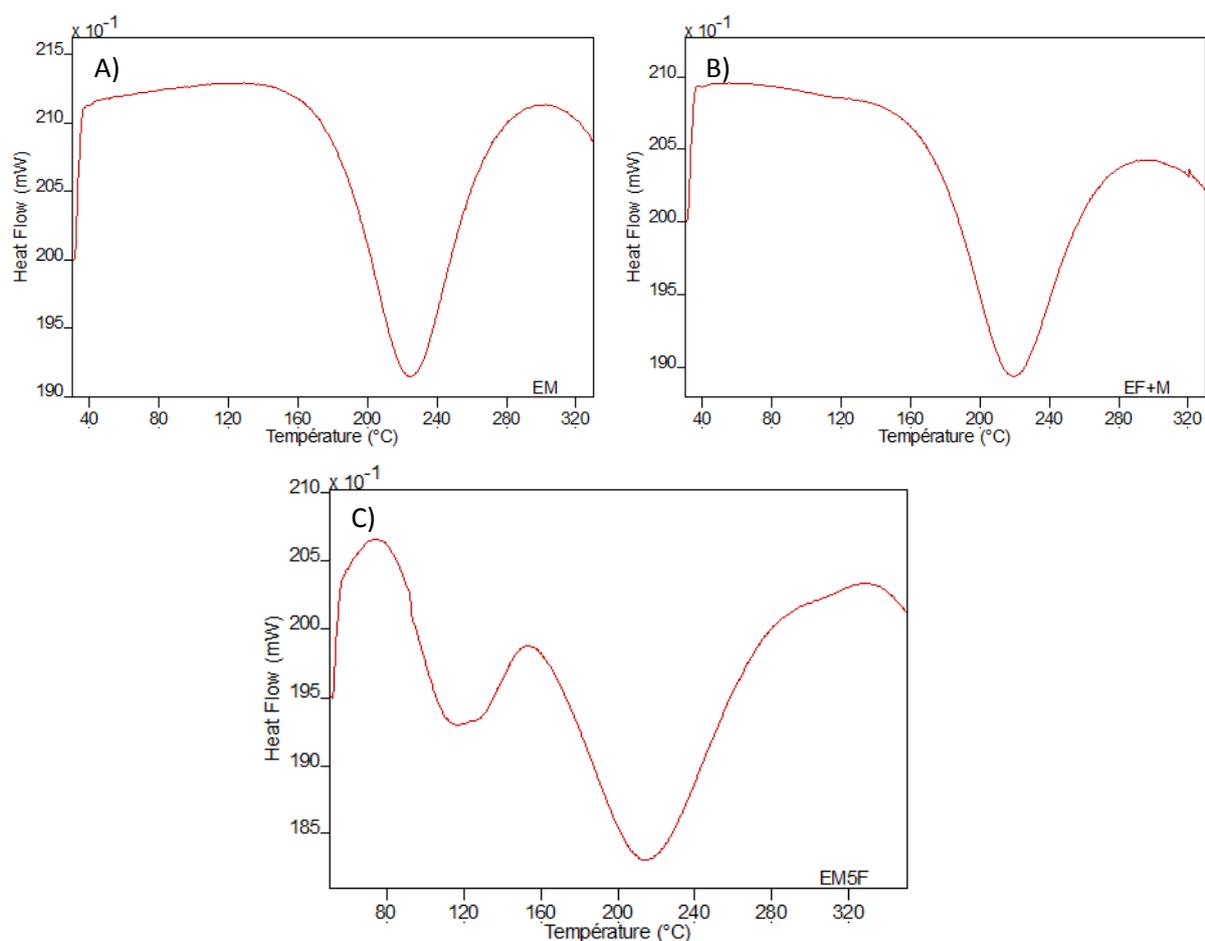


Figure III-14. Evolution du flux de chaleur au cours de la réticulation des mélanges (a) EM; (b) EF+M et (c) EM+F; au cours d'une DSC dynamique ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

L'origine du deuxième pic (115°C) a pu être déterminée en faisant varier la concentration d'additif dans le mélange EM+F (Tab. III-10).

Dans ce tableau, l'enthalpie de la première réaction exotherme est dépendante de la concentration d'additif dans la formulation EM+F. En effet, lorsque la concentration de F13 augmente, l'enthalpie totale de cette réaction augmente également. Les fonctions acide du F17 sont donc impliquées dans la première réaction exothermique observée. Quant à l'enthalpie de la seconde réaction, elle diminue lorsque la concentration d'additif fluoré augmente dans le mélange.

F13 (%m)	Réaction Acide/Oxirane		Réaction Amine/Oxirane	
	Pic (°C)	Enthalpie (J/g)	Pic (°C)	Enthalpie (J/g)
0	-	-	221	330±10
5	115	75±10	213	275±10
10	115	105±10	210	240±10
15	115	130±10	208	220±10

Tableau III-10. Enthalpie de l'exotherme et température au maximum des pics observés par DSC lors de la réticulation du système EM+F à différentes concentrations de F13

Dans un deuxième temps, une étude à température constante ($T = 120^{\circ}\text{C}$) de la réaction de réticulation du système EM+F a été réalisée. Le suivi DSC de la réticulation, montre que le pic à 115°C disparaît des les premières minutes de réaction. Par rapprochement avec l'observation par spectroscopie FTIR des réactions dans le système EM+F (Partie III-3.1.2.2), l'exotherme à 115°C doit probablement être associée à l'estérification entre l'acide carboxylique du F13 (initialement sous forme de complexe avec la MDEA) et l'oxirane de la DGEBA.

Le premier exotherme observé ($T \approx 115^{\circ}\text{C}$) caractérise donc la réaction d'estérification entre la DGEBA et le F13 tandis que le second ($T \approx 220^{\circ}\text{C}$) caractérise la réticulation de la DGEBA par la MDEA.

La cinétique de réticulation (oxirane+amine) à température constante ($T=120^{\circ}\text{C}$) du système EM+F est déterminée par DSC et comparée à la cinétique de réticulation du système EM (Fig. III-15 et 16). De manière générale, on constate que la cinétique réactionnelle du mélange EM+F est plus rapide que celle du système EM (Fig. III-15). En effet, le taux maximal de réticulation ($\alpha \approx 90\%$) est atteint plus rapidement ($t=180$ min) que dans le mélange EM ($t=240$ min). En regardant plus en détail l'évolution de la vitesse réactionnelle (Fig. III-16), on constate que la vitesse initiale de réticulation est beaucoup plus élevée dans le cas du système EM+F. A 120°C , sa vitesse de réticulation initiale ($5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) est 5 fois plus rapide que dans le cas du système EM réticulé à la même température ($1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) et égale à la vitesse initiale de réticulation du système EM à 150°C (4.5×10^{-4}). Cependant, avec le mélange EM+F, après seulement 15 min, la vitesse de réticulation décroît et devient même inférieure à celle du mélange EM après 50 minutes.

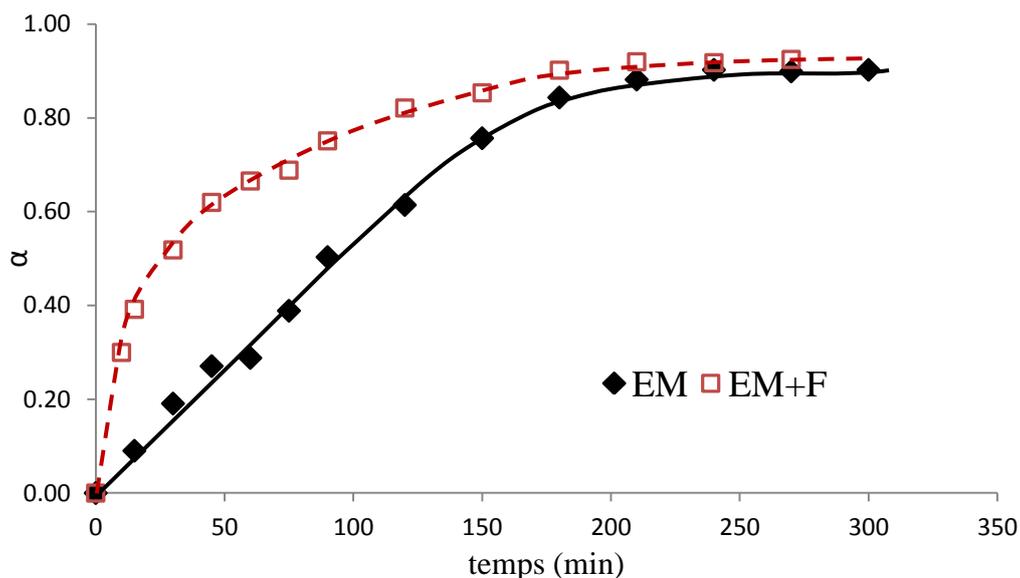


Figure III-15. Avancement de la réticulation des mélanges EM et EM+F en fonction du temps. La température de réticulation est de 120°C

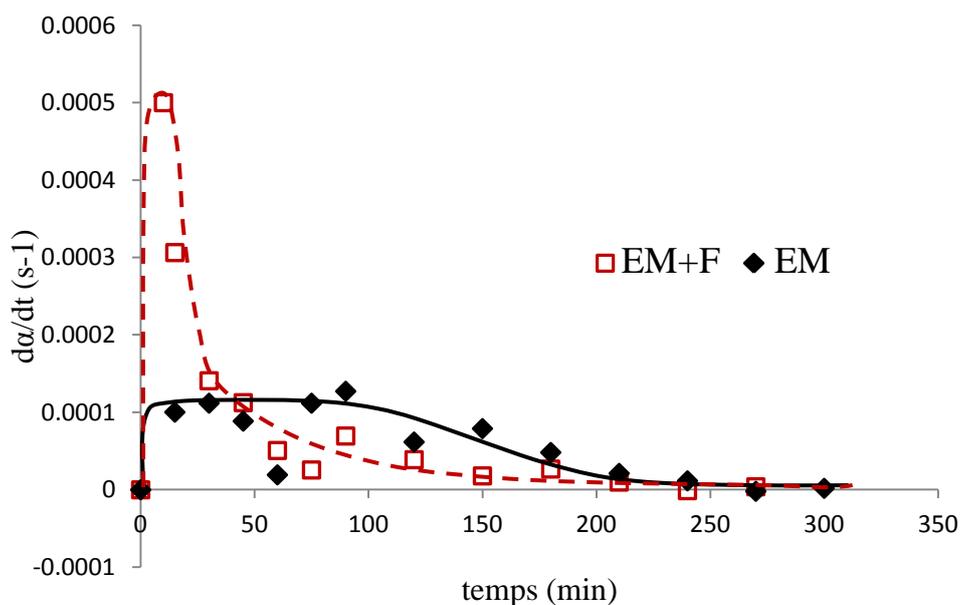


Figure III-16. Evolution de la vitesse de réticulation des mélanges EM et EM+F en fonction du temps pour une température de réticulation de 120°C

Il semble que dans le mélange EM+F, la réticulation est catalysée dans les tous premiers instants. Ce phénomène coïncide avec la libération du F13 (initialement sous forme de complexe avec la MDEA) qui réagit ensuite avec la DGEBA (réaction d'estérification).

Conclusion

Dans ce chapitre III, nous avons pu identifier le type de réaction menant à la réticulation du mélange EM. Cette réaction implique les fonctions oxirane de la résine époxyde ainsi que les fonctions amine de l'agent de réticulation. Ces dernières provoquent l'ouverture du cycle oxirane pour aboutir à une réaction d'addition nucléophile. Le suivi rhéologique de la réticulation et la cinétique réactionnelle ont pu être mis en relation. On constate que la gélification du mélange intervient pour un avancement $\alpha \approx 0.6$ quelle que soit la température de réticulation. La viscosité du mélange augmente alors rapidement du fait de la formation d'un réseau macromoléculaire infini. Enfin, lorsque la cinétique de réticulation devient presque nulle, on peut considérer que la température de transition vitreuse du matériau en formation se rapproche de la température du système: c'est la vitrification. Une réticulation à température de 180°C permet d'atteindre un taux de conversion pratiquement total (98.5%) en peu de temps (75 min).

Dans un deuxième temps, il a été possible de déterminer l'influence de l'ajout d'un additif fluoré portant une fonction terminale acide carboxylique, lors de la réaction de réticulation d'un mélange DGEBA/MDEA/F13 (EMF). Quel que soit l'ordre d'introduction des composants, l'acide carboxylique du F13 réagit avec les fonctions oxirane de la DGEBA pour former un ester. Cependant, dans certaines conditions, l'introduction du F13 a une action catalytique sur la réticulation. En effet, cette étude a mis en évidence la formation d'un complexe entre les fonctions acide et amine lorsque le F13 est préalablement au contact de la MDEA. Dès les premiers instants de la réticulation, celui-ci se décompose libérant ainsi les fonctions acide dans le mélange. Avant de réagir avec les fonctions oxirane de la DGEBA, celles-ci ont un effet catalytique sur la réticulation.

Il est donc préférable de faire réagir dans un premier temps l'acide perfluoré avec la résine époxyde. Cette opération permet de lier l'acide à la molécule de DGEBA de manière covalente (liaison ester). De ce fait, la fonction acide n'est plus susceptible de perturber la réaction principale de réticulation.

Références

- (1) Escola, M. A.;Moina, C. A.;Nino Gomez, A. C.;Ybarra, G. O. The determination of the degree of cure in epoxy paints by infrared spectroscopy. *Polymer Testing*, **2005**, *24*, 572-575
- (2) Maity, T.;Samanta, B. C.;Dalai, S.;Banthia, A. K. Curing study of epoxy resin by new aromatic amine functional curing agents along with mechanical and thermal evaluation. *Anglais*, **2007**, *464*, 38-46
- (3) Merad, L.;Cochez, M.;Margueron, S.;Jauchem, F.;Ferriol, M.;Benyoucef, B.;Bourson, P. In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy. *Polymer Testing*, **2009**, *28*, 42-45
- (4) Montserrat, S.;Malek, J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochimica Acta*, **1993**, *228*, 47-60
- (5) Zvetkov, V. L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II. Isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine. *Polymer*, **2002**, *43*, 1069-1080
- (6) Ooi, S. K.;Cook, W. D.;Simon, G. P.;Such, C. H. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents. *Polymer*, **2000**, *41*, 3639-3649
- (7) Cai, H.;Li, P.;Sui, G.;Yu, Y.;Li, G.;Yang, X.;Ryu, S. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Thermochimica Acta*, **2008**, *473*,
- (8) Nguyen, T. M. H. Systèmes Epoxy-Amine incluant un catalyseur externe phénolique: Cinétique de réticulation - vieillissement hydrolytique, *Université du Sud Toulon Var*, **2007**
- (9) Mounif, E. Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif :Etude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement, *Ecole nationale supérieure d'Arts et Métiers*, **2008**
- (10) Harran, D.;Grenier-Loustalot, M. F.;Monge, P. Avancement de la réaction chimique au point de gel d'une résine epoxyde: Systèmes (diglycidyl ether du bisphénol A-diamino diphenyl méthane et diglycidyl ether du bisphénol A-diamino diphenyl sulfone). *European Polymer Journal*, **1988**, *24*, 225-230
- (11) Apicella, A.;Masi, P.;Nicolais, L. Rheological behaviour of a commercial TGDDM-DDS based epoxy matrix during the isothermal cure. *Rheologica Acta*, **1984**, *23*, 291-296
- (12) Eloundou, J. P.;Feve, M.;Gerard, J. F.;Harran, D.;Pascault, J. P. Temperature Dependence of the Behavior of an Epoxy-Amine System near the Gel Point through Viscoelastic Study. 1. Low-Tg Epoxy-Amine System. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6907-6916

- (13) Eloundou, J.-P.;Gerard, J.-F. o.;Harran, D.;Pascault, J. P. Temperature Dependence of the Behavior of a Reactive Epoxy-Amine System by Means of Dynamic Rheology. 2. High-Tg Epoxy-Amine System. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6917-6927
- (14) Ishii, Y.;Ryan, A. J. Processing of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) with Epoxy Resin. 2. Gelation Mechanism. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 167-176
- (15) Barrère, C.;Maso, F. D. Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Revue de l'Institut français du pétrole*, **1997**, *52*, 317-335
- (16) Matejka, L.;Pokorny, S.;Dusek, K. Network formation involving epoxide and carbonyl groups. *Polymer Bulletin*, **1982**, *7*, 123-128
- (17) Ramos, J.;Pagani, N.;Riccardi, C.;Borrajó, J.;Goyanes, S.;Mondragon, I. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer*, **2005**, *46*, 3323-3328
- (18) Rozenberg, B. A. KINETICS, THERMODYNAMICS AND MECHANISM OF REACTIONS OF EPOXY OLIGOMERS WITH AMINES. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *75*, 113-165
- (19) Smith, I. T. THE MECHANISM OF THE CROSSLINKING OF EPOXIDE RESINS BY AMINES. *Polymer*, **1961**, *2*, 95-108
- (20) Purkina, A. V.;Kol'tsov, A. I.;Volchek, B. Z. Interaction of amides with strong organic acids. *Journal of Applied Spectroscopy*, **1971**, *15*, 1051-1057
- (21) Glazunov, V. P.;Mashkoskii, A. A.;Odinokov, S. E. Spectral Characteristics of the IR $\nu(\text{OH})$ and $\nu(\text{NH}^+)$ bands of H-Complexes of carboxylic acids and nitrogen bases with a strong hydrogen bond and with proton transfer. *Journal of Applied Spectroscopy*, **1975**, *23*, 1225-1228
- (22) Shraiber, V. M. IR Spectra of complexes of dichloroacetic acid with amines at high temperature. *Journal of Applied Spectroscopy*, **1977**, *27*, 1544-1547
- (23) Nakanishi, K.;Solomon, P. H. Infrared Absorption spectroscopy. 2nd ed. *Holden-Day, Inc.*, **1977**.

Chapitre IV. Modification des propriétés de surface d'une résine époxyde par un additif perfluoré. Mise en évidence et compréhension des phénomènes impliqués

Sommaire

Introduction	117
IV.1. Etude des propriétés de surface d'une résine époxyde modifiée dans sa masse par un additif perfluoré (EMF17)	118
IV.1.1. Propriétés physicochimiques : l'énergie de surface	118
IV.1.2. Propriétés chimiques de la surface des résines	120
IV.1.2.1. Analyse XPS du système EM	120
IV.1.2.2. Analyse XPS du système EMF17	124
IV.2. Etude de l'influence de la taille de la chaîne perfluorée sur la physicochimie de surface d'une résine EMF _x	128
IV.2.1. Etude comparative des propriétés physicochimiques des formulations EMF13, EMF17 et EMF23	128
IV.2.2. Etude comparative des propriétés chimiques des surfaces EMF13, EMF17 et EMF23	130
IV.2.2.1. Etude de l'évolution du taux de fluor en surface des résines époxydes modifiées en fonction de la taille de l'additif	130
IV.2.2.2. Etude de la structure chimique de surface des résines EMF _x	133
IV.3. Etude de la diffusion des additifs perfluorés vers l'interface air/liquide au cours de la réticulation	136
IV.3.1. Etude de la diffusion de l'additif en fonction de la température de réticulation ..	137
IV.3.2. Influence de la température de réticulation sur la physicochimie de surface des résines EMF	139
IV.3.3. Evolution de la composition chimique de la surface en fonction de la température de réticulation	140
Conclusion	143
Références	144

Chapitre IV. Modification des propriétés de surface d'une résine époxyde par un additif perfluoré. Mise en évidence et compréhension des phénomènes impliqués

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés d'une résine époxyde contenant un additif acide carboxylique perfluoré . Nous avons démontré que l'ordre d'addition des réactifs joue un rôle crucial pour la cinétique de réticulation de la résine. Nous avons établi un ordre préférentiel d'introduction des réactifs permettant de contrôler la réticulation du système. L'additif perfluoré doit être mélangé au préalable avec la résine époxyde de façon à favoriser la réaction entre les fonctions oxirane et les fonctions acide carboxylique. Dans un deuxième temps, l'agent de réticulation est ajouté au mélange. Ce mode d'introduction des réactifs a donc été retenu pour la suite des travaux.

Dans ce chapitre, nous souhaitons étudier l'influence d'un additif perfluoré greffé à une molécule de DGEBA sur les propriétés de surface d'une résine EMF. Pour cela, nous présentons dans une première partie une étude comparative entre une résine époxyde non modifiée (ou résine témoin (EM)) et une résine époxyde modifiée (EMF17) par l'acide perfluorononanoïque (F17) présentant des propriétés intermédiaires entre les acides perfluoroheptanoïque et tricosafuorododecanoïque. Cette étude a pour objectif de mettre en évidence les différences physicochimiques entre les surfaces des deux résines et d'établir un lien avec la composition chimique de surface des résines réticulées. Puis, dans une seconde partie, nous étudierons l'influence de la masse moléculaire de l'additif perfluoré sur les propriétés de surface des résines EMF réticulées. Enfin, dans une dernière partie, nous verrons quel mode de transport permet la migration des molécules d'additif dans le mélange et de quelle façon il est affecté par l'évolution des propriétés rhéologiques de la résine en cours de réticulation.

IV.1. Etude des propriétés de surface d'une résine époxyde modifiée dans sa masse par un additif perfluoré (EMF17)

Dans cette première partie, les propriétés de surface d'une résine modifiée par un additif perfluoré (l'acide perfluorononanoïque (F17)) sont comparées à celle obtenues pour une résine témoin après réticulation.

IV.1.1. Propriétés physicochimiques : l'énergie de surface

Après une réticulation de 2h à 180°C, des mesures d'angle de contact de deux liquides sondes sont réalisées à la surface des résines témoin (EM) et modifiée par 4% en masse de F17 (EMF17). Les liquides sondes utilisés sont l'eau et le diiodométhane. Les valeurs des angles de contact de ces deux liquides au contact des surfaces EM et EMF17 sont présentés dans le tableau IV-1.

Formulation	θ_{Eau}	θ_{Diiodo}
EM	75.4 ± 1.2	28.4 ± 1.2
EMF17	101.6 ± 1.1	75 ± 1.7
PTFE	103.5 ± 1.1	76 ± 1.3

Tableau IV-1. Angles de contact d'une goutte d'eau et de diiodométhane à la surface d'une résine époxyde témoin (EM), modifiée avec 4% d'acide perfluorononanoïque (EMF17) et du polytétrafluoroéthylène (PTFE)

On constate tout d'abord que l'introduction de 4% en masse de F17 augmente considérablement les angles de contact formés par les liquides sondes à la surface de la résine réticulée. Pour l'eau par exemple, l'angle de contact formé à la surface d'une formulation EM après réticulation est d'approximativement 75°. En revanche, à la surface d'EMF17, l'angle de contact est légèrement supérieur à 100° (Tableau IV.1). L'augmentation de l'angle de contact du diiodométhane consécutif à l'ajout de l'additif fluoré est encore plus conséquente. On constate, en effet, une différence de près de 50° entre l'angle de contact à la surface d'EM (28°) et celui à la surface d'EMF17 (75°). Compte tenu de l'augmentation des angles de contact de ces deux liquides au contact d'EMF17, il est donc possible de conclure que l'introduction d'un acide perfluoré dans une résine époxyde augmente les caractères hydrophobe et lipophile de la surface de l'échantillon après réticulation. De plus, il est

intéressant de noter que les angles obtenus avec les deux liquides sondes à la surface d'EMF sont similaires à ceux mesurés pour les polymères fluorés tels que le PTFE (Tab. IV-1).

La mesure des angles de contact de ces deux liquides sondes permet également la détermination de l'énergie de surface des résines EM et EMF17 par la méthode d'Owens-Wendt. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-2.

Formulations	γ_S^p (mJ.m ⁻²)	γ_S^d (mJ.m ⁻²)	γ_S (mJ.m ⁻²)
EM	4 ± 2	44.9 ± 2	48.9 ± 2
EMF17	1.4 ± 2	20.2 ± 2	21.6 ± 2

Tableau IV-2. Energie de surface et ses composantes polaire et dispersive pour une résine époxyde témoin (EM) ou modifiée avec l'acide perfluorononanoïque (EMF17) après réticulation.

Le calcul montre une nette diminution de l'énergie de surface d'une résine époxyde modifiée par un additif perfluoré. Un facteur deux sépare les deux valeurs ($\gamma_S(\text{EM}) = 48.9$ mJ.m⁻² ; $\gamma_S(\text{EMF17}) = 21.6$ mJ.m⁻²). Une analyse plus détaillée des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface d'une résine EM, montre que la composante dispersive représente la majeure partie de l'énergie de surface (92%). En conséquence, les interactions engagées par ce type de surfaces sont majoritairement des interactions dispersives de London. Lorsque la résine époxyde est modifiée (EMF17), on observe une nette diminution de la composante dispersive (de 45 mJ.m⁻² pour EM à 20 mJ.m⁻² pour EMF17). Dans le même temps, la composante polaire de l'énergie de surface initialement faible est également diminuée. Les interactions dispersives de London bien que toujours majoritaires sont donc réduites par l'ajout de l'additif perfluoré entraînant la chute de l'énergie de surface totale du matériau.

On peut donc en conclure de cette première analyse que la surface de la résine époxyde témoin est plus réactive que celle de la résine époxyde modifiée par l'additif perfluoré. Le mouillage de la surface d'une résine non modifiée est par conséquent plus grand favorisant ainsi l'apparition de phénomènes d'adhésion. D'autre part, il est important de constater qu'une faible proportion d'additif perfluoré (4%) a une grande influence sur les propriétés de surface de la résine époxyde.

IV.1.2. Propriétés chimiques de la surface des résines

L'XPS permet de déterminer la composition élémentaire ainsi que le type de liaisons formées à l'extrême surface d'un matériau (0 -10 nm). Pour cette analyse, la concentration massique de F17 dans le mélange est toujours maintenue à 4%.

IV.1.2.1. Analyse XPS du système EM

L'analyse du spectre large de la résine EM (Fig. IV-1) révèle que l'extrême surface du matériau n'est composée que d'oxygène (O1s), d'azote (N1s) et de carbone (C1s). Ces éléments sont caractérisés respectivement par des pics à 533 eV, 400 eV et 285 eV. La présence de ces trois éléments est en accord avec nos prédictions compte-tenu que le mélange EM n'est composé que d'une résine époxyde (DGEBA, $C_{21}H_{24}O_4$) et de l'agent de réticulation (MDEA, $C_{21}H_{30}N_2$) (cf.Chapitre II).

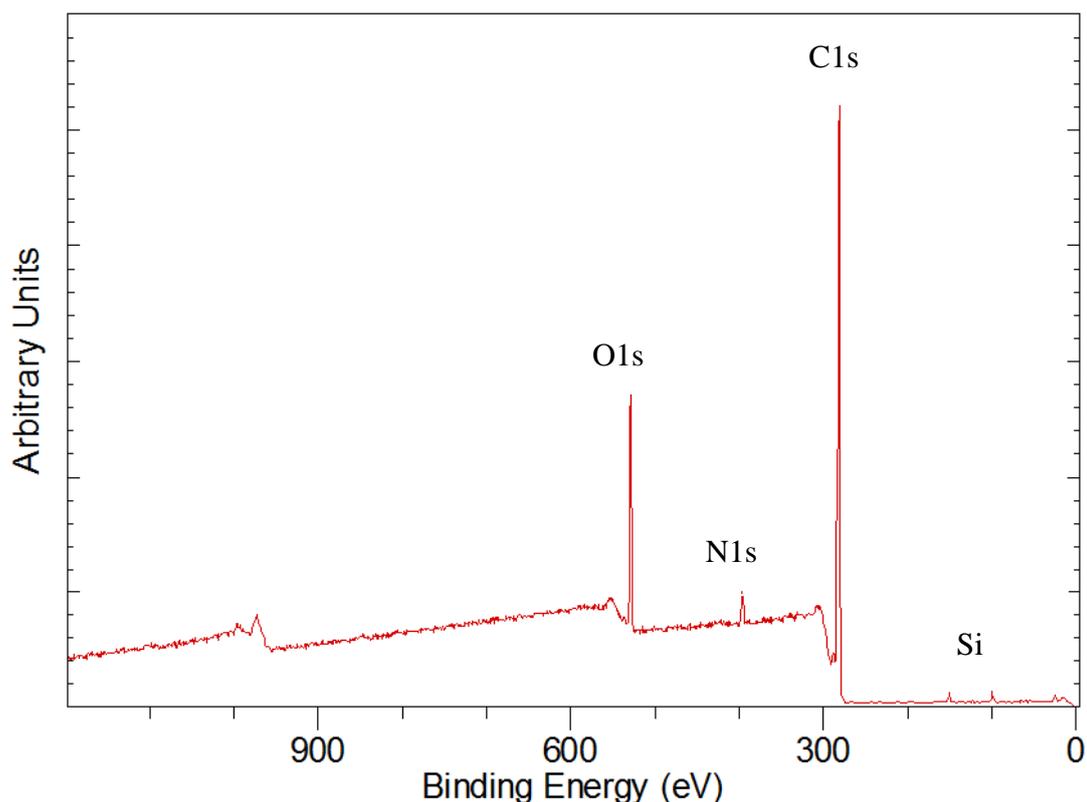


Figure IV-1. Spectre large obtenu par analyse XPS de la surface d'une résine EM après réticulation

Avant 200 eV, on remarque toutefois la présence de quelques pics de très faible intensité. 2 de ces pics sont caractéristiques de la présence de l'élément silicium (Si). Il s'agit en fait d'une contamination de l'échantillon lors de la préparation à l'analyse.

Les proportions élémentaires de la surface ont également été déterminées à partir de ce spectre large et comparées aux valeurs théoriques. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-3.

	O1s (%)	N1s (%)	C1s (%)
Proportions à la surface (XPS)	86.1	2.7%	11.2
Proportions dans la masse (calculées)	85	2.7	12.3

Tableau IV-3. Proportions en éléments à la surface d'EM (déterminées expérimentalement) et dans l'ensemble du matériau (calculées).

La proportion élémentaire théorique de l'ensemble du matériau est déterminée par le calcul en se référant à la stœchiométrie du mélange.

$$m_{tot} = m_{DGEBA} + m_{MDEA} \quad (4.1)$$

Avec,

$$m_{MDEA} = 0.434 m_{DGEBA} \quad (4.2)$$

Pour chacun de ces réactifs, il est possible de déterminer le nombre de moles dans le mélange en faisant intervenir leur masse molaire respective. En multipliant le nombre de moles de molécules de réactif dans le mélange, par le nombre d'atomes d'un élément composant cette molécule (n_x), il est possible d'aboutir aux proportions élémentaires de l'ensemble du mélange. La proportion totale d'un élément dans le mélange s'exprime donc par la formule (4.3) dans laquelle les atomes d'hydrogène ne sont pas pris en compte car ils ne sont pas détectés par spectrométrie XPS.

$$\%_{x(tot)} = \frac{n_x * \frac{m_{DGEBA}}{M_{DGEBA}} + n_x * \frac{m_{MDEA}}{M_{MDEA}}}{\sum n_x * \frac{m_{DGEBA}}{M_{DGEBA}} + \sum n_x * \frac{m_{MDEA}}{M_{MDEA}}} \quad (4.3)$$

Ce calcul implique, bien entendu, que la réaction de réticulation soit totale et homogène dans l'ensemble du matériau.

La comparaison des résultats obtenus expérimentalement et de ceux obtenus par le calcul montre que les proportions observées et calculées sont identiques. Il est donc possible d'affirmer que lors de la réticulation, il y a une répartition homogène des molécules dans l'ensemble du matériau y compris à son extrême surface.

Le spectre haute résolution du pic carbone (C1s) est présenté en Figure IV-2 et dans le tableau IV-4.

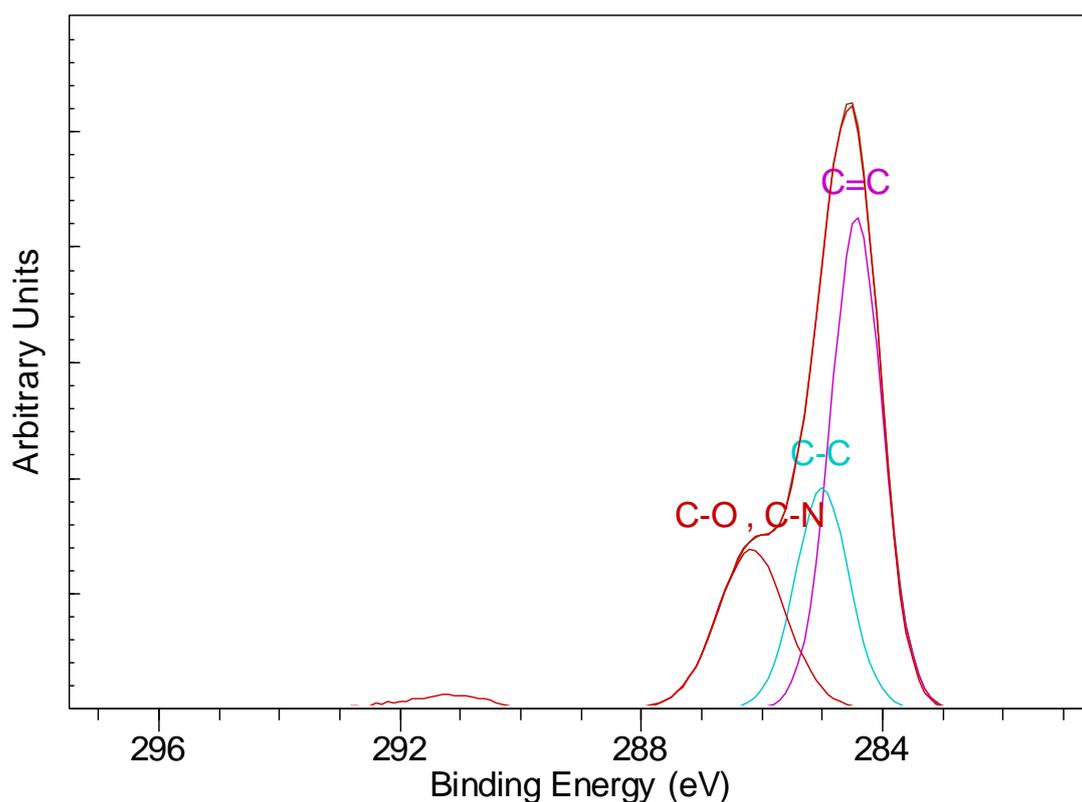


Figure IV-2. Spectre haute résolution du pic du carbone (C1s) obtenu par analyse XPS de la surface du mélange EM réticulé.

Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Type de liaison
284,5	1,00	double liaison carbone/carbone (C=C)
285,0	1,03	liaison simple carbone/carbone (C-C)
286,4	1,33	liaison simple carbone/oxygène (C-O) et carbone/azote (C-N)

Tableau IV-4. Types de liaisons des atomes de carbone à la surface de la résine EM et énergies de liaison associées [1].

L'étude de ce spectre révèle que les atomes de carbone de l'extrême surface sont liés à d'autres atomes de carbone par des liaisons simple (C-C) ou double (C=C) mais également à des atomes d'oxygène (C-O) et d'azote (C-N). Compte-tenu de leurs énergies de liaison très proches, il est difficile de distinguer séparément les liaisons C-O et C-N. Entre 290 et 293eV, on observe également un massif qui caractérise le *plasmon* $\pi-\pi^*$ des cycles aromatiques [2]. La présence de l'ensemble de ces liaisons à l'extrême surface se justifie par la composition chimique du système EM. En effet, les molécules de DGEBA et de MDEA se composent toutes deux de liaisons C=C (noyaux aromatiques) et C-C (chaînes aliphatiques) avec également des liaisons C-O pour les molécules de DGEBA et des liaisons C-N pour celles de MDEA. Les proportions respectives de chaque type de liaison sont données dans le tableau IV-5 et sont comparées aux proportions théoriques calculées comme décrit précédemment.

	C=C (%)	C-C (%)	C-O/C-N (%)
Proportions à la surface (XPS)	53	24	23
Proportions dans la masse (calculées)	52	24	24

Tableau IV-5. Types de liaisons pour le carbone (C1s) et leurs proportions à l'extrême surface (XPS) et dans l'ensemble du matériau (calculés).

Là encore, les proportions sont équivalentes. On observe en surface comme dans le cœur de l'échantillon que les atomes de carbone sont majoritairement liés entre eux (>75%). Parmi ces liaisons, on retrouve plus de 50% de liaisons C=C et environ 25% de liaisons C-C. Cela reflète la composition chimique des DGEBA et MDEA. Les liaisons C-O et C-N représentent les 25 derniers pourcents.

Les spectres haute résolution de l'oxygène et de l'azote ont également été étudiés (Fig. IV-3) et le détail des décompositions est présenté dans le tableau IV-6. Le pic haute résolution de l'oxygène (Fig. IV-3.a) laisse apparaître deux sous-structures à 532.4 et 533 eV respectivement caractéristiques de liaisons C-OH et C-O-C à la surface du matériau final. Les ponts éther (C-O-C) de la molécule de DGEBA n'étant pas impliqués dans la réticulation sont donc identifiés dans le matériau final. Les fonctions hydroxyle (C-OH) sont générées au cours de la réaction par ouverture des cycles oxirane. L'analyse XPS montre que les proportions de liaisons C-O-C et C-OH sont équivalentes, conformément à la structure chimique du produit de réaction DGEBA-MDEA.

Enfin, le pic haute résolution de l'azote (Fig. IV-3.b) dévoile deux sous structures caractéristiques des liaisons $C_2-N-\phi$ (N1, 399.2 eV) et $C_2-\underline{N}^+=\phi$ ou $C_2-\underline{N}^-\phi$ (N2, 400.1 eV) [3].

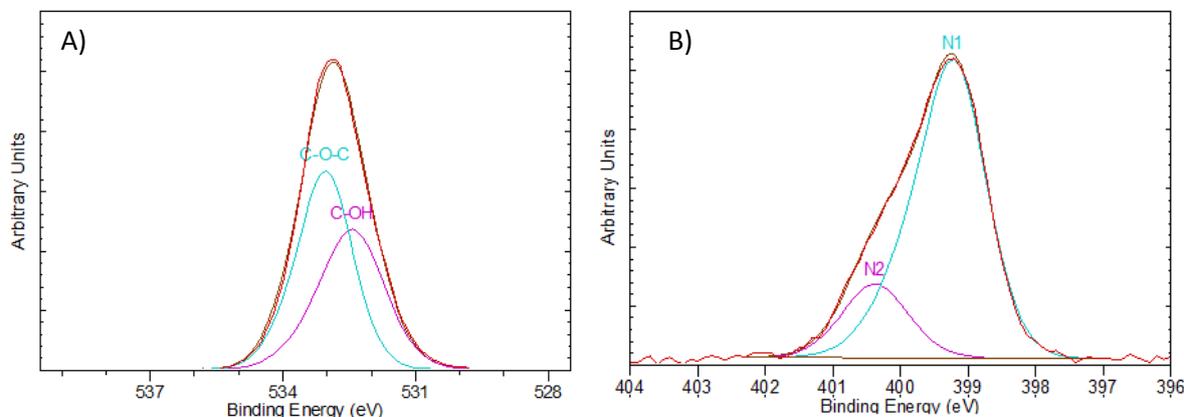


Figure IV-3. Spectres XPS haute résolution (A) de l'oxygène (O1s) et (B) de l'azote (N1s) de la surface du mélange EM réticulé.

	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Type de liaison	Proportion (%)
O1s	532,4	1,52	C-OH	45,5
	533,0	1,6	C-O-C	54,5
N1s	399,2	1,15	$C_2-N-\phi$	80,0
	400,2	1,15	$C_2-\underline{N}^+=\phi$ ou $C_2-\underline{N}^-\phi$	20,0

Tableau IV-6. Types de liaisons pour les atomes d'oxygène (O1s) et d'azote (N1s) à l'extrême surface d'une résine EM réticulée [1].

A l'issue de l'analyse XPS, on observe que la composition chimique de l'extrême surface (10 premiers nanomètres) ne diffère pas de la composition chimique du cœur du matériau, témoignant d'une homogénéité chimique du matériau en raison du caractère aléatoire de la diffusion des molécules lors de la réticulation du mélange [4].

IV.1.2.2. Analyse XPS du système EMF17

De la même manière que pour le système EM, l'analyse XPS de la surface d'une résine EMF17 après réticulation a été réalisée. Son spectre large est présenté en Figure IV-4. Sur ce spectre, on distingue les pics caractéristiques du fluor (F1s), de l'oxygène (O1s), du carbone (C1s) et en moindre proportion de l'azote (N1s) respectivement à 690, 533, 285 et

400 eV. Les proportions élémentaires de la surface du système EMF17 ont été déterminées à partir de l'équation (4.4).

$$\%_{x(tot)} = \frac{n_x * \frac{m_{DGEBA}}{M_{DGEBA}} + n_x * \frac{m_{MDEA}}{M_{MDEA}} + n_x * \frac{m_{F17}}{M_{F17}}}{\sum n_x * \frac{m_{DGEBA}}{M_{DGEBA}} + \sum n_x * \frac{m_{MDEA}}{M_{MDEA}} + \sum n_x * \frac{m_{F17}}{M_{F17}}} \quad (4.4)$$

Ces proportions données dans le tableau IV-7, sont comparées aux proportions élémentaires théoriques calculées pour l'ensemble du matériau.

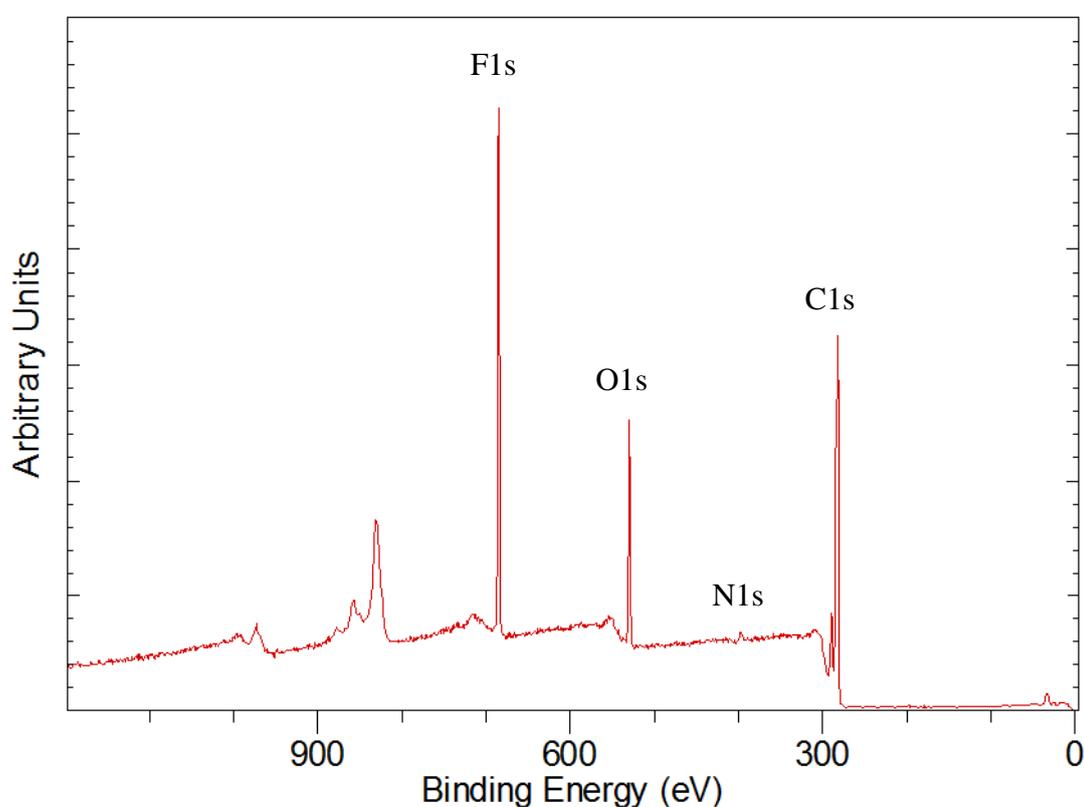


Figure IV-4. Spectre large XPS de la surface d'une résine EMF17 après réticulation

	O1s (%)	N1s (%)	C1s (%)	F1s (%)
Théorie	11	2.5	84.5	2
XPS	11.6	1	71.1	16.3

Tableau IV-7. Proportions élémentaires à la surface d'EMF17 (déterminées expérimentalement) et dans l'ensemble du matériau (calculées).

La détermination des pourcentages élémentaires révèle que le fluor représente 16.3% de l'ensemble des éléments présents à l'extrême surface. Les proportions en carbone et en

azote sont plus faibles (respectivement 71.1% et 1%). Ce pourcentage diffère de celui prédit par le calcul, montrant un excès de fluor à l'extrême surface du matériau. Pour comprendre l'origine de cette surconcentration en fluor, le spectre haute résolution du carbone a été réalisé (Fig. IV-5, Tab. IV-8).

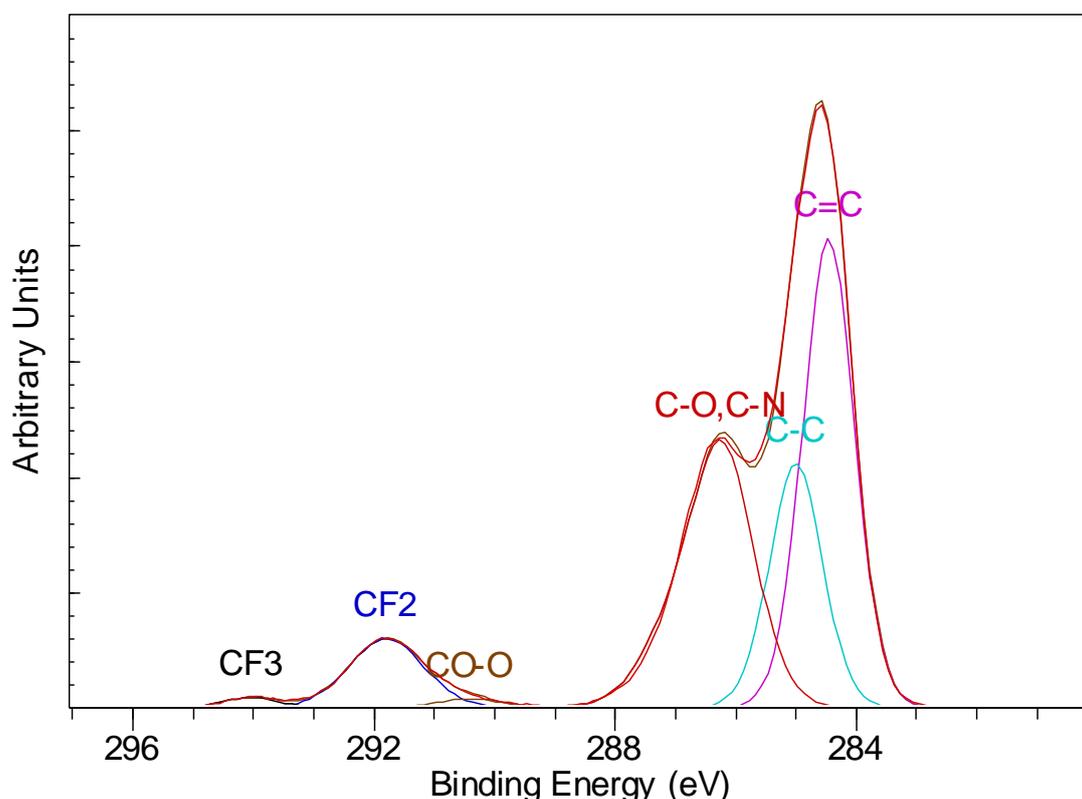


Figure IV-5. Spectre XPS haute résolution du carbone (C1s) de la surface du mélange EMF17 réticulé.

Ce dernier diffère très clairement de celui obtenu pour une résine non modifiée EM (Fig. IV-2). Bien que la signature des liaisons C-C, C=C, C-O et C-N soit encore présente, on observe également l'apparition de 3 nouveaux pics aux énergies de liaison de 290.4, 291.8 et 294 eV respectivement attribués aux groupements CO-O, CF₂ et CF₃ des chaînes perfluorées du F17 (Tab. IV-8). Les groupements CO-O identifiés en XPS sont les fonctions ester formées lors de la réaction entre l'acide carboxylique du F17 et l'oxirane de la DGEBA (cf. Chap. III). Par ailleurs, les groupements CO-O et CF₃ représentent chacun 1% des liaisons du carbone tandis que les groupements CF₂ en représentent 8%, vérifiant ainsi la composition initiale du F17 (Tab. IV-8).

Le spectre haute résolution de l'oxygène (Fig. IV-6.b) se décompose en 4 pics répertoriés dans le tableau IV-8. Aux pics caractéristiques de la molécule de DGEBA (C-OH et C-O-C)

s'ajoutent les pics caractéristiques de la fonction ester (O-CO- et O-CO-) résultant de la réaction entre l'acide carboxylique du F17 et l'oxirane de la DGEBA.

Enfin, le spectre haute résolution du fluor (Fig. IV-6.a) montre un seul pic caractéristique des liaisons C-F.

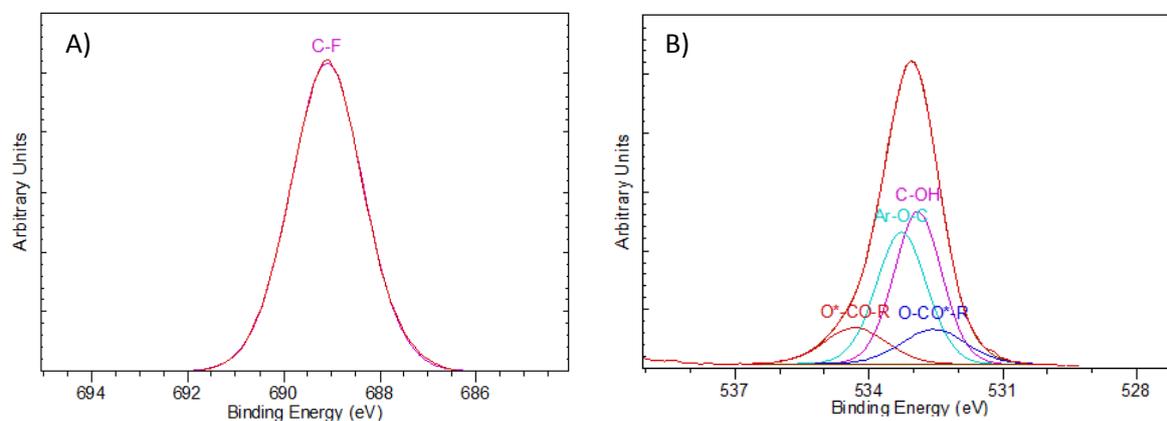


Figure IV-6. Spectres XPS haute résolution (A) du fluor (F1s) et (B) de l'oxygène (O1s) de la surface du mélange EMF17 réticulé

	Energie de liaison (eV)	Type de liaison	Proportion (%)
C1s	284.5	C=C	39.2
	285.0	C-C	21.1
	286.3	C-O / C-N	29.2
	290.4	CO-O	1.0
	291.8	CF ₂	8.5
	294.0	CF ₃	1.0
O1s	532.2	O-CO-	12.3
	532.9	HO-C	36.0
	533.5	C-O-C	39.4
	534.5	O-CO-	12.3
F1s	689	F-C	100

Tableau IV-8. Types de liaisons du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) et du fluor (F1s) à l'extrême surface d'une résine EMF17 réticulée

D'après ces analyses XPS, il apparaît que l'extrême surface de la résine EMF17 dénombre 12.3 moles de F17 (47%) pour 19.7 moles de DGEBA (63%). Cette proportion est bien supérieure à ce qu'elle aurait dû être si la composition du matériau avait été homogène (<

5%) et dévoile une hétérogénéité de la concentration en fluor pour EMF17. Cette concentration élevée de fonctions CF_2 et CF_3 explique donc pour quelle raison les angles de contact de l'eau et du diiodométhane sont si élevés à la surface d'une résine EMF17. En effet, on attribue généralement le caractère peu mouillant des polymères fluorés à la présence de groupements CF_2 et CF_3 [5].

IV.2. Etude de l'influence de la taille de la chaîne perfluorée sur la physicochimie de surface d'une résine EMFx

Dans les parties IV-1 et IV-2, les résultats obtenus avec le F17 mettent en évidence un enrichissement de la surface de la résine époxyde en fluor. Afin de mieux appréhender ce phénomène de diffusion, nous avons étudié l'influence de la taille de la chaîne perfluorée des additifs fluorés sur les propriétés physicochimiques finales. Pour ce faire, les molécules d'acides perfluoroheptanoïque (F13) et tricosafuorododecanoïque (F23) ont été utilisées en tant qu'additifs fluorés.

IV.2.1. Etude comparative des propriétés physicochimiques des formulations EMF13, EMF17 et EMF23

Dans un premier temps, les propriétés physicochimiques des résines EMFx réticulées sont étudiées par mesures d'angles de contact. L'évolution des angles de contact de l'eau et du diiodométhane en fonction de la teneur en additif des différentes formulations testées est présentée en figure IV-7. On constate qu'une faible concentration d'additif perfluoré permet d'augmenter considérablement les angles de contact de l'eau et du diiodométhane à la surface du matériau réticulé. Par exemple, la modification de la résine EM par 1% de F13 permet d'augmenter les angles de contact de l'eau et du diiodométhane de 70 à 85° et de 28 à 42° respectivement. Quel que soit l'additif utilisé, l'évolution des angles de contact (aussi bien de l'eau que du diiodométhane) se comporte de la même manière avec la concentration de l'additif. Les angles de contact augmentent jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. Ce plateau intervient plus tôt lorsque la masse moléculaire de l'additif est plus élevée. Ainsi, pour une formulation contenant du F23, le plateau se forme au-delà d'une concentration de 2% en masse alors que des concentrations de 3 et 4% en masse sont requises pour des formulations

contenant respectivement du F17 et du F13. Lorsque le plateau est atteint, tout ajout supplémentaire d'additif n'a plus d'effet sur les angles de contact des deux liquides.

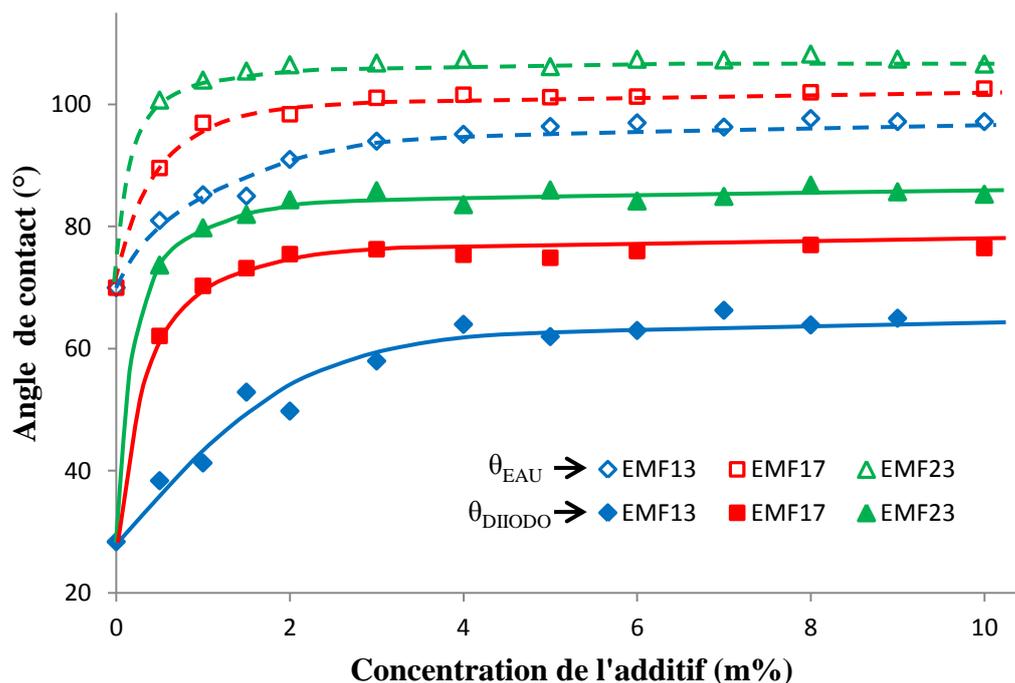


Figure IV-7. Angles de contact de l'eau (formes vides) et du diiodométhane (formes pleines) mesurés à la surface de résines EMF_x en fonction de la concentration de l'additif fluoré (F)

Enfin, on constate sur la figure IV-7 que les valeurs maximales des angles de contact de l'eau et du diiodométhane ($\theta_{\text{lim Eau}}$ et $\theta_{\text{lim Diiodo}}$) sont plus élevées lorsqu'un additif de masse moléculaire plus grande est utilisé. En conséquence, l'énergie de surface limite ($\gamma_{\text{s lim}}$, Tab. IV-9) du matériau est d'autant plus faible que la masse moléculaire de l'additif perfluoré est élevée. Ainsi, pour une résine époxyde modifiée par l'acide F23, il est possible d'observer une énergie de surface de 15.3 mJ.m^{-2} , inférieure à celle observée pour le PTFE (19.1 mJ.m^{-2})

Formulation	$\theta_{\text{lim Eau}} (\text{°})$	$\theta_{\text{lim Diiodo}} (\text{°})$	$\gamma_{\text{s lim}} (\text{mJ.m}^{-2})$
EMF13	97.5 ± 1.1	64 ± 1.5	26.3 ± 2
EMF17	101.6 ± 1.1	75 ± 1.7	21.6 ± 2
EMF23	106.5 ± 1.3	84.5 ± 1.5	15.3 ± 2
PTFE	103.5 ± 1.5	76 ± 1.2	19.1 ± 2

Tableau IV-9. Valeurs maximales des angles de contact et énergie de surface associée pour différentes résines époxydes fluorées (EMF_x) après réticulation

IV.2.2. Etude comparative des propriétés chimiques des surfaces EMF13, EMF17 et EMF23

Dans le paragraphe précédent (partie IV.2.1), il est montré que l'énergie de surface des résines époxydes modifiées diminue lorsque la longueur de la chaîne perfluorée de l'additif utilisé augmente. Notre objectif est donc de comprendre ce phénomène à travers l'analyse XPS des formulations étudiées dans la partie IV.2.1.

IV.2.2.1. Etude de l'évolution du taux de fluor en surface des résines époxydes modifiées en fonction de la taille de l'additif.

Dans la figure IV-8 sont comparés les spectres larges XPS des surfaces EMF13, EMF17 et EMF23 après réticulation. Pour chacune de ces formulations, l'additif perfluoré a été ajouté à hauteur de 4% en masse. Les trois spectres larges sont similaires et présentent les pics caractéristiques du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s), du fluor (F1s) et en bien moindre proportion de l'azote (N1s). Toutefois, les proportions élémentaires varient d'un spectre à l'autre (Fig. IV-8, tableau IV-10).

	C1s (%)	N1s (%)	O1s (%)	F1s (%)
Théorie	84.5	2.5	11.0	2.0
EMF13 (XPS)	78.4	1.6	12.0	10.0
EMF17 (XPS)	71	1.0	11.6	16.4
EMF23 (XPS)	55.8	-	8.0	36.2

Tableau IV-10. Comparaison entre les proportions élémentaires déterminées par analyse XPS des surfaces de résines époxydes modifiées par un additif perfluoré.

Dans ce tableau, les proportions élémentaires théoriques ont été calculées de la même façon que dans la partie IV-1, à l'aide de la formule (4.5).

$$\%_{x(tot)} = \frac{n_x * \frac{m_{DGEB A}}{M_{DGEB A}} + n_x * \frac{m_{MDEA}}{M_{MDEA}} + n_x * \frac{m_F}{M_F}}{\sum n_x * \frac{m_{DGEB A}}{M_{DGEB A}} + \sum n_x * \frac{m_{MDEA}}{M_{MDEA}} + \sum n_x * \frac{m_F}{M_F}} \quad (4.5)$$

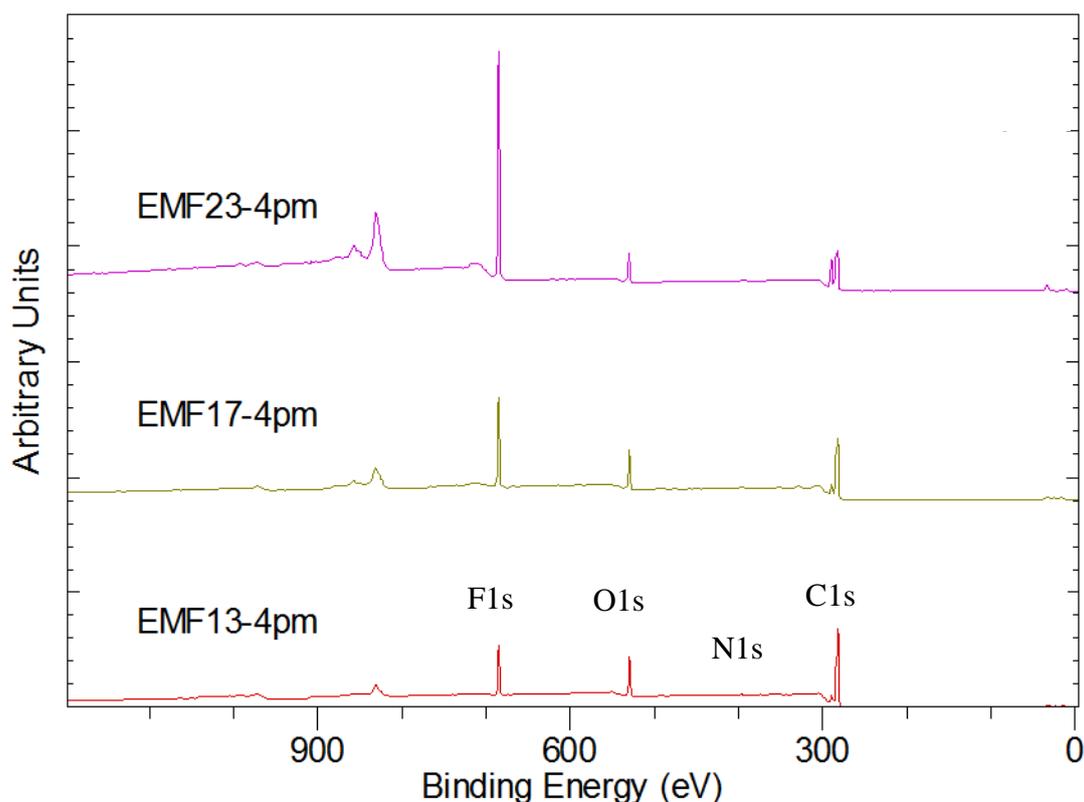


Figure IV-8. Spectres XPS larges de la surface des résines EMF13, EMF17 et EMF23.

Quel que soit l'additif utilisé, à concentration massique de 4%, le calcul théorique des proportions élémentaires donne à peu près les mêmes résultats (%F= 1.95% pour EMF13 ; 2.00% pour EMF17 ; 2.05% pour EMF23).

Pour les trois échantillons EMF13, EMF17 et EMF23, la proportion de fluor est plus importante que celle déterminée par le calcul. Le fluor représente en effet 10 à 36% des éléments dans la profondeur d'analyse XPS alors qu'il n'en représente qu'environ 2% dans la masse. La longueur de la chaîne perfluorée a une influence sur la proportion de fluor en surface. Plus la chaîne perfluorée est longue, plus le pourcentage de fluor à l'extrême surface du matériau est important. L'ajout de F13 dans EM par exemple permet d'atteindre une proportion de 10% de fluor en surface alors que l'ajout de F23 aboutit à une proportion bien plus élevée (36%).

L'analyse du spectre haute résolution C1s de chacun des 3 échantillons (Fig. IV-9) confirme que l'excès de fluor constaté à l'extrême surface des matériaux est bien dû à la présence en surface d'une concentration élevée. En effet, deux zones sont clairement identifiables sur les 3 spectres. La première zone comprise entre 284 et 288 eV correspond à

la signature des liaisons C=C, C-C, C-N et C-O tandis que la seconde zone comprise autour de 292 eV est la signature des liaisons de type CF₂, CF₃ et -CO-O. En comparant les trois spectres, on constate que lorsque la taille de la chaîne perfluorée augmente, la proportion de liaisons de type C=C, C-C, C-O et C-N diminue au profit des liaisons de type CF₂, CF₃ et CO-O (Tab. IV-11).

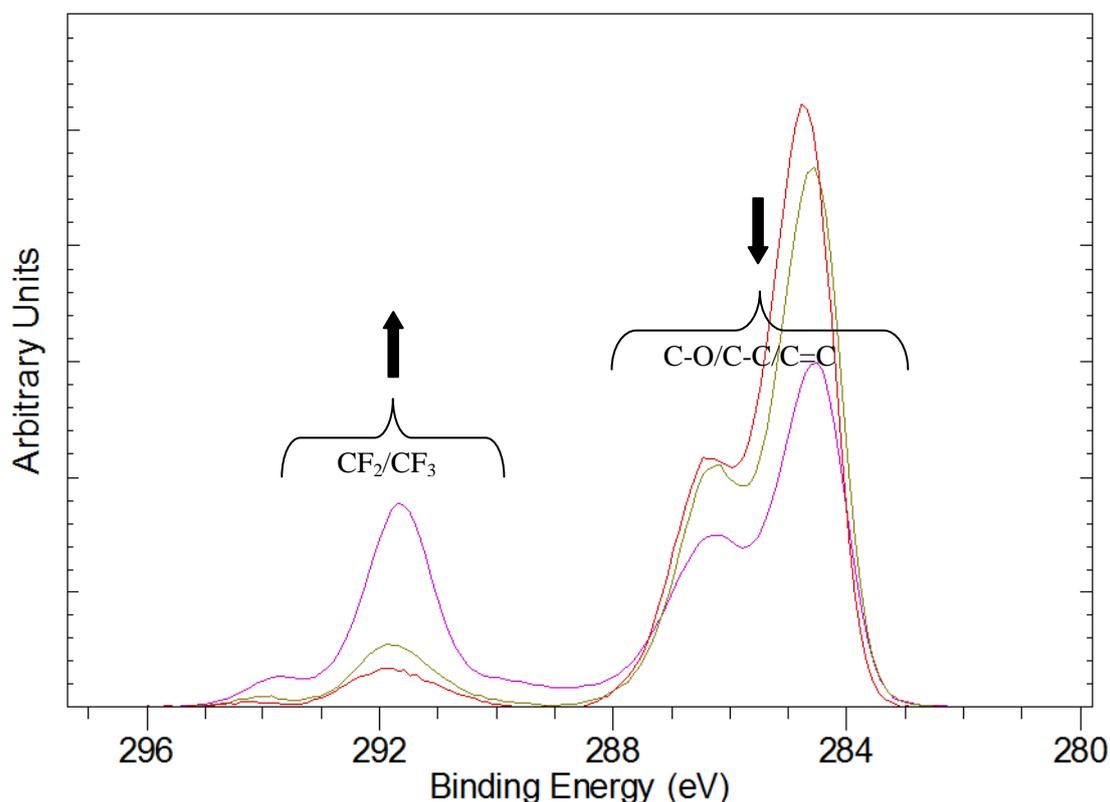


Figure IV-9. Superposition des spectres haute résolution C1s des formulations EMF13 (vert), EMF17 (rouge) et EMF23 (violet).

	C=C (%)	C-C (%)	C-O/C-N (%)	CO-O (%)	CF ₂ (%)	CF ₃ (%)	F (%)
EMF13	41.0	20.5	32.3	0.4	5.42	0.36	10.0
EMF17	38.8	21.6	29.1	1.0	8.5	1.0	16.4
EMF23	26.5	14.7	24.7	3.9	25.76	3.91	36.2

Tableau IV-11. Proportions des différents types de liaisons carbonées à l'extrême surface des formulations EMF13, EMF17 et EMF23.

L'étude de la composition chimique des surfaces EMF_x révèle donc une fluoration plus importante de la surface lorsque la masse moléculaire de l'additif perfluoré augmente.

Celle-ci résulte d'une migration plus importante des additifs de plus grande taille vers l'interface air/liquide au cours de la réticulation. Ces résultats, similaires à ceux observés dans d'autres travaux [6, 7], expliquent la diminution de l'énergie de surface des résines EMF x lorsque la longueur de la chaîne perfluorée de l'additif augmente (observé dans la partie IV.2.1).

IV.2.2.2. Etude de la structure chimique de surface des résines EMF x

L'analyse du spectre haute résolution de l'oxygène permet de remonter à la proportion de molécules d'additif liées à une molécule de DGEBA (cf. partie IV-1). Cette analyse a donc été réalisée pour les formulations EMF13 et EMF23 (Fig. IV-10, tableau IV-12).

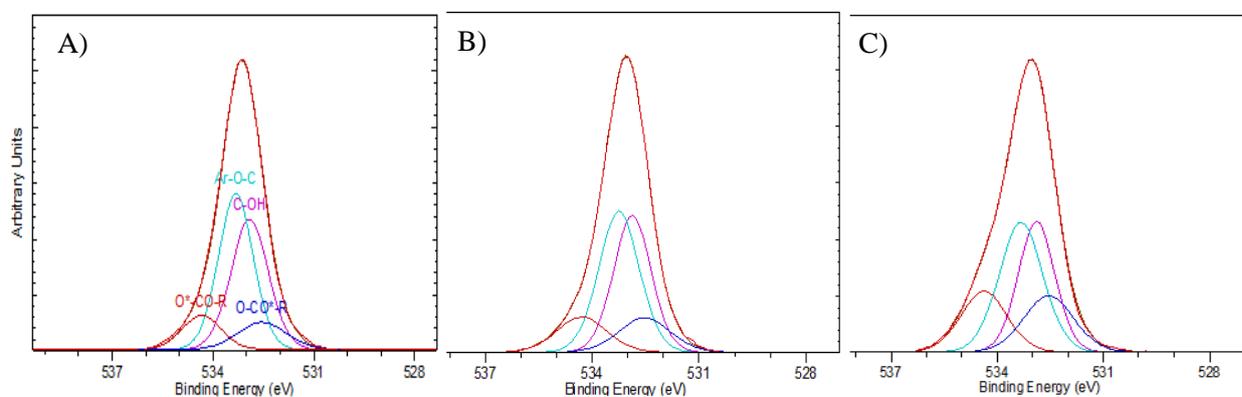


Figure IV-10. Spectres XPS haute résolution de l'oxygène (O1s) de la surface des mélanges EMF13 (A), EMF17 (B) et EMF23 (C).

Sur le spectre XPS haute résolution de l'oxygène de la formulation EMF13 (Fig. IV-10.a), l'enveloppe du spectre de l'oxygène paraît relativement symétrique. Cependant, lorsque la longueur de la chaîne perfluorée de l'additif augmente, la dissymétrie du pic s'accroît (Fig. IV-10.b., c.). Cette évolution correspond à une augmentation des fonctions esters au détriment des autres liaisons (Tab.-IV-12).

	ϕ -O-C (%)	C-OH (%)	\underline{O} -CO- (%)	O-CO \underline{O} (%)
EMF13	41.7	37.5	10.4	10.4
EMF17	39.6	35.6	12.4	12.4
EMF23	35.2	29.6	17.6	17.6

Tableau IV-12. Proportions des différents types de liaisons oxygène à l'extrême surface des formulations EMF13, EMF17 et EMF23 (ϕ = cycle aromatique).

En se basant sur les proportions présentées dans le tableau IV-12, il est possible de calculer la proportion de molécules d'additif liées à une molécule de DGEBA pour chaque système (Tab. IV-13). Celle-ci est plus élevée que la proportion théorique dans le cas d'une composition homogène du matériau, et ce quel que soit l'additif utilisé. Toutefois, cette proportion varie différemment de ce qui est prévu par la théorie (diminution de la proportion de liaisons additif/DGEBA lorsque la taille de l'additif augmente). Le nombre de molécules d'additif adsorbées à l'interface liquide/vapeur au cours de la réticulation de la résine est donc accentué lorsque la longueur de la chaîne fluorocarbonée augmente.

	DGEBA-Fx expérimental (%)	DGEBA-Fx théorique (%)
EMF13	50	5.6
EMF17	63	4.4
EMF23	100	3.3

Tableau IV-13. Proportion de molécules de DGEBA liées à une molécule d'additif.

Ce phénomène peut s'expliquer par un comportement similaire à celui de tensio-actifs en milieu aqueux. En effet, les acides perfluorés sont utilisés en tant que surfactants [8, 9] notamment pour la stabilisation de monomères fluorés en milieu aqueux [10]. En milieu aqueux, la taille du groupement hydrophobe influence la concentration maximale de molécules adsorbées à l'interface liquide/vapeur [10]. Un solvant non polaire peu également accueillir des tensio-actifs [11]. Dans notre cas, la faible affinité entre les additifs perfluorés et la résine époxyde (dissolution à chaud uniquement entre 80 et 120°C) favorise la formation de surfactants. En effet, par analogie avec le comportement des surfactants en milieu aqueux, si l'on considère un motif modèle composé initialement d'une tête DGEBA et d'une queue fluorée (Fig. IV-11), la terminaison DGEBA assure alors la compatibilité avec la matrice EM et la chaîne fluorée forme la partie lyophile du motif.

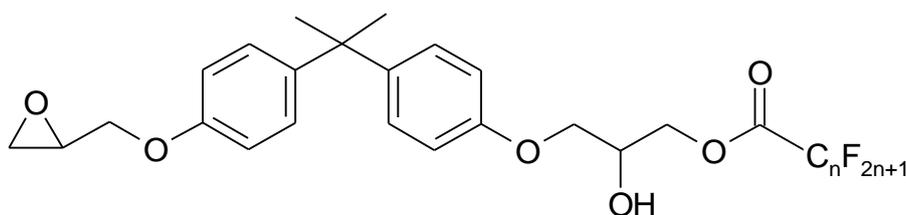


Figure IV-11. Modèle d'un surfactant composé d'une tête DGEBA liée à une queue perfluorée

Les résultats des tableaux IV-10 et 13 permettent d'envisager un type de structure chimique pour la surface de chacune des résines EMFx (Tab. IV-14).

résine	C (%)	N (%)	O (%)	F (%)
EMF13	75.6	2.8	9.4	12.2
EMF17	70.2	2.3	8	19
EMF23	55	1.4	8.8	34

Tableau IV-14. Hypothèse sur la structure chimique de l'extrême surface des résines EMFx et leurs % théoriques

Lorsque la résine est modifiée par le F13, le motif le plus probable présente 2 molécules sur 4 de DGEBA liées à une molécule de F13 avec 3 molécules de MDEA insérées. Une telle hypothèse mène à une composition élémentaire théorique assez proche de celle déterminée expérimentalement (Tab. IV-10). Dans le cas d'une résine modifiée par le F17, le motif le plus probable compte 2/3 molécules de DGEBA liées à une molécule de F17. 2 molécules de MDEA assurent la liaison entre les molécules de DGEBA. Les compositions élémentaires théoriques déterminées pour une telle disposition sont encore une fois très proche des compositions mesurées expérimentalement (Tab. IV-10). Enfin, dans le cas du F23, toutes les molécules de DGEBA sont liées à une molécule de F23. Une molécule de MDEA assure la liaison entre les molécules de DGEBA. La composition élémentaire théorique valide une fois encore ce motif (Tab. IV-10).

L'extrême surface des résines EMFx est donc une surface composite comportant une forte proportion de molécules perfluorées séparées par des molécules de DGEBA et MDEA. En comparant les trois structures modèles (Tab. IV-14), on constate que plus la chaîne perfluorée de l'additif est longue, moins la distance séparant deux molécules d'additif est

grande. En conséquence, la densité de molécules perfluorées en surface est augmentée expliquant également la diminution du mouillage lorsque la masse moléculaire de l'additif augmente.

IV.3. Etude de la diffusion des additifs perfluorés vers l'interface air/liquide au cours de la réticulation.

L'analyse chimique de la surface des mélanges EMF démontre que l'additif fluoré migre vers l'interface air/liquide de la résine lors de sa réticulation. Pour de tels systèmes, la différence d'énergie de surface entre l'additif et la résine est souvent évoquée pour justifier cette migration [12, 13]. En effet, la différence d'énergie de surface de deux polymères dans un mélange influe sur la faculté de l'un d'entre eux à migrer vers l'interface air/solide [12, 14-17]. Toutefois, cette hypothèse implique que la migration a lieu très rapidement après le début de réticulation, lorsque les molécules d'additif ne sont encore liées qu'à un seul monomère. En effet, lorsque les premiers oligomères sont formés, les molécules fluorées sont liées à d'autres monomères et la différence d'énergie de surface entre un oligomère fluoré et un oligomère non fluoré s'amenuise peu à peu. L'aptitude des chaînes de faible taille à migrer vers la surface du matériau d'autre part a également été citée pour tenter d'expliquer la migration de l'additif fluoré. Là encore, de nombreux travaux ont démontré l'influence de la taille des chaînes polymères sur leur aptitude à migrer vers l'interface air/solide d'un mélange de polymères [18-21]. Toutefois, il semble impossible que la taille de l'additif joue un rôle dans la migration de celui-ci étant donné que la molécule à laquelle il est greffé évolue très rapidement lors de la formation des premiers oligomères.

La température de réticulation est donc un paramètre important de la migration de l'additif perfluoré car elle détermine la cinétique de formation des oligomères. Toutefois, son influence est difficile à décrire compte-tenu de l'évolution de la rhéologie du mélange EMF au cours du temps. En effet, la température ayant une influence directe sur la viscosité du système, elle modifie le coefficient de diffusion des molécules d'additif : plus la température est élevée et plus la diffusion de molécules est importante. Mais, plus la température de réticulation est élevée et plus la gélification du mélange intervient rapidement, entraînant une augmentation brutale de la viscosité et donc la diminution du coefficient de diffusion des additifs fluorés. Leur diffusion au sein des mélanges résulte donc d'une compétition entre le coefficient de diffusion et le temps de diffusion (t_{gel}).

Dans cette partie, nous étudierons donc la diffusion de l'additif au sein du mélange EMF en cours de réticulation à travers les propriétés chimiques et physicochimiques de surface induites par différentes conditions de réticulation (température/temps).

IV.3.1. Etude de la diffusion de l'additif en fonction de la température de réticulation

Afin de mener à bien cette étude, la surface est considérée comme un milieu infini de concentration initiale nulle. Une fois transportées à l'extrême surface du matériau, les molécules perfluorées s'y stockent indéfiniment (principe de la minimisation de l'énergie de surface par les molécules fluorées). Nous avons aussi considéré que la viscosité du mélange est constante au cours du temps et égale à la viscosité initiale du mélange à la température de réticulation choisie. Enfin, nous considérons qu'après le temps de gélification, la viscosité augmente brusquement rendant la diffusion de molécules négligeable en comparaison de la diffusion pré-gélification.

Dans un tel modèle, la dépendance de la concentration finale en additif à la surface en fonction de la température est alors liée au facteur $D \cdot t$ de l'équation de Fick. Par ailleurs, D dépend de η comme l'indique l'équation (4.6)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (4.6)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, η_0 la viscosité du milieu et R le rayon de la particule diffusante.

Or η et t_{gel} sont tous deux dépendants de la température par la loi d'Arrhenius. On a donc :

$$D \cdot t = \frac{A}{\eta_0} \cdot t_{gel} \quad (4.7)$$

avec $A = (k_B \cdot T) / (6\pi R)$. En considérant que $k_B \cdot T$ est constant lorsque $\Delta T < 100^\circ\text{C}$, on peut écrire

$$D \cdot t \approx K \cdot \frac{e^{Ea/RT}}{e^{E\eta/RT}} \approx K e^{(Ea - E\eta)/RT} \quad (4.8)$$

Trois régimes de diffusion sont donc imaginables dans le cas de la réticulation d'une résine époxyde :

- $E_a > E_\eta$: la diffusion totale de l'additif augmente lorsque la température diminue ;
- $E_a < E_\eta$: la diffusion totale de l'additif augmente lorsque la température augmente ;
- $E_a = E_\eta$: la diffusion totale de l'additif est indépendante de la température de travail.

Nous avons vu dans le chapitre III que les paramètres rhéologiques des résines EMF (E_a et E_η) sont identiques à ceux du mélange EM. Dans un tel mélange, E_a ($57\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est supérieur à E_η ($45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (cf. Chap. III). Ces valeurs permettent d'étudier la dépendance du facteur D^*t en fonction de la température de réticulation (Fig. IV-12). D'une manière générale, D^*t diminue lorsque la température de réticulation augmente signifiant que la diminution du temps de gel -lorsque T augmente- prédomine sur la réduction de la viscosité du mélange. Entre 90 et 180°C cette diminution suit une loi exponentielle (Fig. IV-12, $R^2=0.996$). Il est également possible de la modéliser plus grossièrement par une droite ($R^2=0.971$) d'équation :

$$D * t = K * (-0.3157 * T + 78.71)$$

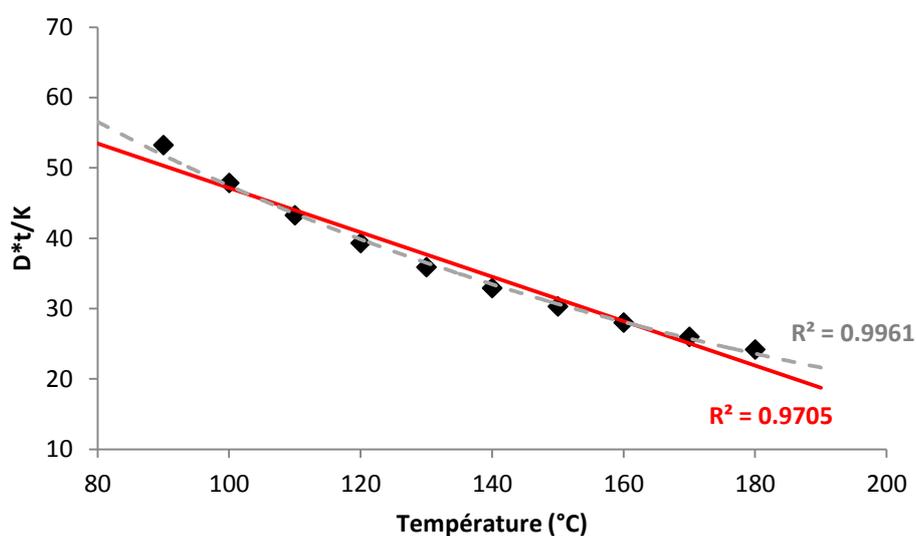


Figure IV-12. Dépendance de D^*t en fonction de la température de réticulation

IV.3.2. Influence de la température de réticulation sur la physicochimie de surface des résines EMF

Les propriétés physicochimiques des résines EMF contenant 1 m% additif perfluoré (EM1F23, EM1F17 et EM1F13) et réticulées dans les conditions citées dans le tableau IV-15 sont évaluées par mesure d'angles de contact de l'eau et du diiodomethane (figures IV-13 et 14). Les angles de contact à la surface des formulations contenant le F23 sont plus élevés que ceux contenant du F17 eux même plus grands que ceux contenant le F13 et ce, pour toutes les températures de réticulation testées. Ces résultats rejoignent les observations effectuées dans la partie IV.2.

Température de réticulation (°C)	Temps de réticulation (h)
90	16
120	8
150	4
180	2

Tableau IV-15. Températures et temps de réticulation utilisés

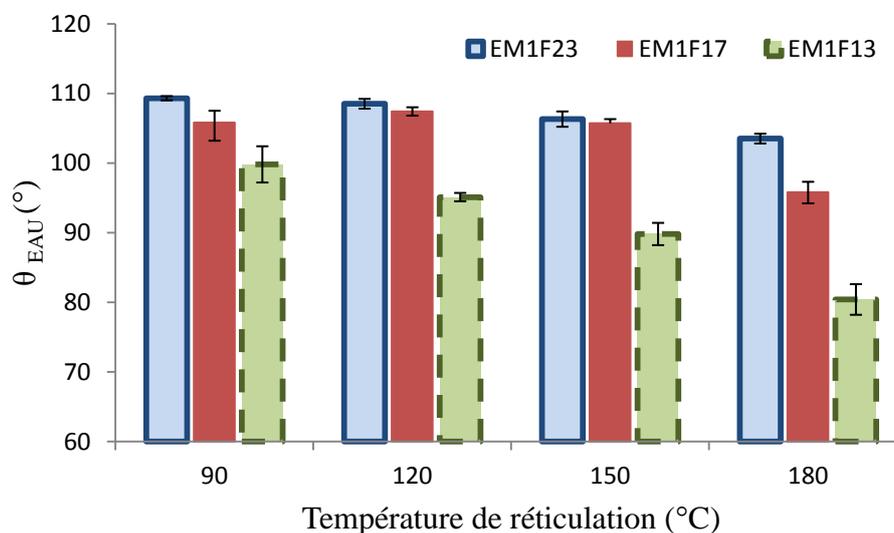


Figure IV-13. Angles de contact de l'eau à la surface des formulations EM1F23, EM1F17 et EM1F13 réticulées à différentes températures.

Par ailleurs, on remarque que les angles de contact de l'eau chutent lorsque les résines sont réticulées à 180°C quel que soit l'additif utilisé. Pour EM1F13, l'angle de contact de l'eau à 180°C est de 80° alors qu'il atteint une valeur de 95° lorsque le système est réticulé à

120°C. Pour les températures de réticulation comprises entre 90°C et 150°C, on observe que la valeur d'angle de contact de l'eau varie peu même si la tendance générale indique une diminution de l'angle de contact lorsque la température de réticulation augmente. Les angles de contact du diiodométhane mesurés sur les mêmes échantillons (Fig IV-14) montrent la même tendance que ceux de l'eau.

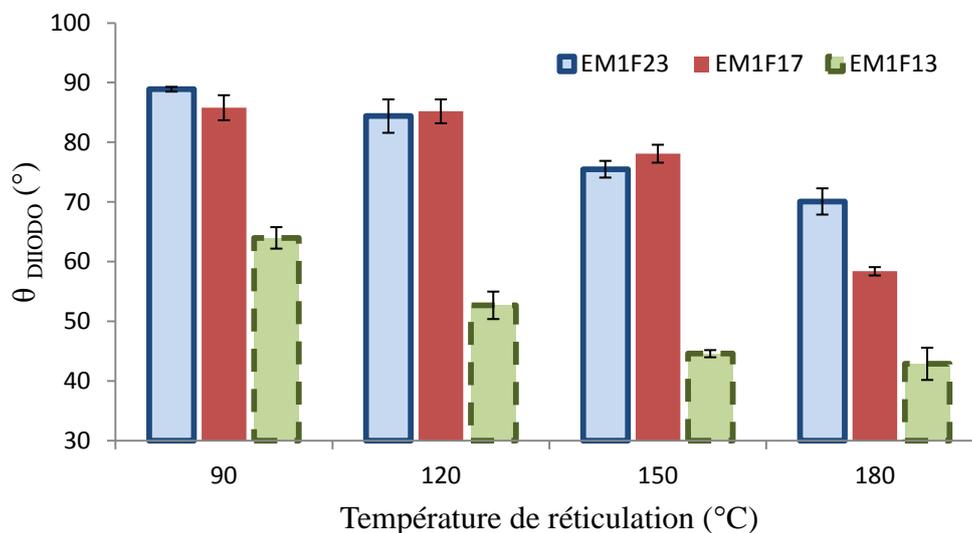


Figure IV-14. Angles de contact du diiodométhane à la surface des formulations EM1F23, EM1F17 et EM1F13 réticulées à différentes températures

Cette étude met en évidence une diminution des caractères hydrophobe et lipophile de la surface lorsque la température de réticulation augmente. Compte-tenu de ce qui a été observé dans les parties IV-1 et IV-2, il est possible d'affirmer que l'augmentation du mouillage est due à une teneur surfacique en fluor plus faible pour les résines réticulées à une température élevée. La diffusion de l'additif vers l'interface air/liquide au cours de la réticulation est donc diminuée lorsque la température de réticulation augmente.

IV.3.3. Evolution de la composition chimique de la surface en fonction de la température de réticulation

Ne sont décrites ici que les seules proportions élémentaires obtenues par l'analyse XPS car le taux de réticulation et donc le taux d'avancement de la réaction époxy/amines varient selon la température.

La figure IV-15 présente les spectres larges XPS de la surface de résines contenant 1m% d'additif, réticulées à 90°C et 180°C. La comparaison des 3 formulations montre que le

taux de fluor augmente lorsque la taille de l'additif utilisé augmente, quelle que soit la température de réticulation fixée confirmant les observations précédentes (partie IV-2).

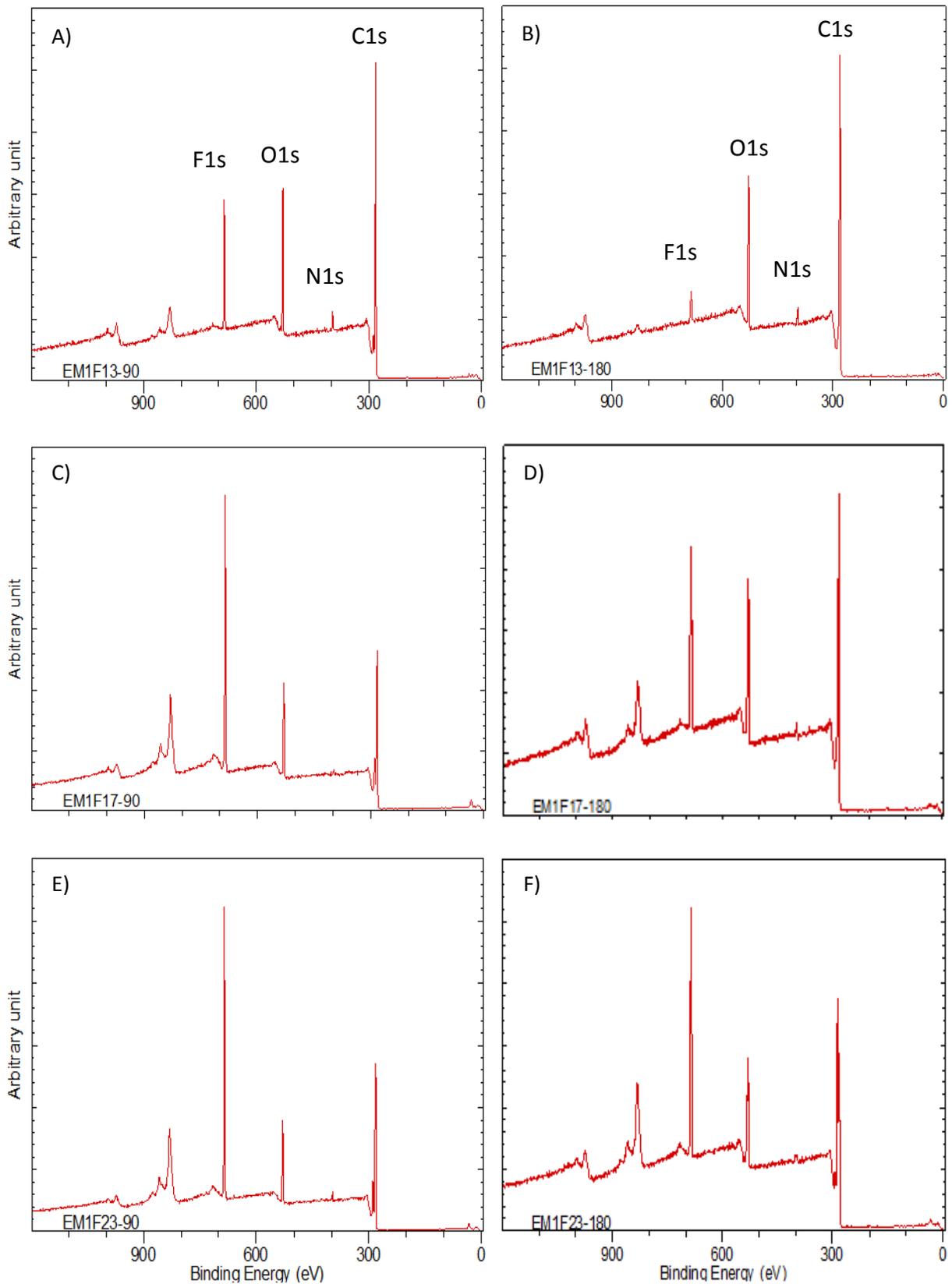


Figure IV-15. Spectres larges XPS de la surface des résines EM1F13, EM1F17 et EM1F23 réticulées à 90°C (a, c, e) et 180°C (b, d, f)

En comparant les spectres obtenus lors des réticulations à 90°C et 180°C, il apparaît que la proportion atomique de fluor est plus élevée à l'extrême surface d'une résine réticulée à 90°C qu'à l'extrême surface d'une résine réticulée à 180°C, quel que soit l'additif utilisé (figure IV-16).

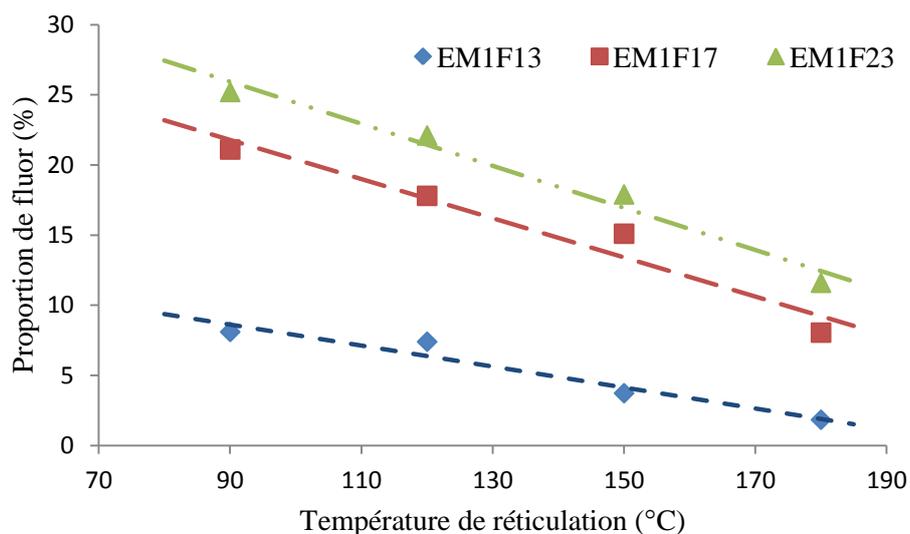


Figure IV-16. Evolution de la proportion de fluor à l'extrême surface des résines réticulées en fonction de la température de réticulation

Pour chaque formulation, l'évolution du taux de fluor en fonction de la température est linéaire (Tab. IV-16). De plus, on remarque que la dépendance de la concentration de fluor en fonction de la température de réticulation est liée à la dépendance de $D \cdot t$ en fonction de la température (partie IV-3.1) par un facteur multiplicatif (Tab. IV-16).

Formulation	Dépendance de T	R2	Facteur
	$D * t = K * (-0.32 * T + 78.71)$	0.971	-
EM1F13	$\%F = -0.075 * T + 15.4$	0.945	0.23
EM1F17	$\%F = -0.14 * T + 34.35$	0.949	0.44
EM1F23	$\%F = -0.15 * T + 39.5$	0.974	0.47

Tableau IV-16. Dépendance du taux de fluor en fonction de la température de réticulation

La relation de proportionnalité entre les dépendances du taux de fluor et de la diffusion de l'additif en fonction de la température de réticulation valide notre modèle concernant la

diffusion de l'additif perfluoré au cours de la réticulation. Lorsque la température de réticulation augmente, la diffusion totale de l'additif est diminuée du fait de la diminution du temps nécessaire à la gélification (t_{gel}).

Conclusion

A travers cette étude, nous avons mis en avant la migration de molécules perfluorées vers l'interface solide/air d'une résine époxyde au cours de sa réticulation. Ce phénomène intervient même lors de la modification de la résine par de très faibles concentrations d'additifs. Il conduit à une fluoration excessive de la surface de la résine à l'issue de la réticulation et s'accompagne d'une diminution de l'énergie de surface et du mouillage de la résine époxyde. Par ailleurs, nous avons observé que la taille de l'additif utilisé a une influence sur le taux de fluoration de la surface. Plus la chaîne perfluorée de l'additif est longue et plus la fluoration de la surface est accrue du fait notamment d'une densité de molécules d'additif en surface plus grande.

La fluoration de la surface des résines EMF résulte de la diffusion des molécules d'additif perfluoré vers l'interface air/liquide du mélange au cours de sa réticulation. Les molécules diffusent donc aléatoirement dans le mélange jusqu'à ce qu'elles soient adsorbées à l'interface air/liquide de façon à minimiser l'énergie de surface du matériau en formation. La diffusion totale de l'additif dépend principalement du temps de gélification (t_{gel}) du mélange EMF. Dans ce sens, l'additif perfluoré semble se comporter au sein de la résine comme un surfactant en milieu aqueux.

Références

- (1) Briggs, D. J. High resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *John Wiley & Sons*, **1992**.
- (2) Morgan, D. J. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): An Introduction.
- (3) Dementjev, A. P.; de Graaf, A.; van de Sanden, M. C. M.; Maslakov, K. I.; Naumkin, A. V.; Serov, A. A. X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C₃N₄ phase in carbon-nitrogen films. *Diamond and Related Materials*, **2000**, *9*, 1904-1907
- (4) Barrère, C.; Maso, F. D. Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Revue de l'Institut français du pétrole*, **1997**, *52*, 317-335
- (5) Zisman, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, in: Contact angle, Wettability and adhesion, *ACS*, **1964**, 1-51.
- (6) Miccio, L. A.; Fasce, D. P.; Schreiner, W. H.; Montemartini, P. E.; Oyanguren, P. A. Influence of fluorinated acids bonding on surface properties of crosslinked epoxy-based polymers. *European Polymer Journal*, **2010**, *46*, 744-753
- (7) Matuszczak, S.; Feast, W. J. An approach to fluorinated surface coatings via photoinitiated cationic cross-linking of mixed epoxy and fluoroepoxy systems. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2000**, *102*, 269-277
- (8) Bacha, A.; Méghabar, R. Preparation of Perfluorinated Surfactant Activates for Antifouling Paints. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **2012**, *2*, 271-277
- (9) Damas, C.; Naejus, R.; Coudert, R.; Frochot, C.; Brembilla, A.; Viriot, M.-L. Fluorocarbon and Hydrocarbon Short-Chain Nonionic Amphiphiles: A Comparative Study of Their Behavior in Aqueous Medium. *Journal of Physical Chemistry*, **1998**, *102*, 10917-10924
- (10) Rosen, M. J. SURFACTANTS AND INTERFACIAL PHENOMENA. 3rd ed. *John Wiley & Sons Inc.*, **2004**.
- (11) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2nd ed. *John Wiley & Sons*, **2002**.
- (12) Miccio, L. A.; Liaño, R.; Schreiner, W. H.; Montemartini, P. E.; Oyanguren, P. A. Partially fluorinated networks: Surface and tribological properties. *Polymer*, **2010**, *51*, 6219-6226
- (13) van de Grampel, R. D.; Ming, W.; van Gennip, W. J. H.; van der Velden, F.; Laven, J.; Niemantsverdriet, J. W.; van der Linde, R. Thermally cured low surface-tension epoxy films. *Polymer*, **2005**, *46*, 10531-10537

- (14) Lee, H.;Archer, L. A. Functionalizing polymer surfaces by field-induced migration of copolymer additives. 1. Role of surface energy gradients. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4572-4579
- (15) Kano, Y.;Akiyama, S.;Kasemura, T. Surface segregation and miscibility in blends of poly(ethyl acrylate) with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoroacetone). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **1995**, *15*, 219-224
- (16) Sakellariou, P. EFFECT OF POLYMER COMPATIBILITY ON SURFACE ENRICHMENT IN POLYMER BLENDS. *Polymer*, **1993**, *34*, 3408-3415
- (17) Kano, Y.;Akiyama, S.;Kasemura, T. Surface enrichment in blends of poly(ethyl acrylate) with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoroacetone). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **1997**, *17*, 207-212
- (18) Jalbert, C.;Koberstein, J. T.;Yilgor, I.;Gallagher, P.;Krukonis, V. MOLECULAR-WEIGHT DEPENDENCE AND END-GROUP EFFECTS ON THE SURFACE-TENSION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE). *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3069-3074
- (19) Walters, K. B.;Schwark, D. W.;Hirt, D. E. Surface characterization of linear low-density polyethylene films modified with fluorinated additives. *Langmuir*, **2003**, *19*, 5851-5860
- (20) Tanaka, K.;Takahara, A.;Kajiyama, T. Surface molecular aggregation structure and surface molecular motions of high-molecular-weight polystyrene low-molecular-weight poly(methyl methacrylate) blend films. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 863-869
- (21) Lee, H.;Archer, L. A. Functionalizing polymer surfaces by surface migration of copolymer additives: role of additive molecular weight. *Polymer*, **2002**, *43*, 2721-2728

**Chapitre V. Propriétés adhésives de
substrats à base d'une résine époxyde
modifiée (EMF)**

Sommaire

Introduction	149
V.1. Mouillage d'un substrat réticulé composé d'une résine époxyde fluorée (EMF) par une résine époxyde non modifiée (EM)	150
V.2. Caractérisation par un test mécanique de l'adhérence de résines EMF	154
V.2.1. Elaboration d'un substrat adapté du test du plot collé	154
V.2.1.1. Définition d'une géométrie adaptée à la mesure de l'adhérence d'une résine époxyde par le test du plot collé.....	154
<i>V.2.1.1.1. Cas d'une géométrie plane</i>	154
<i>V.2.1.1.2. Utilisation d'une géométrie non plane : la cavité sphérique</i>	155
V.2.1.2. Elaboration d'un substrat présentant une cavité hémisphérique	157
<i>V.2.1.2.1. Choix du matériau de l'empreinte</i>	157
<i>V.2.1.2.2. Choix des dimensions de la cavité</i>	158
V.2.2. Evaluation des propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat : Mise en évidence de l'influence de la physicochimie de surface du substrat sur les phénomènes d'adhésion entre deux résines époxydes.....	159
V.2.2.1. Propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat dans lequel la pièce est réticulée à une température inférieure à la Tg du substrat.	159
V.2.2.2. Influence de la température de réticulation de la pièce EM sur les phénomènes d'autohésion à l'interface EM/EMF	163
Conclusion.....	164
Références	166

Chapitre V. Propriétés adhésives de substrats à base d'une résine époxyde modifiée (EMF)

Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent l'influence de l'introduction d'un additif perfluoré dans une résine époxyde sur les propriétés de surface finales du matériau après réticulation. La fluoration de la surface des résines époxyde modifiées a permis d'accéder à des matériaux dont l'énergie de surface est plus faible que celle du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Dans le cas du PTFE, sa faible énergie de surface et sa faible mouillabilité induisent une non-adhésion du matériau. Les propriétés de surface d'une résine époxyde modifiée par un additif perfluoré peuvent donc permettre d'atteindre des faibles niveaux d'adhésion. Dans ce chapitre, nous évaluons l'influence de la modification de surface induite par les additifs perfluorés sur les propriétés d'adhérence entre un substrat composé de cette résine époxyde modifiée et une résine époxyde non modifiée (Fig. V-1).

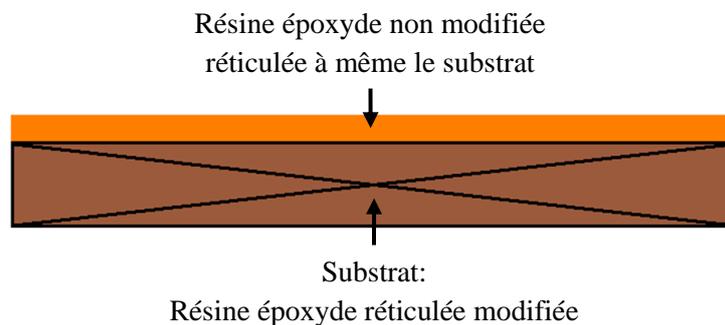


Figure V-1. Schéma de l'assemblage constitué d'un substrat (résine époxyde fluorée (EMF)) et d'une résine époxyde non modifiée (EM) réticulée sur le substrat)

Dans un tel assemblage, les phénomènes adhésifs entre une résine époxyde témoin (EM) et un substrat constitué de la résine époxyde modifiée ont lieu lors de la réticulation d'EM. Celle-ci est réalisée à température élevée ($>120^{\circ}\text{C}$) favorisant ainsi la diffusion des molécules. Dans un système aussi réactif que la résine époxyde en cours de réticulation (présence de groupements amine, hydroxyle et oxirane), les espèces réactives peuvent donc migrer à l'interface EM/substrat [1, 2], créant de multiples sites d'interactions et induisant l'adhésion entre les 2 résines en présence [3].

De manière à évaluer les phénomènes d'adhésion intervenant à l'interface, nous avons dans un premier temps étudié le mouillage d'une résine époxyde non réticulée sur différents substrats. En comparaison des mesures de mouillage réalisées dans le chapitre précédent, cette étude permet d'obtenir des informations directes sur l'interface résine non réticulée/substrat EMF, et ce à n'importe quelle température (dans la limite du domaine de réticulation). Dans un second temps, nous avons évalué les propriétés interfaciales d'un assemblage composé d'une résine époxyde non modifiée (EM) réticulée au contact d'un substrat à base d'une résine époxyde modifiée (EMF) (interface EM/EMF), par le biais d'un test mécanique. Pour cela, il a été nécessaire de mettre en place une géométrie spécifique du substrat, répondant à deux critères principaux :

- Assurer un mode de sollicitation unique de l'interface pièce/substrat
- Assurer la reproductibilité de la procédure de réalisation de l'interface résine EM/substrat

A l'issue de ce test, une corrélation entre le type de rupture intervenant dans l'assemblage, les forces nécessaires à cette rupture et les propriétés de surface de la résine du substrat est établie.

V.1. Mouillage d'un substrat réticulé composé d'une résine époxyde fluorée (EMF) par une résine époxyde non modifiée (EM)

Nous avons montré dans la partie IV que le mouillage de liquides sondes (eau et diiodométhane) à la surface d'une résine époxy fluorée (EMF) est diminué. Cette diminution est liée à une réduction de l'énergie de surface de la résine modifiée du fait d'une forte concentration en fluor à l'interface air/solide. Ici, nous souhaitons donc évaluer de quelle façon le mouillage par une résine époxyde non modifiée (EM) de la résine époxyde modifiée par l'additif fluoré est affecté par la diminution de l'énergie de surface ainsi engendrée. Nous désirons également comprendre comment évolue ce mouillage lors d'une réticulation *in-situ* d'une résine EM sur la résine EMF réticulée.

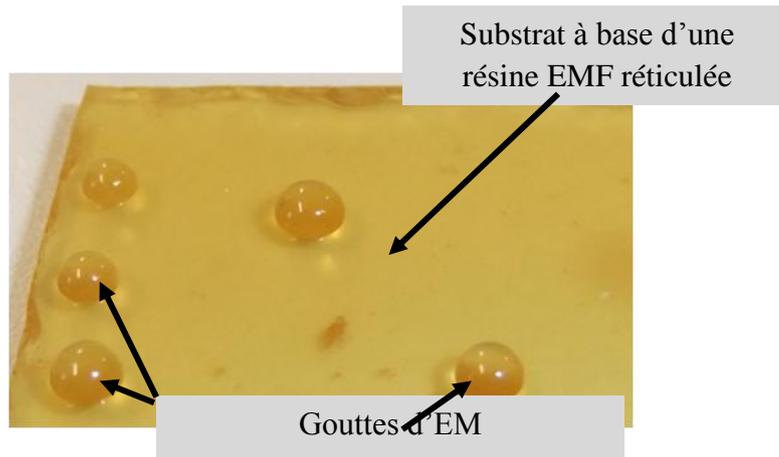


Figure V-2. Photographie de gouttes de résine époxyde non modifiée (EM) déposées à la surface d'une seconde résine époxyde modifiée par un additif fluoré (substrat EMF)

Pour ce faire, une goutte de 5 μL de résine EM est déposée à la surface d'une résine réticulée modifiée, préparée tel que décrit dans la partie IV (Fig. V-2). Nous appellerons « substrat », la surface de la résine réticulée. L'angle de contact formé par la goutte avec la surface du substrat est mesuré après dépôt à température ambiante puis comparé à celui obtenu lorsque l'ensemble est porté à une température de 120°C (Fig. V-3). Cette température de réticulation de la pièce est choisie volontairement inférieure à la T_g du substrat déterminée expérimentalement par analyse mécanique dynamique (DMA) (Tab. V-1).

Composition du substrat	T_g du substrat (°C)
EM	165 \pm 5
EMF13	143 \pm 5
EMF17	148 \pm 5
EMF23	150 \pm 5

Tableau V-1. Température de transition vitreuse des différents substrats testés. L'additif perfluoré est ajouté à hauteur de 4% en masse.

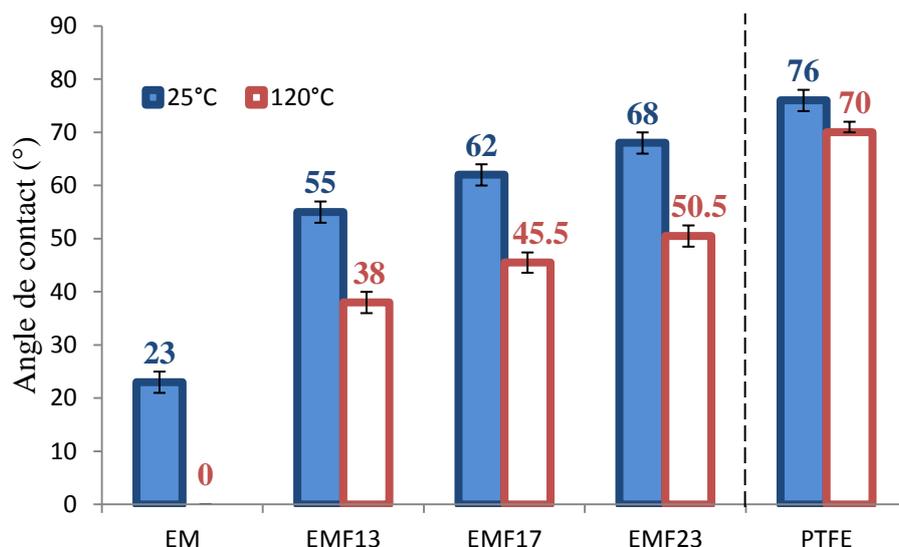


Figure V-3. Angle de contact d'une résine époxyde non modifiée (EM) déposée à la surface de substrats de compositions différentes.

A température ambiante (25°C), le mouillage par une résine EM est plus faible à la surface de substrats dont la formulation inclut un additif fluoré ($\theta > 55^\circ$), qu'à la surface d'un moule EM ($\theta = 23^\circ$). La fluoration de la surface observée dans le chapitre IV est à l'origine de cette différence. Elle explique également les variations de mouillage observées entre des formulations contenant du F13 ($\theta = 55^\circ$), du F17 ($\theta = 62^\circ$) et du F23 ($\theta = 68^\circ$). En effet, nous avons montré dans le chapitre IV que plus la chaîne perfluorée de l'additif est longue et plus la concentration en fluor de la surface de la résine après réticulation est élevée. Par conséquent, le mouillage est plus faible lorsque l'additif perfluoré est de plus haut poids moléculaire.

A température de réticulation (120°C), on observe une évolution identique du mouillage d'une résine EM sur les différents moules testés. Cependant, sur le moule témoin (EM), le mouillage par une goutte d'EM est total ($\theta \approx 0^\circ$). Ces résultats montrent donc non seulement que le mouillage d'une résine EM est limité à la surface d'un moule EMF, mais également que cet effet perdure lorsque le moule est porté à température de réticulation.

Pour comprendre la nature de l'augmentation du mouillage de la goutte d'EM à la surface des moules EMF, nous avons comparé les évolutions de l'angle de contact formé par EM sur la surface des différents moules aux deux températures. Les deux évolutions sont identiques lorsque la température augmente, indiquant que la diminution de l'angle de contact observé est liée à la rhéologie de la goutte EM plus qu'à la physicochimie du moule. En effet,

la dépendance de l'angle de contact formé par une goutte d'EM à la surface d'un moule EMF17 en fonction de la température est identique à celle observée pour la viscosité initiale d'EM (Fig.V-4). L'angle de contact diminue avec l'élévation de la température (entre 30 et 100°C) jusqu'à se stabiliser autour d'une valeur $\theta \approx 45^\circ$, stabilisation également présentée par la viscosité pour le même domaine de température. Nous en déduisons donc que l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'EM à la surface d'un moule EMF est principalement due à la variation de la viscosité de la goutte déposée. On peut donc considérer qu'à température ambiante, l'angle de contact observé n'est pas l'angle de contact d'équilibre. Celui-ci n'est atteint qu'au-delà de 100°C.

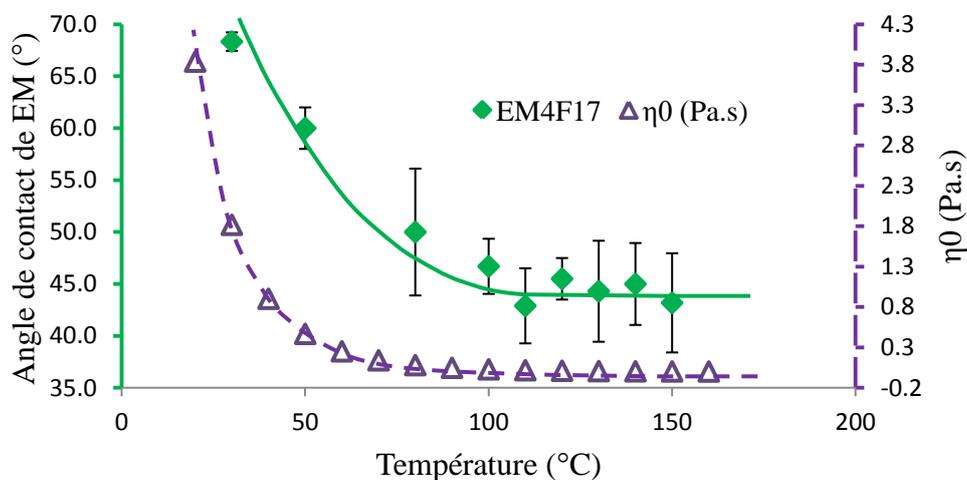


Figure V-4. Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'EM déposée à la surface d'un moule EMF17 et de la viscosité initiale d'EM en fonction de la température.

Enfin, le mouillage par une résine EM de la surface du PTFE ($\theta=70^\circ$) est plus faible qu'à la surface d'EMF23 ($\theta = 50.5^\circ$) (Fig. V-3). Ces résultats vont à l'encontre des valeurs d'énergie de surface plus faibles de la surface d'EMF23 (15.3 mJ.m^{-2}) que de la surface du PTFE (19 mJ.m^{-2}) (cf. chapitre IV). Cette divergence met en évidence le fait que le mouillage du substrat par EM n'est pas exclusivement lié à l'énergie de surface du substrat mais également à l'affinité chimique entre les résines. Nous rappelons en effet qu'à l'échelle moléculaire, les surfaces EMF sont des surfaces hétérogènes présentant des sites d'affinité avec la résine EM. A l'inverse, la surface du PTFE est exclusivement composée de groupements fluorés ne présentant aucune affinité avec la résine EM.

V.2. Caractérisation par un test mécanique de l'adhérence de résines EMF

V.2.1. Elaboration d'un substrat adapté du test du plot collé

V.2.1.1. Définition d'une géométrie adaptée à la mesure de l'adhérence d'une résine époxyde par le test du plot collé.

V.2.1.1.1. Cas d'une géométrie plane

Dans le but de se conformer aux normes en vigueur [4], l'utilisation d'un substrat à géométrie plane a été envisagée dans un premier temps. Cependant, une telle géométrie pose problème dans le cas où le second corps est une résine époxyde. En effet, nous avons mis en évidence dans le chapitre III que la viscosité de la résine diminue lorsque celle-ci est portée à température de réticulation (120°C). L'étalement de la résine à la surface du substrat devient alors incontrôlable et peut varier d'un substrat à l'autre. Dans ces conditions, il est impossible de mesurer l'adhérence entre la résine époxyde réticulée et le substrat de façon reproductible. Pour pallier à ce problème, il est préconisé par les normes de découper la résine après sa réticulation au contact du substrat en suivant les contours du plot collé. Toutefois, la résine époxyde devient un matériau fragile après réticulation. Le découper est source de fissures qui en se propageant favorisent la rupture de la résine époxyde lors du test mécanique.

L'utilisation d'un anneau métallique pour contenir la résine époxyde lors de sa réticulation au contact du moule (Fig. V-5) ne permet pas non plus d'obtenir des mesures plus reproductibles. En effet, plusieurs problèmes pratiques surviennent. D'une part, l'étanchéité entre le substrat et l'anneau n'est pas optimale. D'autre part, en ajoutant un joint pour améliorer l'étanchéité du dispositif, des phénomènes d'adhésion supplémentaires interviennent entre la résine époxyde et le joint altérant de ce fait la mesure finale des forces d'adhérence.

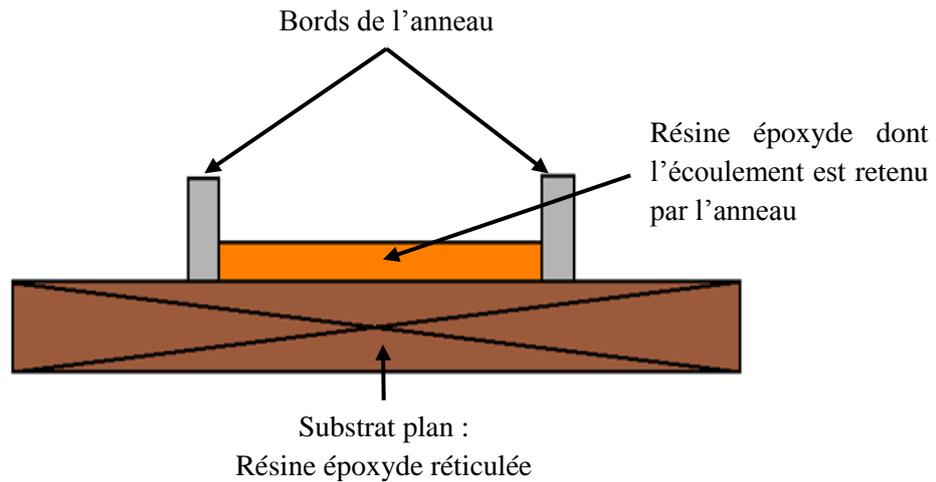


Figure V-5. Schéma d'un assemblage pièce/substrat faisant intervenir un anneau pour maîtriser l'écoulement de la pièce (résine époxyde) lors de sa réticulation

Compte-tenu des difficultés à mettre en place un test par plot collé reproductible en utilisant un substrat plan, d'autres types de géométries ont été utilisées.

V.2.1.1.2. *Utilisation d'une géométrie non plane : la cavité sphérique*

Une manière de contourner les problèmes liés à l'utilisation d'un substrat plan est de recourir à un substrat possédant une cavité (Fig. V-6). En effet, lorsque la résine non réticulée est versée sur un tel substrat, son étalement est limité par la géométrie de la cavité supprimant ainsi les problèmes d'étanchéité. D'autre part, la surface de contact entre la résine époxyde et le substrat est contrôlée par le volume de résine introduit dans la cavité.

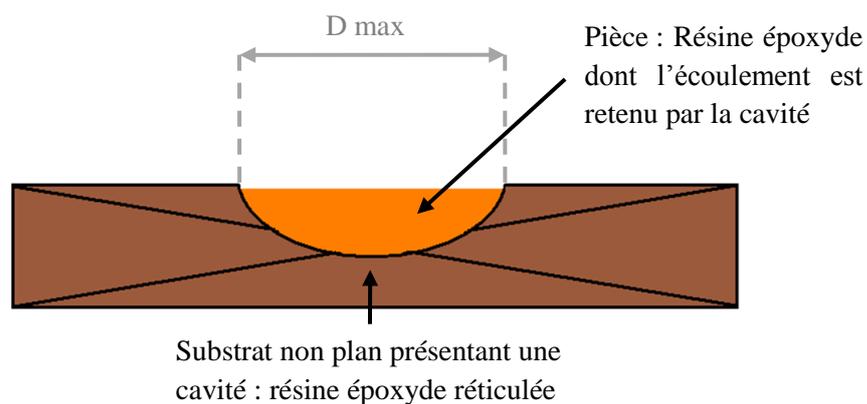


Figure V-6. Schéma d'un assemblage pièce/substrat dans lequel le substrat dispose d'une cavité de diamètre D_{max} , évitant l'écoulement de la pièce (résine époxyde) lors de sa réticulation.

Afin d'éviter la multiplication des types de sollicitations de l'interface (traction au fond, cisaillement le long des parois verticales) pour une cavité à géométrie carrée (Fig. V-7), nous avons opté pour une cavité hémisphérique permettant d'atténuer cet effet indésirable (Fig. V-7). En effet, la section de cette cavité qui s'élargit progressivement dans toutes les directions de l'espace assure un mode de sollicitation plus homogène et que nous approximations à unique en tout point de la cavité : la traction.

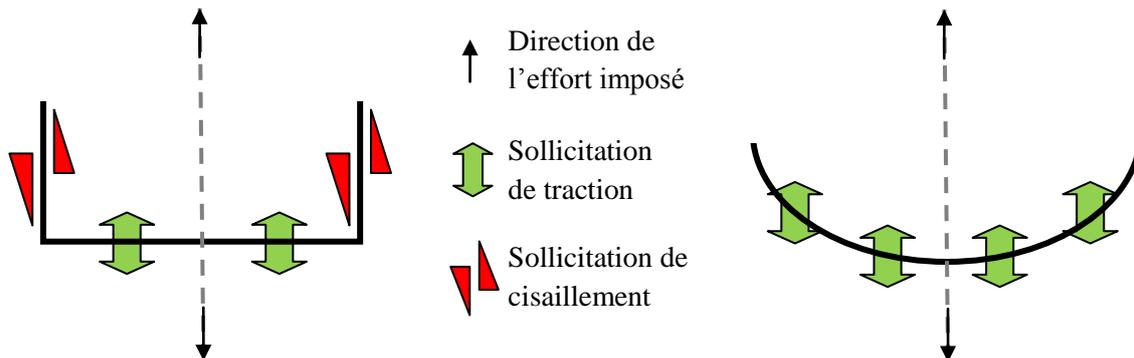


Figure V-7. Modes de sollicitation supposés intervenant aux interfaces entre un substrat présentant une cavité rectangulaire (à gauche) ou hémisphérique (à droite) et une pièce de résine époxyde réticulée dans cette cavité.

V.2.1.2. Elaboration d'un substrat présentant une cavité hémisphérique

V.2.1.2.1. Choix du matériau de l'empreinte

Pour réaliser la cavité hémisphérique, l'utilisation d'une empreinte à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) est la méthode qui a été retenue (Fig. V-8).

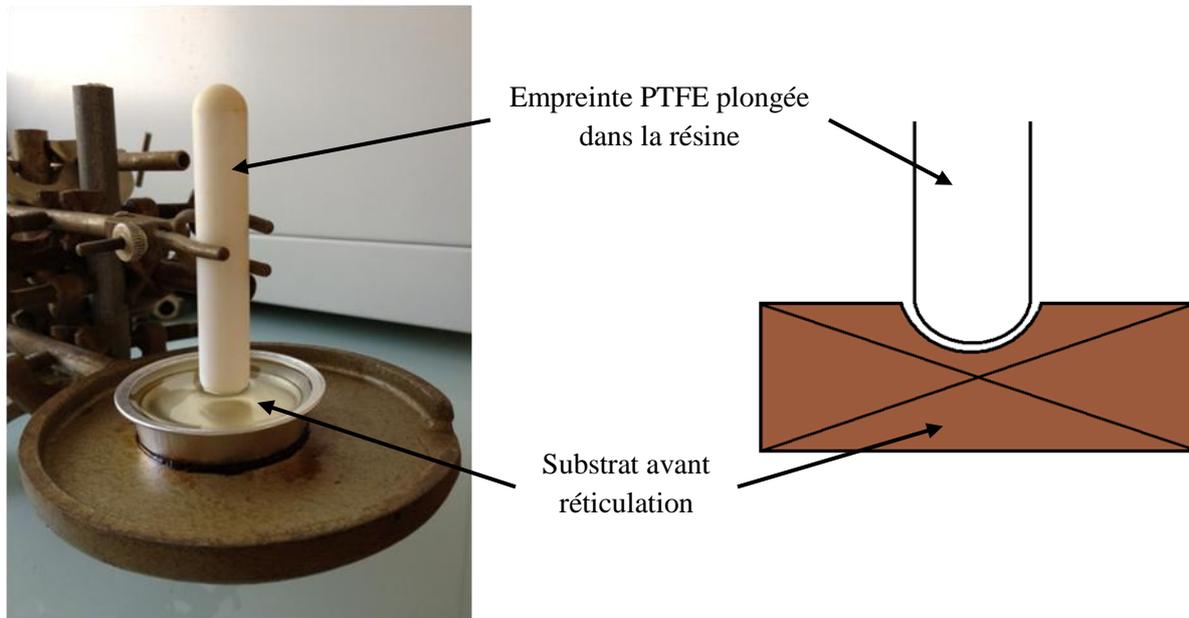


Figure V-8. Empreinte de polytétrafluoroéthylène au bout arrondi plongée dans la résine époxyde constituant le substrat avant sa réticulation.

Le choix du matériau répond à trois exigences :

- Le matériau de l'empreinte doit conserver ses propriétés mécaniques et superficielles aux températures imposées pour la réticulation de la résine (jusqu'à 180°C) [5].
- Le matériau de l'empreinte doit être peu adhérent à l'issue de la réticulation [5, 6].
- Enfin, le matériau de l'empreinte doit être de faible énergie de surface afin de favoriser l'orientation de la partie fluorée de l'additif vers l'interface substrat/empreinte au cours de la réticulation du substrat [7, 8].

Ce dernier point est le plus important car la présence de l'interface substrat/empreinte lors de la réticulation peut modifier les propriétés de surface finales du substrat. En effet, des travaux [7] concernant la restructuration de surfaces polymères au contact de liquides de différentes polarités, ont montré que moins le liquide dans lequel le polymère est immergé a un caractère polaire, plus la surface du polymère exhibe un caractère hydrophobe. Les travaux

d'Anastasiadis et coll. [8], dans lesquels un copolymère à blocks présente des propriétés de surface dépendant de l'humidité de l'atmosphère, corroborent ces résultats.

Dans notre expérience, la présence d'une interface résine époxyde/PTFE n'altère pas les propriétés de surface du substrat réticulé.

En conclusion, dans le cas particulier d'une résine liquide dont la réticulation est effectuée au contact d'un solide de faible énergie de surface, l'organisation et l'orientation de l'additif perfluoré à l'interface résine époxyde/solide s'effectuent de même manière qu'à l'interface résine époxyde/air libre.

V.2.1.2.2. *Choix des dimensions de la cavité*

Les dimensions de la cavité et notamment son diamètre maximal, sont adaptées aux dimensions du plot en aluminium qui sera utilisé lors du test de plot collé dans le but de minimiser les risques de rupture cohésive de la pièce (Tab. V-2).

Diamètre de la cavité (mm)	Diamètre du plot en aluminium (mm)	Rapport des diamètres	Type de rupture
14	12	1,15	Adhésive
25	12	2,10	Cohésive
25	20	1,25	Adhésive

Tableau V-2. Type de ruptures observées entre un substrat peu adhérent et une pièce de résine époxyde réticulée directement sur ce substrat en fonction du rapport entre les diamètres de la cavité du substrat et du plot en aluminium.

Lorsque les diamètres de la cavité et du plot sont proches (rapport entre les diamètres proche de 1), seule une rupture adhésive est observée. A l'inverse, lorsque le diamètre du plot est petit par rapport à celui de la cavité (rapport entre les diamètres s'éloignant de 1), une rupture cohésive de la pièce est observée. Cette différence provient de la répartition des efforts lors de la sollicitation de traction. Cette répartition est homogène lorsque les diamètres de la cavité et du plot sont équivalents. Dans le cas contraire, la contrainte appliquée est localisée au centre de la pièce. Il en résulte une flexion de la pièce augmentant le risque de rupture cohésive au sein de celle-ci.

V.2.2. Evaluation des propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat : Mise en évidence de l'influence de la physicochimie de surface du substrat sur les phénomènes d'adhésion entre deux résines époxydes.

Nous venons de voir que le mouillage d'une résine EM à la surface d'un substrat EMF est considérablement réduit en comparaison d'un substrat EM. D'après la littérature [9], un bon mouillage constitue la base des phénomènes d'adhésion. En diminuant le mouillage entre la résine EM et le substrat, nous espérons donc diminuer les phénomènes d'adhésion intervenant entre ces deux parties à l'issue de la réticulation d'EM. Pour ce faire, nous avons eu recours au test décrit dans la partie V-2.

V.2.2.1. Propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat dans lequel la pièce est réticulée à une température inférieure à la Tg du substrat.

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés en dessous de la Tg du substrat (Tab. V-1) de façon à limiter les phénomènes de diffusion et d'autohésion entre les deux résines époxyde. Des substrats à base d'une résine époxyde modifiée à hauteur de 4% en masse d'un additif fluoré (EMF13 ; EMF17 ; EMF23) ou non modifiée (EM) sont réalisés. A l'issue de leur réticulation, une résine non modifiée EM est coulée et réticulée dans la cavité de ce substrat. Les assemblages ainsi constitués sont soumis au test du plot collé.

Deux exemples de courbes obtenues à l'issue du test sont présentés dans la figure V-9. Il s'agit des couples pièce/substrat EM/EM (Fig. V-9.a) et EM/EMF13 (Fig. V-9.b). Sur chacune de ces courbes, 2 zones sont observées.

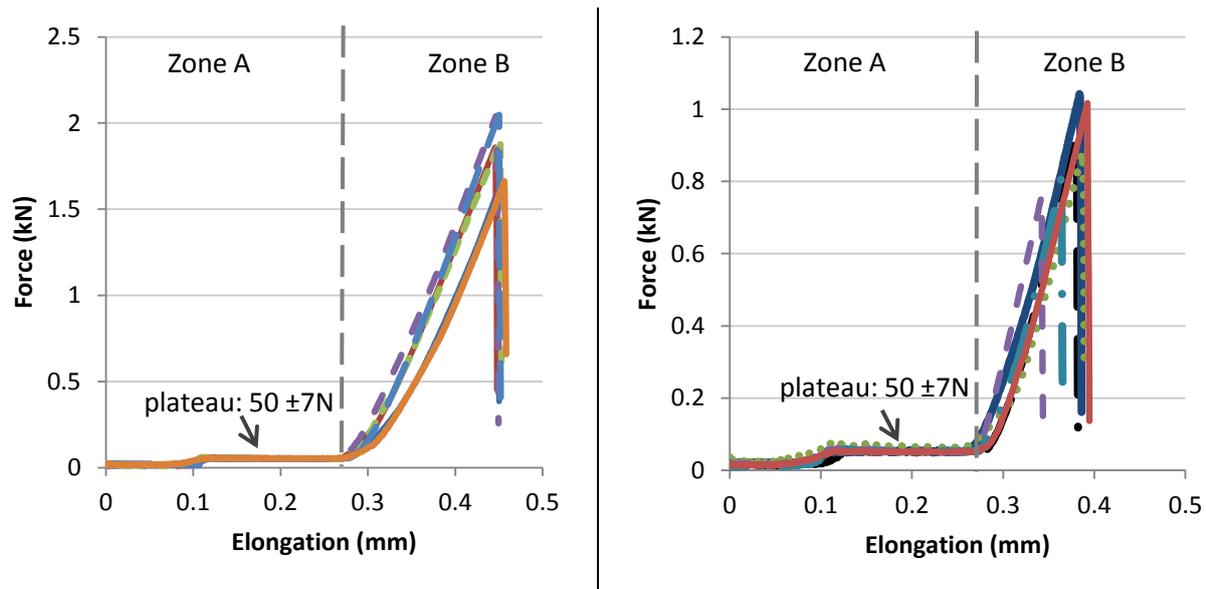


Figure V-9. Exemples de courbes obtenues à l'issue du test par plot collé réalisé pour les couples pièce/moule EM/EM (à gauche) et EM/EMF13 (à droite).

La première zone correspond à la mise sous tension de l'assemblage pièce/substrat. On y observe une première augmentation de la force mesurée associée au premier contact entre les mors en aluminium et le substrat. Le plateau observé en deuxième temps autour de 50N est dû à l'équilibrage du contact entre le substrat et les mors. Dans la seconde zone, la force mesurée augmente jusqu'à ce qu'une rupture dans l'assemblage pièce/substrat soit observée. L'augmentation linéaire de la force en fonction du déplacement indique qu'aucune déformation plastique n'a lieu lors de la sollicitation mécanique de l'assemblage [10]. Pour chaque échantillon, la pente relative à cette augmentation a une valeur unique de $10,7 \pm 0,7$ kN/mm. Le comportement mécanique de l'assemblage reflète le caractère rigide (valeur de la pente élevée) et fragile (pas de déformation plastique) de la résine époxyde après réticulation [11]. Par conséquent, quelle que soit la composition du substrat utilisé, la déformation élastique induite par la sollicitation de traction est la même. La formation d'une rupture dans l'assemblage est caractérisée par la chute brutale des courbes. La valeur maximale de la courbe est donc considérée comme la force nécessaire à la rupture de l'assemblage.

L'ensemble des forces nécessaires pour arracher la pièce du substrat ainsi que le type de rupture observée pour chaque type de substrat sont présentés dans le tableau V-3.

Composition du moule	Energie de surface (mJ.m ⁻²)	θ_{EM} à 120°C (°)	Force à la rupture (N)	Type de rupture
EM	40-50 ± 2	≈ 0	1750 ± 370	Cohésive
EMF13	26 ± 2	38 ± 2	920 ± 160	Adhésive
EMF17	21 ± 2	45 ± 2	320 ± 40	Adhésive
EMF23	16 ± 2	50 ± 2	410 ± 65	Adhésive

Tableau V-3. Forces nécessaires pour arracher une pièce EM d'un moule de composition variable.

Dans le cas d'un moule composé d'une résine époxyde non modifiée (EM), seules des ruptures cohésives de l'assemblage (Fig. V-10.a) sont obtenues avec des forces pouvant excéder 2000N. La modification, par un additif perfluoré, de la composition du moule, aboutit à l'obtention de ruptures strictement adhésives (Fig. V-10.b).

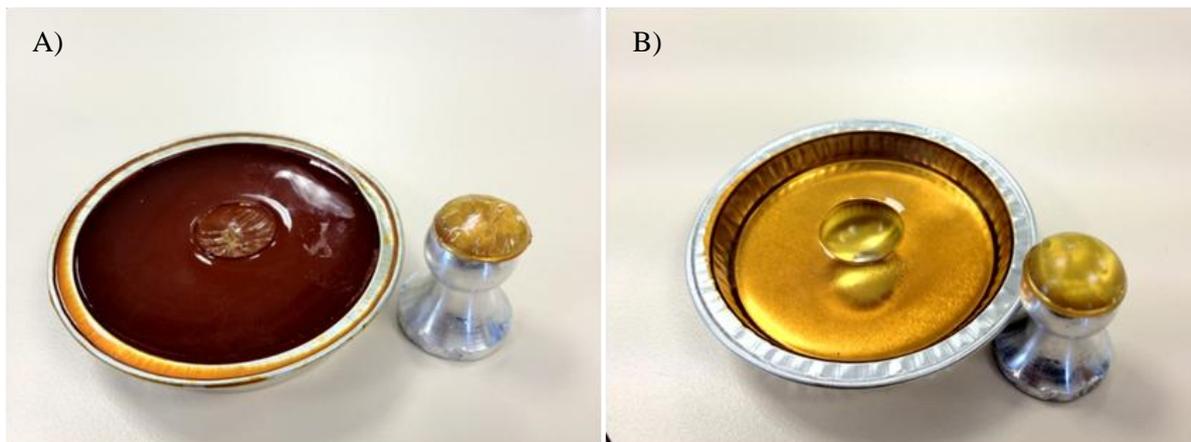


Figure V-10. Ruptures cohésive de la pièce (à gauche) et adhésive à l'interface pièce/substrat (à droite) observées à l'issue du test par plot collé.

On remarque par ailleurs que les forces nécessaires à la rupture de l'assemblage pièce-moule diminuent lorsque la taille de l'additif fluoré utilisé augmente. Toutefois, cette évolution n'est pas liée de façon directe aux propriétés physicochimiques du moule. En effet aucune relation de proportionnalité n'est observée entre les forces d'adhérence mesurées et l'énergie de surface des formulations composant le moule (Fig. V-11) ni même entre les forces d'adhérence et la valeur $1+\cos(\theta_{EM})$. De plus, pour des additifs de poids moléculaire plus important que celui du F17, les forces d'adhérence ne diminuent plus.

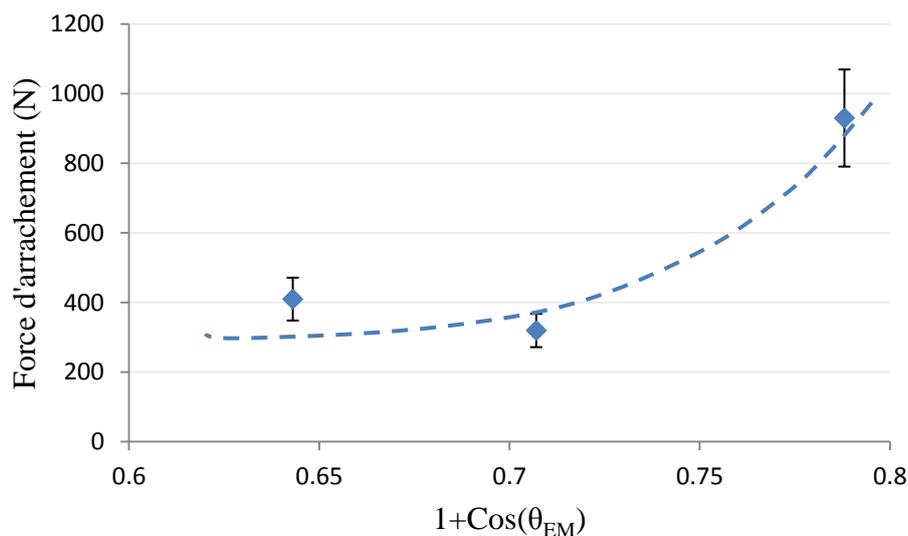


Figure V-11. Evolution de la force nécessaire pour la rupture adhésive entre un substrat EMF et une pièce EM réticulée à une température inférieure à la T_g du substrat, en fonction de $1+\text{Cos}(\theta)$ (θ_{EM} est l'angle de contact d'EM à 120°C).

La force d'adhérence mesurée résulte des forces d'adhésion à l'interface pièce/moule et des forces cohésives au sein du moule et de la pièce. Or, en théorie, seules les forces d'adhésion sont directement proportionnelles à l'énergie de surface du matériau [9]. Néanmoins, aux vues de l'évolution des forces mesurées, il semble impossible d'obtenir des forces adhésives nulles par le biais d'une réduction plus importante de l'énergie de surface du moule ($\gamma_s < 15\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$).

Compte tenu de ces résultats, nous envisageons la possibilité que les propriétés thermomécaniques de l'extrême surface du moule soient différentes des propriétés thermomécaniques du cœur du moule. En effet, Kajiyama et coll. ont montré que la nature des groupements terminaux d'une chaîne polymère peut mener à des propriétés thermomécaniques de surface différentes de celles observées pour le cœur du matériau [12, 13]. Les analyses par microscopie à force atomique (AFM) de la surface d'un poly(2-vinylpyridine) perfluoré, dont la composition en surface diffère de celle du cœur en raison de la migration des chaînes perfluorées vers l'interface air/solide, ont mis en évidence une T_g plus faible en surface que celle mesurée par DSC [12]. Ces différences sont attribuées par l'auteur à un excès de volume libre en surface induite par la présence des groupements perfluorés. Des résultats similaires ont également été observés aux interfaces de poly (métacrylate de méthyle) stéréo-régulier [14].

Dans la partie IV nous avons montré l'influence de la taille de l'additif perfluoré sur sa concentration à l'extrême surface à l'issue de la réticulation : plus la chaîne perfluorée est longue, plus la densité de molécules fluorées en surface est forte. Dans le cas extrême du substrat EMF23 ayant probablement le plus grand volume libre, les forces d'adhérence observées résultent probablement d'une interphase moins rigide favorisant la dispersion de l'énergie à fournir pour observer la rupture

V.2.2.2. Influence de la température de réticulation de la pièce EM sur les phénomènes d'autohésion à l'interface EM/EMF

La partie V.1 a montré que la mouillabilité des substrats EMF vis-à-vis d'une résine EM ne varie pas au-delà de 100°C (Fig. V-4). Par ailleurs, nous venons de voir qu'à température de réticulation inférieure à la Tg du substrat, les phénomènes d'adhésion à l'interface d'un substrat EMF et une résine EM, sont plus faibles que ceux observés pour un substrat EM. Dans cette partie, notre objectif est donc de déterminer si les propriétés interfaciales entre deux résines EMF et EM sont les mêmes lorsque la température de réticulation de la résine EM est supérieure à la Tg du substrat EMF.

Pour cela, la réticulation d'une résine EM a été réalisée sur un substrat EMF à une température de 160°C. Les forces nécessaires à l'obtention d'une rupture dans l'assemblage sont reportées dans le tableau V-4.

Nature du substrat	120°C		160°C	
	Force (N)	Type de rupture	Force (N)	Type de rupture
EMF13	920 ± 160	Adhésive	2200 ± 410	Cohésive
EMF17	320 ± 40	Adhésive	1610 ± 260	Adhésive
EMF23	410 ± 65	Adhésive	1040 ± 190	Adhésive

Tableau V-4. Influence de la température de réticulation d'EM sur les forces et les ruptures obtenues dans un assemblage EM/EMF.

Les forces de rupture de l'assemblage EM/EMF sont très différentes lorsque la réticulation de la résine EM est effectuée à une température supérieure à la Tg du substrat. Quelle que soit la composition du substrat (EMF13, EMF17 ou EMF23), les forces nécessaires à la rupture de l'interface EM/EMF augmentent lorsque la température de réticulation de la pièce est supérieure à la Tg du substrat. Dans le cas d'un substrat de composition EMF13, une rupture cohésive au sein de la pièce est même observée alors que

seule une rupture adhésive a lieu lorsque la température de réticulation d'EM est inférieure à la Tg du substrat. Ces résultats sont à associer à un enchevêtrement des deux réseaux, la diffusion d'EM dans le substrat EMF étant hautement probable à une température supérieure à la Tg du substrat.

Par ailleurs, les forces nécessaires à la rupture de l'assemblage diminuent lorsque la taille de l'additif augmente. Cette fois, même dans le cas d'un substrat EMF23, on observe des forces d'adhérence inférieures à celles observées dans le cas d'un substrat EMF17. Ces résultats démontrent que la résistance du substrat à la diffusion est augmentée lorsque la taille de l'additif utilisé augmente. La concentration de fluor à l'extrême surface du substrat est la principale explication à ce phénomène. En effet, plus la surface est fluorée et l'affinité entre les deux résines est diminuée réduisant ainsi la possibilité d'observer des phénomènes d'interdiffusion ([1, 15]). En effet, ceux-ci sont favorisés lorsque la nature chimique des polymères en contact est proche.

Conclusion

L'objectif de cette partie était d'évaluer les propriétés interfaciales d'un assemblage composé d'une résine époxyde non modifiée (EM) réticulée au contact d'un substrat à base d'une résine époxyde modifiée (EMF) (interface EM/EMF).

Pour cela, il a été nécessaire de mettre au point un test mécanique permettant de mesurer les forces d'adhérences nécessaires à la rupture d'un tel assemblage tout en s'assurant de la reproductibilité de l'interface sollicitée (forme, surface). Pour ce faire, un substrat modifié (EMF) possédant une cavité de géométrie hémisphérique a été mis au point. Il permet de générer une interface parfaitement contrôlée lors de la réticulation de la résine EM. Cette interface est ensuite sollicitée en traction par un test de plot collé.

L'analyse des ruptures observées au sein des différents assemblages testés montre que les phénomènes d'adhésion entre deux résines sont considérablement limités lorsque la résine du substrat est modifiée avec un additif perfluoré. Il en résulte l'obtention de ruptures essentiellement adhésives alors que les ruptures sont cohésives si le substrat n'est pas modifié. Par ailleurs, il a été constaté que l'augmentation de la longueur de la chaîne perfluorée de

l'additif mène globalement à la diminution des forces d'adhésion à l'interface EM/EMF. Cette diminution des forces d'adhésion est liée à la diminution de l'énergie de surface du substrat étudiée dans le chapitre IV. En conséquence, la mouillabilité du substrat vis-à-vis de la résine de la pièce est diminuée. Notre étude a en effet révélé que le mouillage d'un substrat EMF par une résine EM n'est pas total alors qu'il l'est dans le cas d'un substrat EM. On suppose que la combinaison d'une mauvaise affinité chimique du fait de la présence en surface de molécules fluorées, et de la gêne stérique liée à la densité de molécules fluorées en surface, permet de limiter efficacement les phénomènes d'adhésion.

Enfin, cette étude a montré qu'il est indispensable de mener la réticulation de résine EM à une température inférieure à la T_G du substrat pour éviter les risques d'inter-diffusion entre les deux résines. Dans de telles conditions, on constate néanmoins, qu'un substrat dont la composition inclut des chaînes perfluorées plus longues montre une résistance plus importante aux phénomènes d'autohésion.

Références

- (1) Lee, L.-H. Fundamentals of adhesion. *Plenium Press*, **1991**.
- (2) Prolongo, S. G.;Rosario, G. d.;Urena, A. Comparative study on the adhesive properties of different epoxy resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2006**, *26*, 125-132
- (3) Schmidt, R. G.;Bell, J. P. Epoxy Adhesion to Metals. *Advances in Polymer Science*, **1986**, *75*, 33-71
- (4) Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion. ISO 4624. 2002
- (5) Bonnet, J.-F.;Tournut, C. Polymères fluorés, in: Techniques de l'ingénieur, **1990**, AM 3390.
- (6) Ameduri, B.;Boutevin, B. Well-architected fluoropolymers - Synthesis, Properties and Applications. *Elsevier*, **2004**.
- (7) Lavielle, L.;Sanfeld, A.;Schultz, J. Orientation thermodynamics at polymer-liquid interfaces, in: *Capillarity Today*, Brussels (Belgium), **1990**,
- (8) Anastasiadis, S. H.;Retsos, H.;Pispas, S.;Hadjichristidis, N.;Neophytides, S. Smart polymer surfaces. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1994-1999
- (9) Packham, D. E. Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2003**, *23*, 437-448
- (10) François, D. Essais mécaniques et lois de comportement. *Hermès*, **2001**.
- (11) Bardonnet, P. Résines époxydes (EP) - Mise en oeuvre et applications, in: Techniques de l'ingénieur, **1992**, A 3465.
- (12) Jiang, X.;Yang, C. Z.;Tanaka, K.;Takahara, A.;Kajiyama, T. Effect of chain end group on surface glass transition temperature of thin polymer film. *Physics Letters A*, **2001**, *281*, 363-367
- (13) Tanaka, K.;Jiang, X.;Nakamura, K.;Takahara, A.;Kajiyama, T. Effect of Chain End Chemistry on Surface Molecular Motion of Polystyrene Films. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5148-5149
- (14) Grohens, Y.;Brogly, M.;Labbe, C.;David, M.-O.;Schultz, J. Glass Transition of Stereoregular Poly(methyl methacrylate) at Interfaces. *Langmuir*, **1998**, *14*, 2929-2932
- (15) KINLOCH, A. J. Review: The science of adhesion. Part. 1. Surface and interfacial aspects. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, **1980**, *15*, 2141-2166

Chapitre VI. Influence d'une rugosité contrôlée sur les propriétés adhésives de substrats EMF

Sommaire

Introduction	169
VI.1. Elaboration par traitement thermique d'une empreinte en polytétrafluoroéthylène présentant une rugosité contrôlée	170
VI.1.1. Présentation des cycles du traitement thermique	170
VI.1.2. Développement d'une rugosité micrométrique par recuit du polytétrafluoroéthylène : les « perles »	171
VI.1.2.1. Etude de la croissance des perles en fonction du temps de recuit	171
VI.1.2.2. Détermination de l'origine de la formation de motifs de type « perles » en surface du polytétrafluoroéthylène recuit.	172
VI.1.3. Développement d'une rugosité nanométrique lors du refroidissement d'échantillons PTFE : les dendrites	174
VI.1.3.1. Mise en évidence de la dépendance de la formation des motifs de type « dendrites » vis-à-vis du temps de refroidissement	174
VI.1.3.2. Etude de la croissance des motifs de type « dendrites » en surface du polytétrafluoroéthylène recuit.	176
VI.1.4. Influence des motifs de type « perle » et « dendrites » sur les propriétés de mouillage du PTFE	178
VI.1.4.1. Influence de la taille et de la densité de motifs de type « perle » sur les propriétés de mouillage du PTFE	178
VI.1.4.2. Influence de la taille et de la densité de motifs de type « dendrites » sur les propriétés de mouillage du PTFE	179
VI.2. Influence d'une rugosité contrôlée d'un substrat sur ses propriétés interfaciales avec une pièce EM réticulée à même ce substrat.	180
VI.2.1. Elaboration de résines époxyde présentant une rugosité micrométrique de type « pores »	180
VI.2.2. Etude du mouillage à la surface de résines texturées à l'échelle micrométrique.	181
VI.2.3. Influence d'une texture micrométrique sur les propriétés d'adhésion d'une résine époxyde fluorée	183
VI.2.3.2. Propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat dans le cas d'un substrat présentant une rugosité contrôlée de type « pore »	184
Conclusion	186
Références	187

Chapitre VI. Influence d'une rugosité contrôlée sur les propriétés adhésives de substrats EMF

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la réduction de l'affinité chimique entre un substrat réticulé (EMF) et une pièce non réticulée (EM) mène à la diminution des forces d'adhérence entre ces deux parties à l'issue de la réticulation de la pièce à même ce substrat. Pour ce faire, nous avons eu recours à des substrats à base de résines époxyde fluorées (EMF) dont la forte concentration en fluor à la surface permet de diminuer l'affinité avec la pièce. Cela se traduit par un faible mouillage des substrats EMF par la résine EM.

Toutefois, ces résultats sont obtenus dans le cas de substrats dont la surface est non-rugueuse et sont de ce fait éloignés de la réalité industrielle. Dans ce chapitre, nous nous proposons donc d'étudier l'influence d'une rugosité contrôlée sur les propriétés d'interface entre un substrat EMF et une pièce EM. Une telle rugosité peut d'un côté provoquer un ancrage mécanique entre la pièce EM et le substrat augmentant de ce fait leur adhésion ou, à l'inverse, exacerber le caractère faiblement mouillant du substrat et diminuer l'adhésion pièce/substrat.

Pour créer une telle rugosité à la surface des substrats EMF, nous avons choisi d'utiliser une empreinte PTFE elle-même texturée. Pour texturer la surface du PTFE, des techniques telles que la lithographie chimique, très répandue pour la réalisation de motifs en surface, ne sont pas adaptées en raison des propriétés du PTFE (résistance chimique). D'autres moyens existent comme le « gaufrage à chaud » [1]. Cependant, ils nécessitent de recourir à une empreinte supplémentaire préalablement texturée. Le traitement par plasma du PTFE permet de texturer sa surface à une échelle nanométrique mais il engendre en même temps une modification des propriétés chimiques de la surface [2]. On peut également citer les techniques de gravure laser permettant de réaliser des motifs micrométriques [3]. Cependant, l'échauffement provoqué par le rayonnement cause la dégradation du PTFE. Enfin, toutes ces techniques permettent de texturer de manière régulière une pièce de géométrie plane mais non une pièce de géométrie complexe telle qu'une empreinte hémisphérique. Pour assurer une

texturation régulière à la surface des empreintes, nous avons donc eu recours à un traitement thermique permettant de générer en surface du PTFE des motifs micro et nanométriques.

Dans un premier temps, nous verrons donc comment le traitement thermique d'une empreinte PTFE permet de générer en surface une rugosité parfaitement adaptée à nos besoins. Les différents types de motifs observés ainsi que leur influence sur les propriétés de surface de l'empreinte sont étudiés. Puis dans un second temps, nous nous servons d'une empreinte PTFE texturée pour transférer le motif sur nos substrats. Là, encore les propriétés de surface seront étudiées, et nous verrons de quelle manière une telle rugosité influence les propriétés interfaciales entre un substrat et une résine non modifiée réticulée à même ce substrat.

VI.1. Elaboration par traitement thermique d'une empreinte en polytétrafluoroéthylène présentant une rugosité contrôlée

VI.1.1. Présentation des cycles du traitement thermique

Le traitement thermique utilisé pour la texturation du PTFE compte trois étapes (Fig. VI-1).

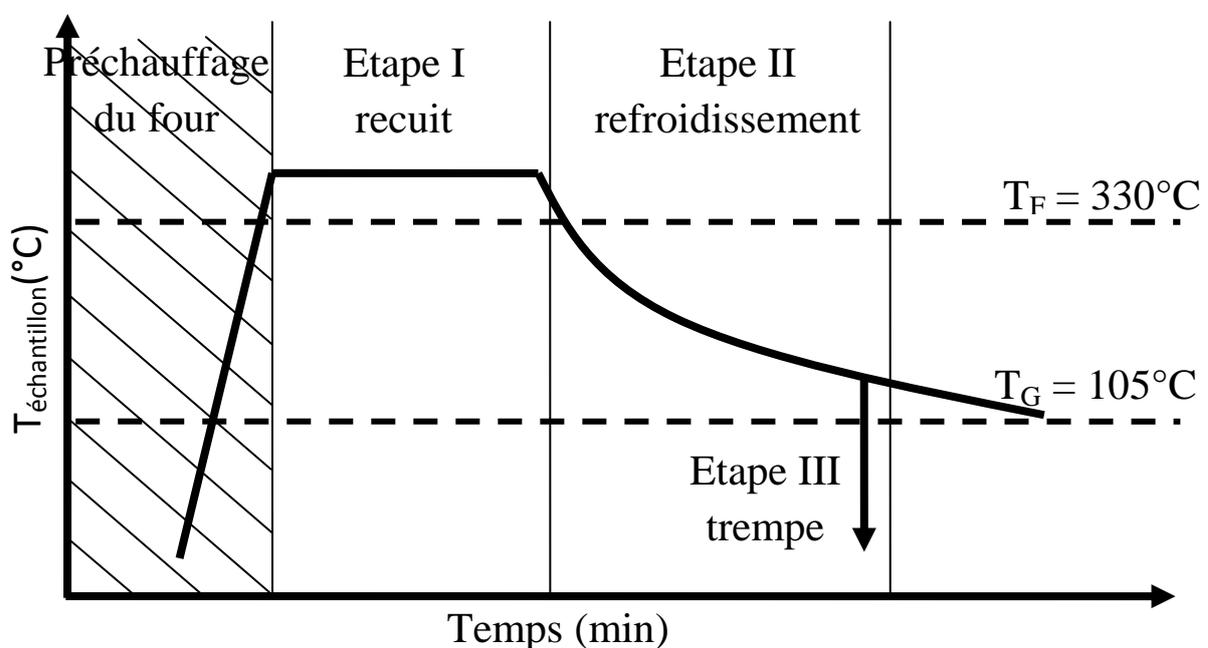


Figure VI-1. Présentation des 3 étapes du traitement thermique imposé au PTFE

- L'étape I dite de recuit pendant laquelle l'échantillon est placé à une température supérieure à sa température de fusion et inférieure à sa température de dégradation (390°C [4])
- L'étape II correspond au refroidissement de l'échantillon. Ce refroidissement a lieu dans le four et sa vitesse de 2°C/min est imposée par la décroissance de la température dans le four.
- Enfin, l'étape III correspond à une trempe de l'échantillon dans l'azote liquide permettant de figer la texture acquise à n'importe quel moment du traitement.

VI.1.2. Développement d'une rugosité micrométrique par recuit du polytétrafluoroéthylène : les « perles ».

VI.1.2.1. Etude de la croissance des perles en fonction du temps de recuit

L'échantillon de PTFE porté à 350°C, a été soumis à des temps de recuit allant de 10 à 120 min. Pour chacune de ces expériences, les échantillons sont ensuite ramenés à une température de 100°C par le biais d'un refroidissement de 6h. Cette température se situe en-deca de la température de transition vitreuse du PTFE (105°C [4]) et, par conséquent, plus aucun processus de recristallisation n'est observé. Une image de la surface des échantillons ainsi réalisés est obtenue par microscopie électronique (Fig. VI-2). Sur ces images, des motifs à la surface des échantillons recuits apparaissent alors que l'échantillon non recuit semble lisse à cette échelle d'observation. Par ailleurs, deux types de motifs sont observés à la surface des échantillons recuits : des excroissances sphériques nommées « **perles** » et réparties de façon homogène sur l'ensemble de la surface (Fig. VI-2.c, d et e) ; des filaments appelés **dendrites** recouvrant complètement la surface des échantillons de PTFE recuits. Selon la durée du recuit (10 et 120 min), seules les perles sont affectées par le temps de recuit. En effet, les dendrites sont présentes dès les premières minutes de recuit (Fig. VI-2.b). De plus, leur nombre et leur taille n'évoluent plus lorsque le temps de recuit change. A l'inverse, une nette évolution du nombre et de la taille des perles est observée lorsque le temps de recuit augmente. Après 10 min à 350°C (Fig. VI-2.b), aucun motif de type perle n'est observé à la surface du PTFE. Les premiers n'apparaissent qu'à partir de 20 min de recuit (Fig. VI-2.c) et leur nombre augmente lorsque le temps de recuit augmente (Fig VI-2d et e). Dans le même temps, on constate que la taille des perles évolue également. Après 75 min de recuit, le diamètre maximum observé pour ces perles est de l'ordre de $1,35 \pm 0,14\mu\text{m}$ et atteint $2,49 \pm$

0,26 μm après 120 min de recuit. Celles-ci semblent germer à partir de la surface puis croître progressivement jusqu'à ce qu'elles atteignent leur taille maximale ($D \approx 2,49 \pm 0,26\mu\text{m}$).

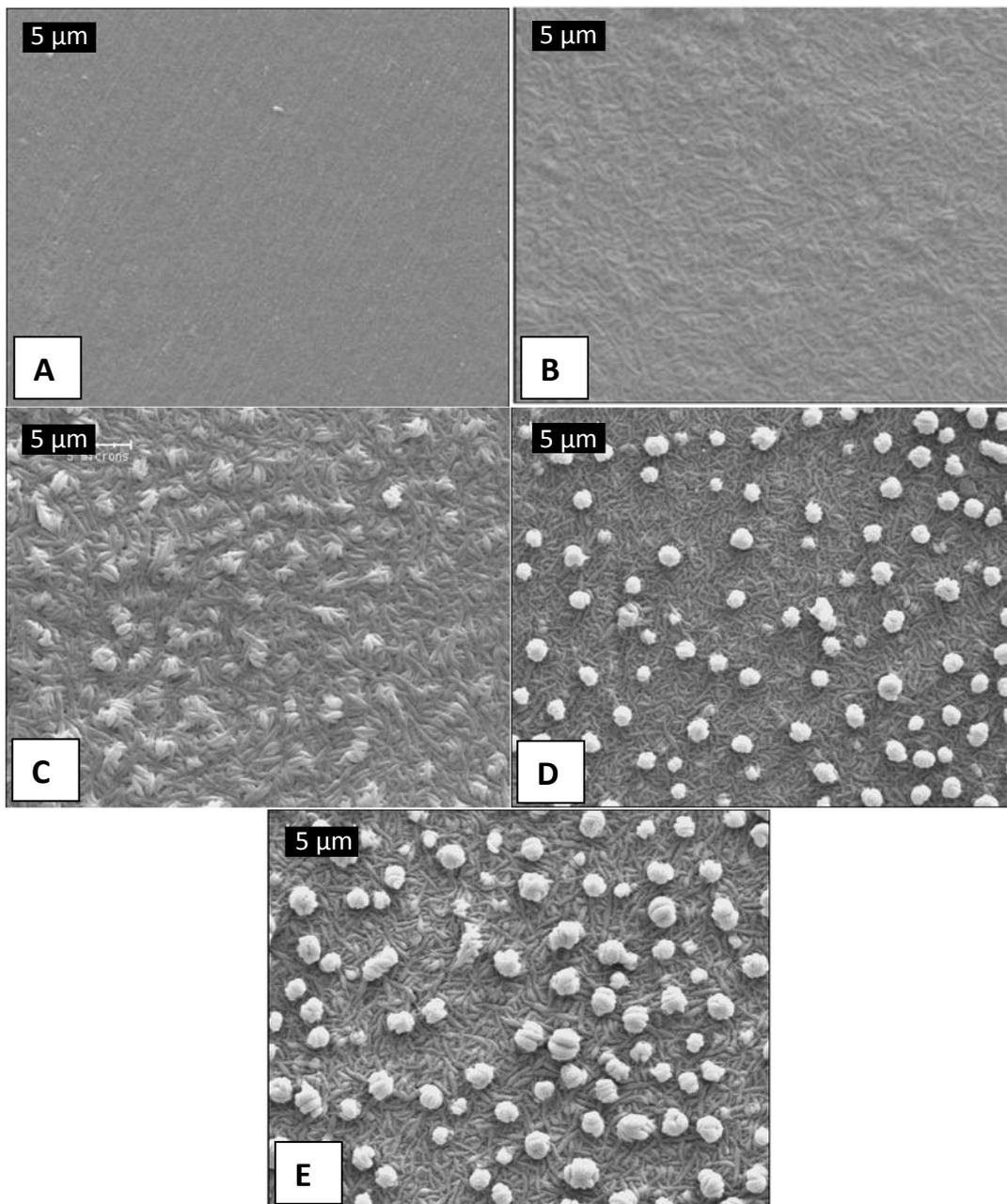


Figure VI-2. Images MEB du matériau de référence (A) et des PTFE recuits à 350°C pendant B) 10 min; C) 20 min, D) 75 min and E) 120 min. (Grandissement X3000, Echelle = 5 μm).

VI.1.2.2. Détermination de l'origine de la formation de motifs de type « perles » en surface du polytétrafluoroéthylène recuit.

Pour déterminer l'origine de la formation des perles, deux PTFE provenant de différents fournisseurs ont été recuits dans les mêmes conditions (120 min à 350°C et refroidissement de 6 h dans le four). Les images MEB de la surface des deux échantillons réalisées à faible grandissement (Fig. VI-3.a et c) révèlent qu'une différence dans la répartition des perles existe entre les deux PTFE testés. Dans le cas du PTFE fourni par Maceplast, l'ensemble de la surface est couverte de ces perles (Fig. VI-3.a). Celles-ci semblent réparties de manière homogène même si l'analyse à un grandissement plus élevé révèle quelques disparités (Fig. VI-3.b). En effet, leur taille ainsi que la distance les séparant les unes des autres sont variables. A la surface du PTFE fourni par Alta, la répartition des perles à l'issue du recuit est hétérogène quelle que soit l'échelle d'observation (Fig. VI-3.c et d). A faible grandissement (Fig. VI-3.c), il apparaît même que les perles sont concentrées dans des zones spécifiques alors que d'autres zones en sont totalement dépourvues.

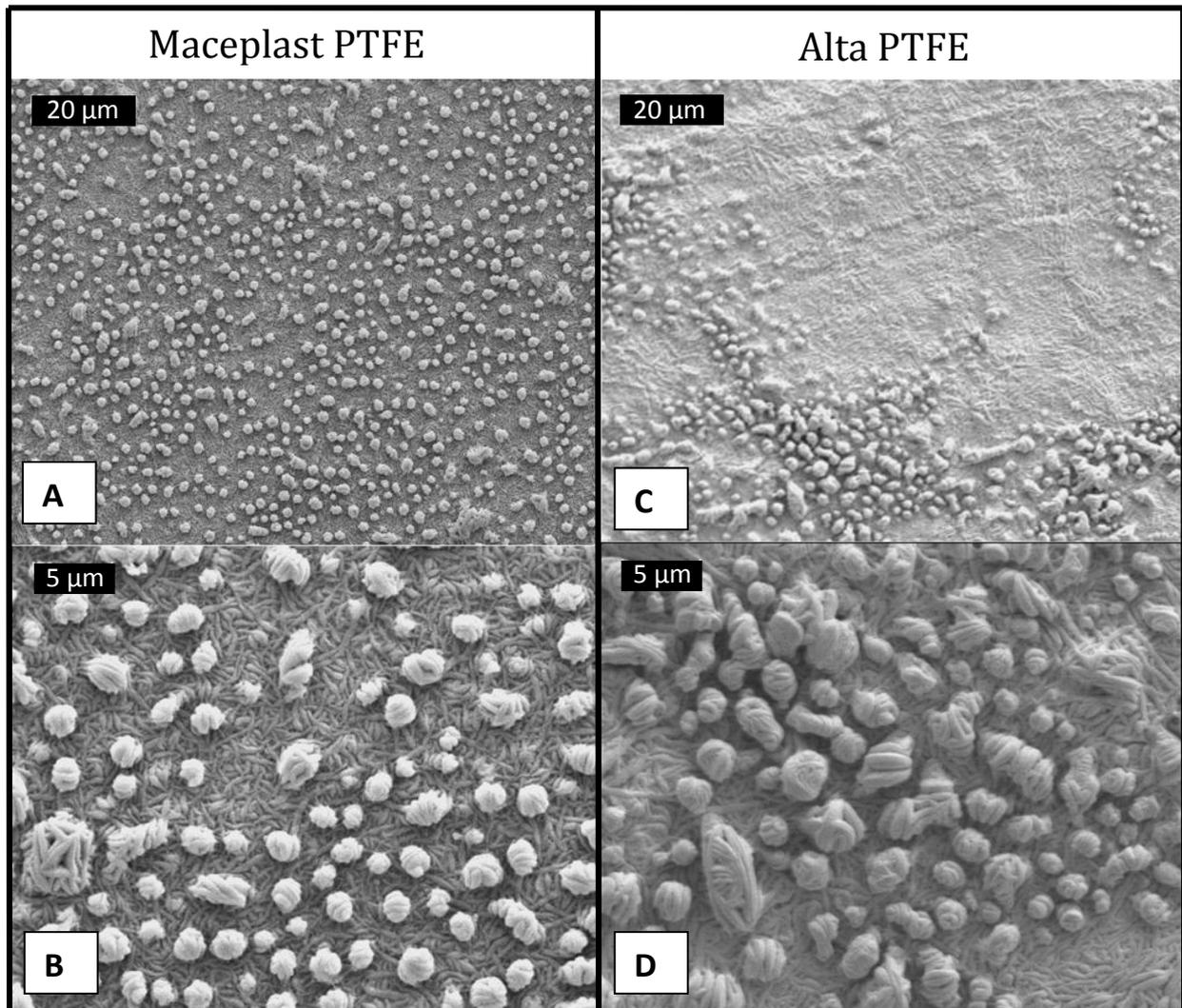


Figure VI-3. Images MEB de PTFE fournis par Maceplast A) X1000; B) X 3000 et par Alta Technologies C) X 1000; D) X 3000; après avoir été recuits 120 min à 350°C puis refroidis 6 dans le four.

A plus fort grandissement (Fig. VI-3.d), les motifs observés à la surface du PTFE fourni par Alta sont identiques en taille et en forme. Cependant, des agrégats semblent se former à la surface du PTFE Alta du fait d'une densité locale de perles plus importante que celle observée à la surface du PTFE Maceplast.

Il en ressort que la formation des perles est liée au procédé d'élaboration et de mise en forme du PTFE plutôt qu'à la nature chimique du matériau. En effet, dans le cas d'un phénomène lié à la nature chimique, des résultats identiques auraient été obtenus à la surface des deux échantillons et ce indépendamment du fournisseur. Les perles résultent probablement de la relaxation de contraintes induites lors du procédé de mise en œuvre du PTFE. En effet, la mise en œuvre est réalisée par frittage compte tenu de l'absence d'écoulement du polymère au-delà de sa température de fusion [4, 5]. Le frittage consistant en une compression à chaud de granules de PTFE, il est très probable qu'il induise des contraintes dans le matériau final.

VI.1.3. Développement d'une rugosité nanométrique lors du refroidissement d'échantillons PTFE : les dendrites

VI.1.3.1. Mise en évidence de la dépendance de la formation des motifs de type « dendrites » vis-à-vis du temps de refroidissement

Nous venons de voir que le temps de recuit influence la formation des perles mais non la formation des dendrites. C'est pourquoi nous supposons que celle-ci se forme lors du refroidissement du polymère. Afin de vérifier cette hypothèse, des échantillons de PTFE ont été recuits à 350°C pendant 120 min puis refroidis dans différentes conditions. Le refroidissement consiste en une descente en température plus ou moins rapide effectuée dans le four (entre 0 min = trempe immédiate dans l'azote liquide ; et 360 min) puis suivie d'une trempe dans l'azote liquide. Les images MEB des surfaces PTFE ainsi traitées (Fig. VI-4) révèlent à nouveau la présence de perles et de dendrites. Toutefois, la taille des perles est indépendante du temps de refroidissement de l'échantillon. En effet, la présence de perles avant même le refroidissement (Fig. VI-4.a) suggère que leur formation est totalement

achevée à l'issue de la phase de recuit. A l'inverse, la taille ainsi que le nombre de dendrites évolue lorsque le temps de refroidissement est modifié.

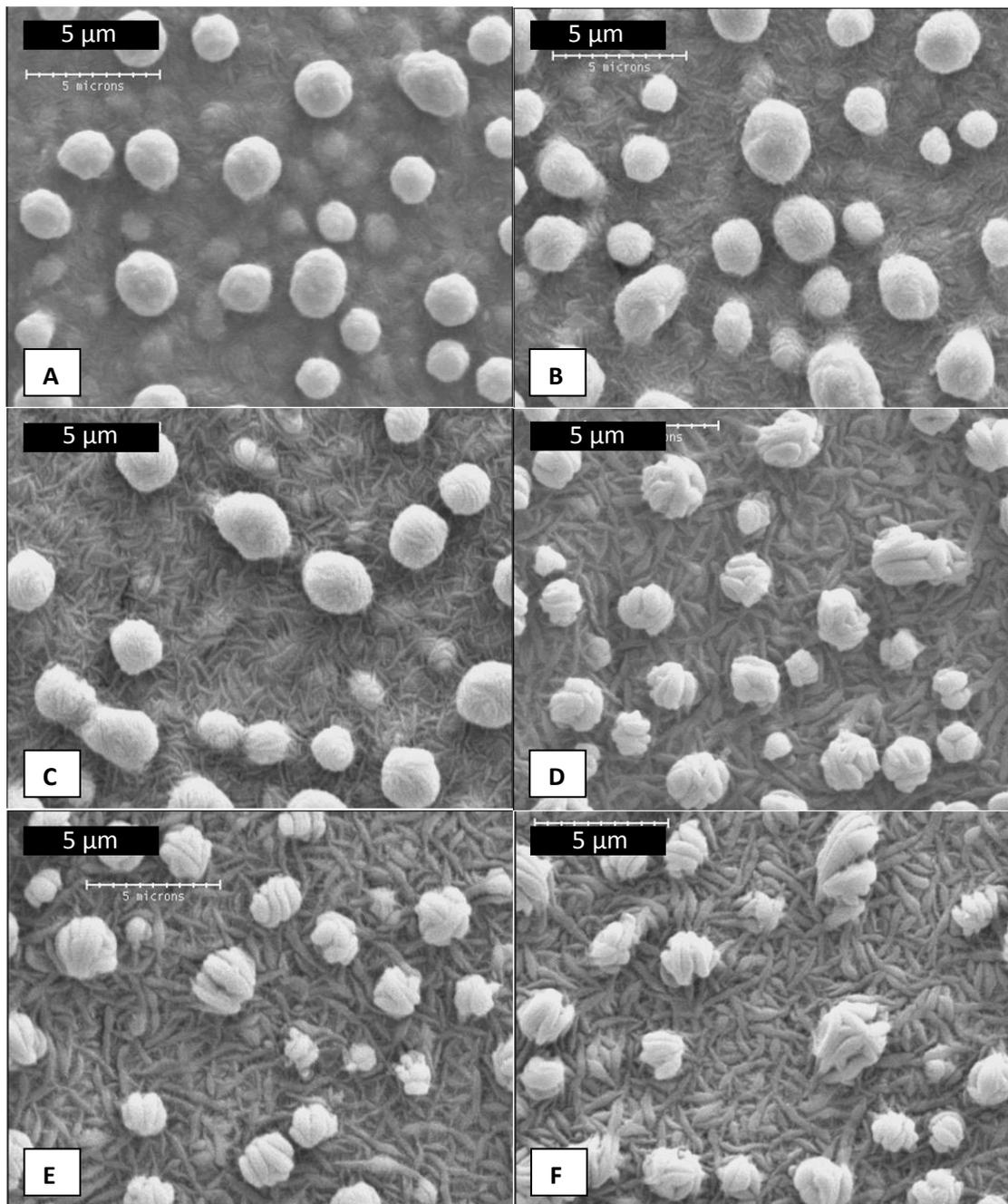


Figure VI-4. Images MEB de la surface de PTFE recuits à une température de 350°C pendant 120 min (étape I) puis trempés dans l'azote liquide (A) ou refroidis dans le four (étape II) pendant B) 15 min; C) 30 min; D) 45 min; E) 60 min; F) 360 min avant de subir une trempé dans l'azote liquide (étape III). (Grandissement X6000; échelle = 5 µm).

Lorsque le PTFE subit une trempé directement après le recuit (Fig. VI-4.a), très peu de dendrites sont observées à sa surface. Celles-ci sont de faible taille et ne couvrent que

partiellement la surface. 15 min de refroidissement (pour une température du four de 320°C) sont nécessaires pour observer des dendrites sur l'ensemble de la surface du PTFE (Fig. VI-4.b). Toutefois, elles demeurent de petite taille et sont encore fines même si une évolution de leurs dimensions est notable. Pendant les 45 premières min de refroidissement (la température du four a alors atteint 260°C), les dimensions des dendrites croissent continuellement avant de se stabiliser après 45 minutes de refroidissement (Fig. VI-4.e, f). Leurs dimensions finales sont alors de $2,78 \pm 0,53\mu\text{m}$ de long et $0,29 \pm 0,06\mu\text{m}$ de large.

VI.1.3.2. Etude de la croissance des motifs de type « dendrites » en surface du polytétrafluoroéthylène recuit.

Les phénomènes se développant pendant le refroidissement d'un polymère fondu sont souvent associés à la recristallisation de ce polymère. Nous avons donc tenté d'établir un lien entre la recristallisation du PTFE et le développement de dendrites à sa surface lors de son refroidissement. Pour cela, un cycle reproduisant l'étape de recuit puis celle de refroidissement de l'échantillon a été réalisé à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC). Les températures ainsi que les enthalpies de fusion du matériau à l'issue de ce cycle sont reportées dans le tableau VI-1.

Temps de refroidissement (min)	Température de fusion (°C)		Enthalpie de fusion (J/g)		
	1 ^{ère} montée (T _{m1})	2 ^{ème} montée (T _{m2})	1 ^{ère} montée (ΔH ₁)	2 ^{ème} montée (ΔH ₂)	R _Δ (ΔH ₂ /ΔH ₁)
0	330,2	327,5	27,5	20,4	0,74
10	330,7	328,1	30,0	22,6	0,75
15	330,5	328,0	29,7	21,8	0,73
20	330,5	328,8	30,5	26,3	0,86
25	330,6	329,2	29,0	24,4	0,84
30	330,8	329,2	31,9	28,4	0,89
45	330,3	329,0	31,2	28,3	0,91
60	330,5	329,2	30,6	27,3	0,89
90	330,7	329,2	30,5	27,7	0,91
150	330,4	329,0	30,8	27,8	0,90

Tableau VI-1. Température et enthalpie de fusion avant (T_{m1} , ΔH_1) et après (T_{m2} , ΔH_2) recuit du PTFE en fonction du temps de refroidissement. Le recuit est effectué 20 minutes à 350°C par DSC.

En tout premier lieu, on remarque que le taux de cristallinité du PTFE de référence, n'est jamais égal à l'issue d'un traitement thermique. En effet, l'enthalpie de fusion mesurée pendant la seconde montée en température (ΔH_2) est systématiquement inférieure à celle mesurée lors de la première montée en température (ΔH_1) même pour les échantillons dont le temps de recuit est très long (cf. 150 min). Dans le tableau VI-I, R_Δ ($\Delta H_2/\Delta H_1$) représente le rapport entre les enthalpies de fusion mesurées lors de la première et la seconde montée en température. Ce rapport n'excède jamais 0.90 quelles que soient les conditions de refroidissement. R_Δ est inférieur à 0.75 pour les échantillons dont le temps de refroidissement n'excède pas 15 min. Ce rapport augmente ensuite lorsque le temps de refroidissement augmente pour atteindre une valeur constante $R_\Delta = 0.90$ pour les temps de refroidissement supérieurs à 45 min. Ces résultats montrent que le taux de cristallinité post-traitement du PTFE est plus important lorsque le temps de refroidissement est plus long. En effet, pour des faibles temps de refroidissement (0 à 15 min), la trempe intervient trop tôt et la température de recristallisation ($T_c=316^\circ\text{C}$ [6]) n'est pas encore atteinte. Dans ces conditions, aucun réarrangement des chaînes macromoléculaires n'intervient, ne permettant par conséquent pas la recristallisation du polymère. A l'inverse, pour les échantillons dont le temps de refroidissement excède 15 min, la température du four décroît suffisamment pour atteindre une température inférieure à celle de recristallisation du PTFE. Compte tenu de la faible vitesse de décroissance de la température au sein du four, les chaînes macromoléculaires disposent de suffisamment de temps pour former des phases cristallines organisées. Plus le temps de refroidissement est long et meilleure est l'organisation de ces parties cristallines comme le montre l'augmentation de R_Δ entre 15 et 45 min. Enfin, on peut considérer qu'au-delà de 45 minutes, il n'y a plus d'évolution de la phase cristalline

Ces observations correspondent parfaitement aux images de la surface du PTFE lors de l'expansion des dendrites (Fig. VI-4). On constate en effet que l'absence de dendrites observée sur les échantillons refroidis moins de 15 min correspond au faible taux de cristallinité mesuré par DSC pour les mêmes conditions de refroidissement. L'augmentation des dimensions des dendrites observée entre 15 et 45 min de refroidissement est liée à l'augmentation de R_Δ . Enfin, la stabilisation de R_Δ au-delà de 45 min de refroidissement, correspond parfaitement à la celle des dimensions des dendrites. La formation des dendrites

doit être associée à la cristallisation du PTFE lors de son refroidissement. De telles morphologies furent observées dans le cœur de polyéthylène haute densité (HDPE) [7, 8] ou encore dans des mélanges HDPE/LDPE [9]. Loos [10] et Zhang [11] ont également observé de tels motifs à la surface de film de PE. Ces motifs furent décrits plus tard par Strobl tel des lamelles cristallines résultant de l'agrégation de plus petites couches cristallines granulaires [12]. Cependant, le recouvrement total de la surface d'un polymère par des motifs cristallins n'a jamais été observé auparavant. La formation de dendrites résulte de l'aptitude du PTFE à cristalliser du fait de ses longues chaînes linéaires ($10^6 < M_n < 10^7 \text{g.mol}^{-1}$ [5]) et également de la faible énergie de surface de ce polymère qui ne permet pas le lissage de la surface.

VI.1.4. Influence des motifs de type « perle » et « dendrites » sur les propriétés de mouillage du PTFE

De nombreux articles discutent de la texturation de surfaces PTFE et de l'influence sur les propriétés de mouillage du polymère. Du fait de ses propriétés hydrophobes intrinsèques, un échantillon de PTFE présentant une surface dont la rugosité est contrôlée exhibe souvent des propriétés ultra-hydrophobes [1, 13-15]. Nous avons donc tenté d'évaluer les propriétés de mouillage à la surface de PTFE texturés par recuit et de comprendre de quelle manière ces propriétés évoluent en fonction de la taille et de la densité des motifs.

VI.1.4.1. Influence de la taille et de la densité de motifs de type « perle » sur les propriétés de mouillage du PTFE.

Pour cela, l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de PTFE recuits pendant des temps allant de 10 à 120 min ont été mesurés (Fig. VI-5). Celui-ci varie entre 115° pour un échantillon non traité à plus de 160° pour des échantillons recuits plus de 60 min. Au-delà de ce temps, un plateau se forme et plus aucune augmentation de l'angle de contact n'est observée. Par ailleurs, seules quelques minutes de recuit suffisent à augmenter l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface des échantillons malgré l'absence des perles. Pendant ce laps de temps, ce sont les dendrites qui provoquent cette faible augmentation des angles de contact. Au-delà de 20 min de recuit, l'augmentation du caractère hydrophobe suit l'accroissement du nombre et de la taille des perles. Cette augmentation est observée jusqu'à

l'apparition d'un plateau pour $\theta = 160^\circ$ peu après 75 min indiquant aucune augmentation du caractère hydrophobe n'a lieu même si le nombre et la taille des perles continue d'augmenter.

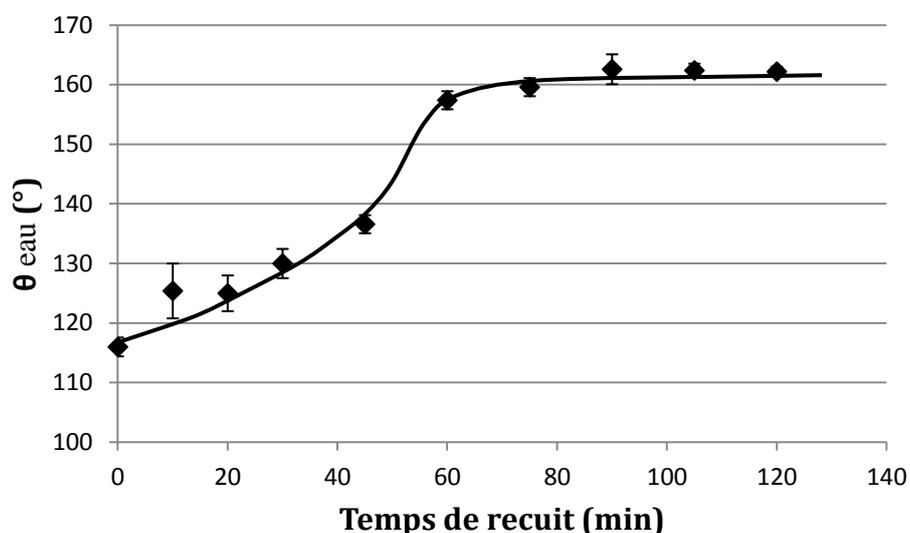


Figure VI-5. Evolution de la mouillabilité d'une surface PTFE texturée vis-à-vis de l'eau en fonction du temps de recuit de l'échantillon : effet des perles.

Les perles sont donc responsables de l'évolution du caractère hydrophobe du PTFE vers un caractère super-hydrophobe. La forme sphérique et la taille micrométrique ($D=0,5-3 \mu\text{m}$) des motifs de type « perle » semblent parfaitement adaptées à l'augmentation du caractère hydrophobe d'une surface PTFE.

VI.1.4.2. Influence de la taille et de la densité de motifs de type « dendrites » sur les propriétés de mouillage du PTFE.

De la même façon que pour les perles, l'influence des dendrites sur la mouillabilité du matériau a été étudiée par mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau (Fig. VI-6). Le prolongement du temps de refroidissement (pendant lequel les dendrites se développent) n'a aucun effet sur la mouillabilité de la surface PTFE vis-à-vis de l'eau que ce soit pour des recuits durant 10 ou 120 min. Les valeurs des angles de contact sont de ce fait imposées par la formation des perles.

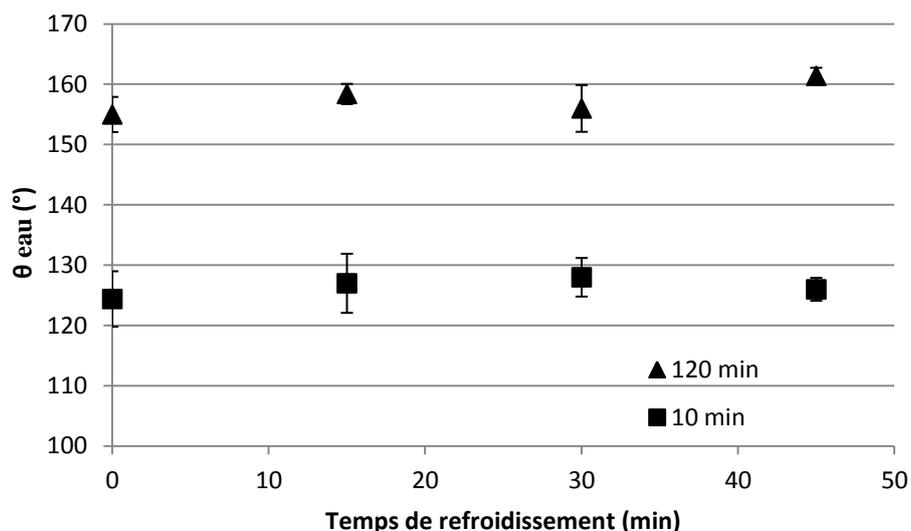


Figure VI-6. Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de refroidissement du PTFE recuit à 350°C pendant 10 min (carrés) et 120 min (triangles) : Effet des dendrites

Bien que la bibliographie montre qu'une rugosité de quelques nanomètres est suffisante pour atteindre un état super-hydrophobe [16], nos observations aboutissent à la conclusion que les dendrites (de taille nanométrique) n'ont aucune influence sur le mouillage de l'eau à la surface d'un échantillon PTFE. Cela provient de la géométrie des dendrites qui ne semble pas adaptée à la modification d'une surface en vue de propriétés super-hydrophobes.

VI.2. Influence d'une rugosité contrôlée d'un substrat sur ses propriétés interfaciales avec une pièce EM réticulée à même ce substrat.

VI.2.1. Elaboration de résines époxyde présentant une rugosité micrométrique de type « pores »

Pour texturer la résine époxyde, la rugosité de l'empreinte PTFE est transférée par contact au cours de sa réticulation. Lors de cette étape, la résine initialement liquide épouse la rugosité de l'empreinte et conserve donc les motifs une fois la réticulation terminée. La figure VI-7 compare les motifs observés à la surface de l'empreinte PTFE (Fig. VI-7.a) à ceux observés à la surface d'une résine époxyde réticulée à son contact (Fig. VI-7.b). L'empreinte

en question a fait l'objet d'un recuit de 2 heures à 350°C avant d'être refroidie par une trempe dans l'azote liquide.

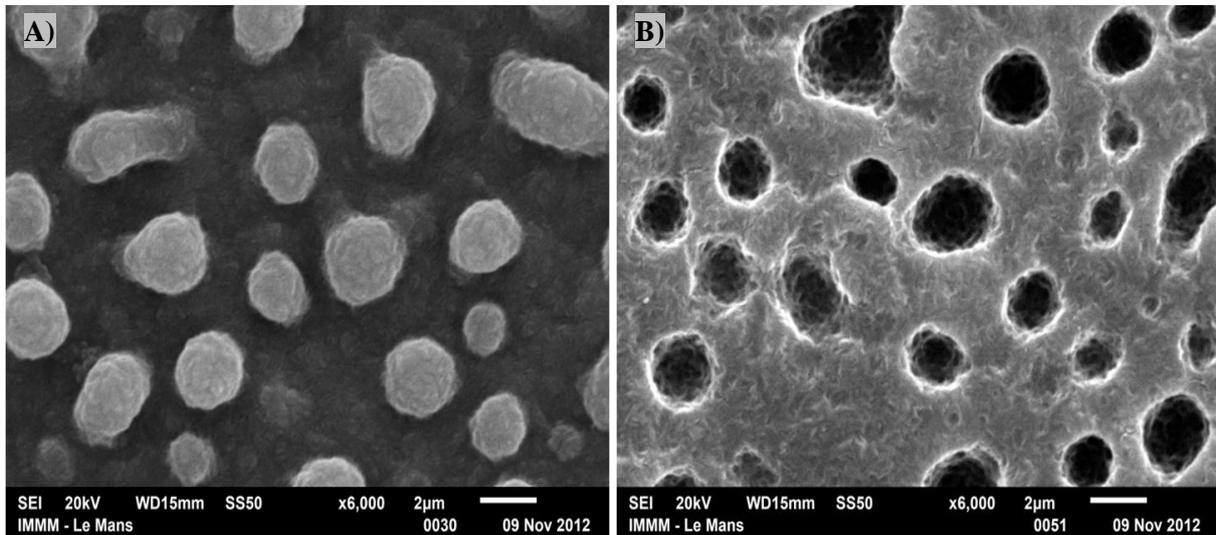


Figure VI-7. Clichés MEB de A) la surface du PTFE présentant uniquement des perles et B) la surface d'une résine époxyde réticulée au contact de la surface PTFE.

Le transfert de rugosité a bien eu lieu lors de la réticulation et la texture de la surface de la résine époxyde correspond au négatif de celle de l'empreinte PTFE. Les perles observées à la surface de l'empreinte PTFE donnent lieu à des cavités de forme sphérique à la surface de la résine époxyde.

VI.2.2. Etude du mouillage à la surface de résines texturées à l'échelle micrométrique

Précédemment, nous avons montré que la texture observée à la surface du PTFE contribue à la diminution de la mouillabilité du matériau vis-à-vis de l'eau et il a été possible de reproduire cette rugosité sur la résine en cours de réticulation. Les propriétés de surface de cette résine texturée ont été caractérisées par mesure des angles de contact de l'eau et du diiodométhane et comparées à celles d'une résine lisse (Tab. VI-2). La réticulation de résine époxyde texturée est effectuée au contact d'une empreinte PTFE soumise à un recuit de 2h à 350°C suivi d'un refroidissement dans l'azote liquide. Il en résulte une rugosité dont les motifs sont des cavités sphériques de $2,3 \pm 0,4\mu\text{m}$ de diamètre en moyenne.

Substrat	$\theta_{\text{Eau}} (^{\circ})$		$\theta_{\text{Diiodométhane}} (^{\circ})$	
	Lisse	Rugueux	Lisse	Rugueux
EM	75,4 ± 1,2	94,1 ± 1,3	28,4 ± 1,2	30,2 ± 1,5
EMF13	97,5 ± 1,1	116,1 ± 1,8	64,0 ± 1,5	91,3 ± 2
EMF17	101,6 ± 1,1	120,5 ± 1,1	75,0 ± 1,7	94,6 ± 0,9
EMF23	106,5 ± 1,3	124,9 ± 1,2	84,5 ± 1,5	99,0 ± 1,9

Tableau VI-2. Comparaison entre les angles de contact de l'eau et du diiodométhane mesurés à 25°C à la surface de substrats rugueux ou non

La rugosité de la surface permet de diminuer la mouillabilité du matériau vis-à-vis de l'eau et ce quelle que soit la composition de la résine époxyde. L'angle de contact formé par une goutte d'eau au contact d'une surface rugueuse augmente de 15 à 20° par rapport à celui mesuré sur une surface non texturée. Des angles de contact de gouttes d'eau allant jusqu'à 125° à la surface d'EMF23 sont mesurés. De même, l'angle de contact d'une goutte de diiodométhane sur les surfaces texturées est plus grand que celui formé sur une surface lisse. Cependant, contrairement à ce qui est observé pour l'eau, l'augmentation de l'angle de contact n'a lieu qu'à la surface de résines époxydes fluorées. En effet, aucune variation de la mouillabilité d'une résine EM vis-à-vis du diiodométhane n'est observée ($\theta \approx 29^{\circ}$ avec ou sans texturation).

La rugosité induite par l'empreinte PTFE est donc à l'origine de l'augmentation des angles de contact de l'eau et du diiodométhane à la surface des résines époxydes modifiées ou non. Comme décrit dans la littérature [17-19], une rugosité contrôlée accentue les caractères hydrophobe et lipophobe de la surface. La faible augmentation des angles de contact formés par les liquides sondes au contact des surfaces rugueuses indique pour le mouillage un régime de Wenzel, l'accentuation des caractères hydrophobe et lipophobe résulte de l'augmentation de la surface réelle de contact entre la goutte de liquide et la surface. Par ailleurs, une telle rugosité formée de cavités sphériques induit une faible variation de la mouillabilité des surfaces ($\Delta\theta < 20^{\circ}$) en comparaison de ce qui a pu être observé à la surface du PTFE ayant un motif de type perles ($\Delta\theta \approx 50^{\circ}$). En effet, les formulations EMF23 présentent une mouillabilité intrinsèque vis-à-vis des liquides utilisés (eau et diiodométhane) inférieure à celle du PTFE. Par conséquent, une rugosité identique à celle de l'empreinte PTFE, aurait du induire des angles de contact au moins égaux à ceux observés avec le PTFE texturé. Une géométrie concave ou convexe n'a donc pas la même influence sur les propriétés de

mouillage, en supposant qu'il n'y ait aucune variation de la composition chimique de ces surfaces (à savoir une fluoration la plus importante que possible).

VI.2.3. Influence d'une texture micrométrique sur les propriétés d'adhésion d'une résine époxyde fluorée

VI.2.3.1. Evolution de la mouillabilité de surfaces rugueuses vis-à-vis d'une résine non modifiée (EM)

Les phénomènes d'adhésion sont reliés au mouillage mais aussi à l'ancrage mécanique allant à l'encontre des propriétés non-adhérentes recherchées.

Dans un premier temps, le mouillage à l'équilibre de substrats rugueux par une résine EM a été étudié à température de réticulation de la pièce (120°C) et comparé aux résultats obtenus pour un substrat de même composition dont la surface n'est pas texturée (Tab. VI-3).

Substrat	Lisse	Rugueux
EM	0°	0°
EMF13	38,0 ± 2,0°	45,0 ± 1,3°
EMF17	45,5 ± 1,9°	51,8 ± 2,6°
EMF23	50,5 ± 2,0°	62,2 ± 1,5°

Tableau VI-3. Angle de contact d'une goutte de résine époxyde (EM) à l'équilibre (T=120°C) sur des substrats à base d'une résine époxyde fluorée (EMF) ou non (EM), texturés ou non.

Pour un substrat composé d'une résine époxyde non fluorée, le mouillage par EM est toujours total. En effet, l'apport d'une rugosité sur un substrat présentant un mouillage total avec un liquide accentue encore ce mouillage. Il s'agit dans ce cas de surfaces super-hydrophiles. La mouillabilité des substrats EMF vis-à-vis d'EM est très légèrement diminuée lorsque la surface présente une rugosité contrôlée. Par exemple, un angle de 50° est formé à la surface d'un substrat EMF23 non rugueux, alors que pour le même substrat présentant une rugosité contrôlée, un angle de contact de 62° est mesuré. A la surface d'un substrat EMF, la présence de la rugosité de type cavité permet donc de diminuer la mouillabilité vis-à-vis d'une résine EM. Cet effet est cohérent avec la diminution du mouillage de liquides tels que l'eau ou le diiodométhane à la surface de ces mêmes substrats.

VI.2.3.2. Propriétés interfaciales d'un assemblage pièce/substrat dans le cas d'un substrat présentant une rugosité contrôlée de type « pore »

Le test mécanique tel que décrit dans le chapitre V est mis en place avec un moule substrat EMF dont la surface présente des motifs de type « cavité » et une pièce EM réticulée à 120°C sur le substrat. Conformément à ce qui a été observé dans le chapitre V, à cette température de réticulation, les phénomènes d'autohésion sont considérablement diminués compte-tenu que la température se situe en deça de la Tg des substrats EMF. Les propriétés d'adhérence de substrats EMF23 et EMF17 rugueux ont été étudiées et comparées à celles observées pour des substrats de même composition non rugueux (Tab. VI-4).

Substrat	Substrat lisse		Substrat rugueux	
	Force (N)	Type de rupture	Force (N)	Type de rupture
EMF17	320 ± 40	Adhésive	1790 ± 390	Cohésive
EMF23	410 ± 65	Adhésive	1660 ± 330	Cohésive

Tableau VI-4. Forces et types de ruptures observés dans un assemblage pièce/substrat pour un substrat texturé ou non.

Les forces mesurées à l'interface entre une pièce et un substrat rugueux sont plus élevées que celles mesurées à l'interface entre une pièce et un substrat de même nature et non rugueux. Par exemple, à la surface d'un substrat EMF17 présentant une rugosité contrôlée, les forces d'adhérences nécessaires pour arracher une pièce EM sont de 1790 N alors que dans le cas d'un substrat EMF17 lisse, ces forces sont relativement faibles (320 N). D'autre part, les ruptures observées avec des substrats présentant une texture de type « cavité » sont uniquement cohésives. Ces résultats vont à l'encontre de ce qui a été observé précédemment concernant le mouillage entre la résine de la pièce et le substrat. En effet, la diminution du mouillage entre ces deux corps laissait présager une diminution des forces d'adhérence à l'issue de la réticulation de la pièce. L'ancrage mécanique est probablement à l'origine de l'augmentation des forces à la rupture observée. Pour le démontrer, nous avons étudié par imagerie MEB l'interface formée entre une résine EM et deux substrats présentant des textures différentes (Fig. VI-8). Le premier de ces substrats (Fig. VI-8.a) est un PTFE dont la surface présente des motifs de types « perle » et « dendrites ». Le dépôt de résine n'a alors qu'un contact partiel avec une telle surface. En effet, elle n'est suspendue que par quelques points et de larges parties semblent ne pas toucher la surface du PTFE. La goutte d'EM semble donc respecter un régime de Cassie-Baxter avec un comportement de type Fakir. Dans

le cas d'une surface EMF17 présentant des motifs de type « cavité » (Fig. VI-8.b), la résine épouse les formes et les contours de la surface. Les cavités sont remplies par la résine EM.

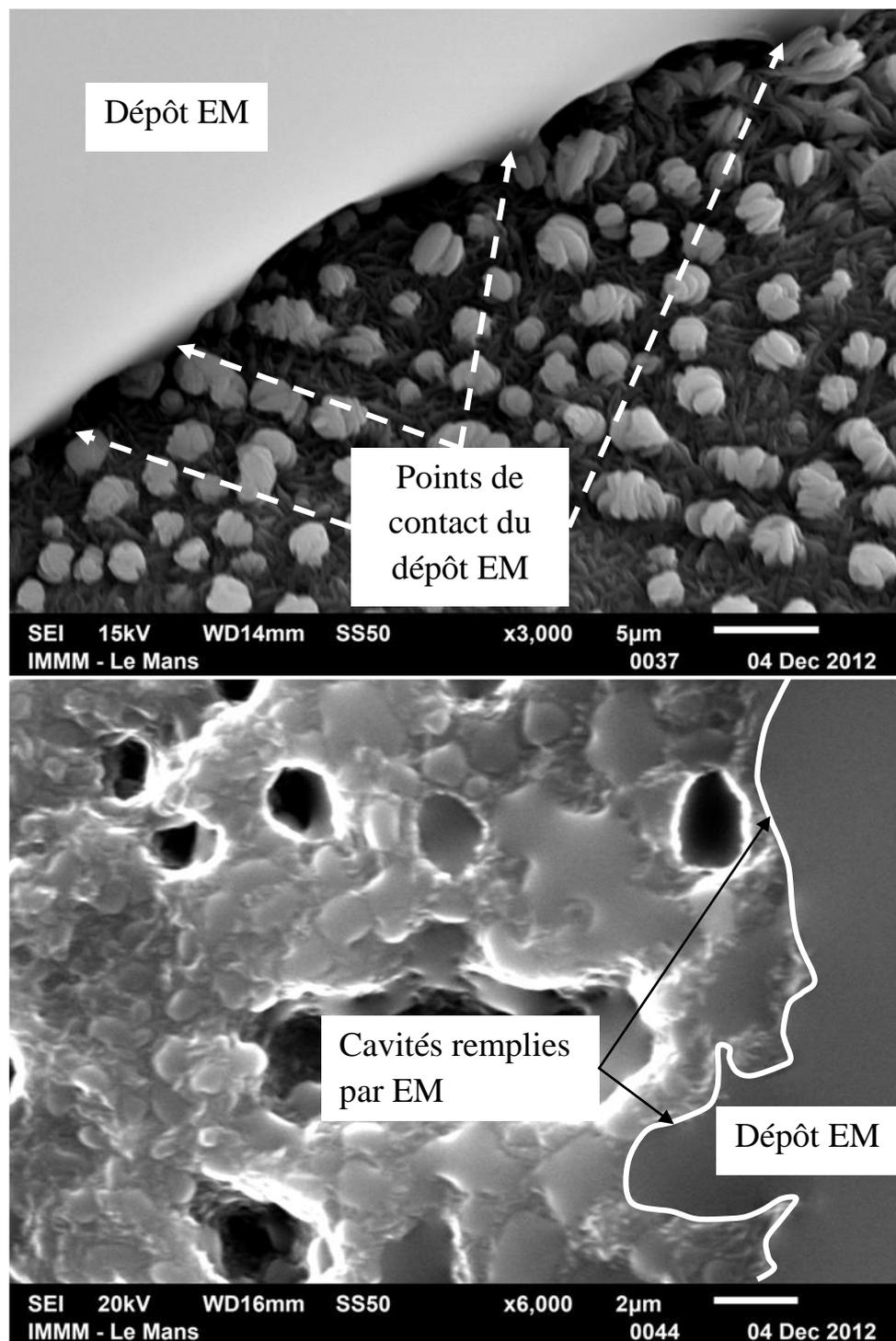


Figure VI-8. Clichés MEB inclinés de l'interface (ligne blanche) entre une goutte de résine EM et A) une surface de PTFE présentant des motifs de types « perle » et « dendrite » ; B) une surface EMF17 présentant une rugosité de type « cavités »

Sur une telle surface, la goutte d'EM respecte un régime de Wenzel. Toutefois, lors de la réticulation de la pièce, la résine EM durcit du fait de sa réticulation et est piégée dans les cavités provoquant de ce fait un ancrage mécanique qui a pour conséquence l'augmentation des forces d'adhésion à l'interface pièce/substrat.

Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons tenté de comprendre l'influence d'une rugosité sur les propriétés d'adhérence d'un substrat vis-à-vis d'une résine époxyde non modifiée (EM) réticulée à même ce substrat. Pour ce faire, une empreinte en PTFE a été appliquée au contact du substrat pendant sa réticulation de façon à transférer le motif. Cette empreinte en PTFE a été préalablement texturée par un traitement thermique permettant de former à sa surface des motifs micrométriques de type « perles » ou nanométriques de type « dendrites ». Pour la texturation du substrat, l'utilisation d'empreintes présentant des motifs de type « perle » a été privilégiée compte-tenu que ces motifs se sont révélés très efficaces pour accentuer le caractère hydrophobe de l'empreinte. En conséquence, notre étude a porté sur le cas particulier de substrats à base d'une résine fluorée (EMF) présentant une rugosité micrométrique de type « cavités ». A la surface de substrats EMF qui présentent intrinsèquement des propriétés hydrophobes, on constate que la mouillabilité d'un substrat ainsi texturé vis-à-vis de différents liquides (eau, diiodométhane ou résine époxyde) est diminuée. Cette diminution du caractère mouillant est liée à l'augmentation de la surface de contact entre le liquide et le substrat créant plus de sites de répulsion tel que décrit par Wenzel. Toutefois, bien que le mouillage à la surface d'un substrat présentant une telle rugosité soit diminué, on constate que les forces d'adhésion entre un substrat EMF rugueux et une pièce EM réticulée à même ce substrat augmentent considérablement. En conséquence, des ruptures cohésives ont été observées pour un tel assemblage alors que des ruptures adhésives sont obtenues dans le cas d'un substrat de même composition non rugueux. Ce phénomène peut s'expliquer en partie par l'ancrage mécanique induit par la rugosité. En effet, même si le mouillage de la surface est diminué, la résine, lors de sa réticulation, pénètre dans les cavités et s'y retrouve piégée lorsqu'elle est totalement durcie. Lors du test mécanique de l'interface, cela se traduit par une augmentation des forces nécessaires à la rupture de l'assemblage.

Finalement, une rugosité de type « cavité » n'est pas adaptée pour la diminution des forces d'adhérence entre un substrat EMF (initialement faiblement adhérent) et une pièce réticulée à même ce substrat.

Références

- (1) Jucius, D.;Grigaliunas, V.;Mikolajunas, M.;Guobiene, A.;Kopustinskas, V.;Gudonyte, A.;Narmontas, P. Hot embossing of PTFE: Towards superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, **2011**, *257*, 2353-2360
- (2) Reznickova, A.;Kolska, Z.;Hnatowicz, V.;Svorcik, V. Nano-structuring of PTFE surface by plasma treatment, etching and sputtering with gold. *Journal of Nanoparticle Research*, **2011**, *13*, 2929-2938
- (3) Horade, M.;Sugiyama, S. Fabrication of 3-D PTFE microstructures utilising change of etching rate with respect to exposure time. *Microsystem Technologies*, **2013**, *19*, 351-356
- (4) Bonnet, J.-F.;Tournut, C. Polymères fluorés, in: Techniques de l'ingénieur, **1990**, AM 3390.
- (5) Ebnesajjad, S. Homofluoropolymer Polymerization and Finishing, in: Non-Melt Processible Fluoroplastics, *William Andrew Publishing*, **2000**, 47-72.
- (6) Cochez, A.-C.;Canto, R. B.;Schmitt, N.;Billardon, R. Identification des cinétiques de cristallisation primaire et secondaire du polytétrafluoroéthylène, in: *19^{ème} Congrès Français de Mécanique*, Marseille, **2009**,
- (7) Kanig, G. Kristallisier- und Schmelzvorgänge bei Polymeren. *Colloid & Polymer Science*, **1982**, *260*, 356-377
- (8) Kanig, G. Crystallization of low and high molecular materials. *Colloid & Polymer Science*, **1983**, *261*, 993-1009
- (9) Michler, G. H.;Naumann, I.;Steinbach, H. Electron microscopic investigation of the crystallization behavior of polymer blends. *Progress in Colloid & Polymer Science*, **1992**, *87*, 16-24

- (10) Loos, J.;Thüne, P. C.;Niemantsverdriet, J. W.;Lemstra, P. J. Polymerization and Crystallisation of Polyethylene on a Flat Model Catalyst. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8910-8913
- (11) Zhang, F.;Liu, J.;Huang, H.;Du, B.;He, T. Branched crystal morphology of linear polyethylene crystallized in a two-dimensional diffusion-controlled growth field. *The European Physical Journal E - Soft Matter*, **2002**, *8*, 289-297
- (12) Strobl, G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *European Physical Journal E*, **2000**, *3*, 165-183
- (13) Lee, Y.;Yoo, Y.;Kim, J.;Widhiarini, S.;Park, B.;Park, H. C.;Yoon, K. J.;Byun, D. Mimicking a Superhydrophobic Insect Wing by Argon and Oxygen Ion Beam Treatment on Polytetrafluoroethylene Film. *Journal of Bionic Engineering*, **2009**, *6*, 365-370
- (14) Luo, Z.;Zhang, Z.;Wang, W.;Liu, W.;Xue, Q. Various curing conditions for controlling PTFE micro/nano-fiber texture of a bionic superhydrophobic coating surface. *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, *119*, 40-47
- (15) Song, h.-j.;Zhang, z.-z.;Men, x.-h. Superhydrophobic PEEK/PTFE composite coating. *Applied Physics A*, **2008**, *91*, 73-76
- (16) Yan, Y. Y.;Gao, N.;Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2011**, *169*, 80-105
- (17) Nosonovsky, M.;Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *14*, 270-280
- (18) Bhushan, B.;Nosonovsky, M.;Jung, Y. C. Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces. *Journal of the Royal Society Interface*, **2007**, *4*, 643-648
- (19) Bhushan, B.;Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.*, **2011**, *56*, 1-108

Conclusion générale

Afin d'envisager la possibilité du moulage de pièces composites dans des moules eux-mêmes en composite, il est indispensable de minimiser les interactions entre les résines époxyde composant la pièce et le moule. L'enjeu de cette thèse était donc de cerner les phénomènes de non-adhésion afin de pouvoir modifier les propriétés de surface d'une résine époxyde en vue de sa non-adhésion. Pour ce faire, notre stratégie s'est orientée vers le découplage de la fonctionnalisation chimique en surface et de la rugosité afin de mieux appréhender la non-adhésion. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux aspects chimiques et à l'utilisation de molécules perfluorées greffées à la résine époxyde pour bénéficier de leurs propriétés de faible mouillabilité. Nos efforts se sont concentrés sur l'étude de mélanges composés d'une résine époxyde standard à base de bisphénol A (DGEBA) et d'un agent de réticulation (MDEA) à laquelle nous avons ajouté un acide perfluoré (Fx).

Après avoir identifié la nature et la cinétique de réticulation d'un mélange témoin DGEBA-MDEA (EM), nous avons montré que le greffage préalable de l'acide perfluoré aux molécules de DGEBA n'influence pas cette réaction de réticulation. Ce greffage donne lieu à la formation d'un pont ester entre la résine époxyde et l'additif perfluoré par réaction entre une fonction acide carboxylique de Fx et une fonction oxirane de DGEBA (addition nucléophile).

Dans une deuxième partie, l'étude des propriétés de surface de mélanges DGEBA-MDEA-Fx (EMF) a montré que l'additif perfluoré permet la diminution de l'énergie de surface du matériau réticulé. En effet, lors de la réticulation du mélange, l'additif diffuse vers l'interface air/liquide où il est adsorbé réduisant l'énergie de surface du matériau en formation. Ce phénomène est contrôlé d'une part par la cinétique de réticulation du mélange (diffusion plus importante lorsque la température de réticulation diminue) mais également par la masse moléculaire de Fx (densité de Fx en surface plus grande lorsque sa masse moléculaire est plus élevée).

Dans une troisième partie, les propriétés d'interface d'un assemblage formé d'une résine EM réticulée au contact de substrats EMF ont été étudiées. L'utilisation de substrats fluorés permet de réduire considérablement (plus de 50%) les forces d'adhérence entre les

deux résines. En conséquence, des ruptures adhésives sont observées lors de l'utilisation de substrats EMF alors qu'une rupture cohésive intervient en cas de substrat EM. L'étude a également mis en évidence que les forces d'adhérence diminuent lorsque la masse moléculaire de Fx augmente, du fait de l'affinité décroissante entre EM et le substrat. Ces propriétés d'interface sont altérées lorsque la résine EM est réticulée à une température supérieure à la Tg du substrat, du fait de l'inter-diffusion des deux résines.

En dernier lieu, nous avons étudié l'influence d'une rugosité contrôlée sur les propriétés de surface de substrats EMF. Des premiers essais ont été réalisés avec une texture micrométrique de type « cavités ». Cette rugosité permet de diminuer la mouillabilité de substrats EMF vis-à-vis de plusieurs liquides (eau, diiodométhane) et notamment vis-à-vis d'une résine EM. Toutefois, l'évaluation des propriétés d'interface d'un assemblage composé d'une résine EM réticulée au contact de substrats EMF présentant une telle rugosité, a mis en évidence un phénomène d'ancrage mécanique, menant à l'augmentation des forces d'adhésion d'adhérence entre les deux résines.

Ces travaux permettent donc d'envisager l'utilisation de molécules perfluorées en vue de l'obtention de propriétés non-adhésives à la surface de résines époxydes. Toutefois quelques questions restent en suspens. Premièrement, la durabilité de l'effet n'a pas été étudiée, or c'est une condition indispensable à l'utilisation de tels matériaux en tant que moules dans l'industrie. D'autre part, seul un type de texture a été investigué dans notre étude alors que de nombreuses autres existent et conduisent à des propriétés physicochimiques différentes. Il serait donc intéressant d'évaluer quel type de rugosité s'adapte le mieux à la non-adhésion. Enfin, la conservation des propriétés thermomécaniques de la résine époxyde composant le moule semble très importante, notamment dans le but de conserver les cycles thermiques actuels de mise en œuvre (température pouvant atteindre 180°C). Or ces propriétés sont légèrement diminuées par l'introduction dans la masse d'additifs perfluorés. Il pourrait donc être intéressant d'étudier d'autres modes de greffage permettant notamment de conserver les propriétés massiques (plasma, revêtement etc.).

Annexes

Annexes

Partie 1. Voie d'amélioration : Influence d'un groupement espaceur greffé à l'acide perfluoré

La fluoration de surface des résines EM permet de diminuer l'énergie de surface du matériau réticulé. Dans le cas d'EMF23, l'énergie de surface est même inférieure à celle observée pour le PTFE. Pourtant, le mouillage par une résine EM de la surface de substrats EMF est plus important qu'à la surface du PTFE. Une voie d'amélioration faisant intervenir un groupement espaceur a donc été investiguée.

L'additif est le poly(glycidyl éther de pentaerythritole) (Dow chemical company) nommé R16 par la suite (Fig. A-1).

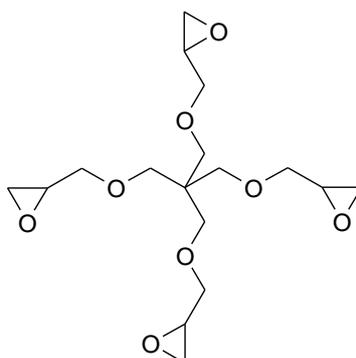


Figure A-1. Représentation du poly(glycidyl éther de pentaerythritole)

Le R16 est greffé à l'acide perfluoré par réaction entre une fonction oxirane et une fonction acide carboxylique. La molécule ainsi synthétisée est mélangée à la résine époxyde et le tout est réticulé par la MDEA. Le matériau formé est appelé EMRF. Le tableau A-1 présente les propriétés de mouillage de telles résines époxydes.

Formulation	$\theta_{\text{EAU}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{DIODO}} (^{\circ})$
EMF17	$101,6 \pm 1,1$	$75,0 \pm 1,7$
EMRF17	$108,5 \pm 1,5$	$87,3 \pm 2,2$
EMF23	$106,5 \pm 1,1$	$84,5 \pm 1,3$
EMRF23	$110,0 \pm 1,3$	$92,0 \pm 2,5$

Tableau A-1. Angles de contact de l'eau et du diiodométhane mesurés à la surface de résines fluorées en présence (EMRF) ou non (EMF) du R16 (10 % en masse du mélange).

L'ajout de R16 dans la formulation permet de diminuer la mouillabilité des surfaces vis-à-vis des deux liquides testés (eau et diiodomethane). En effet, pour une formulation EMRF17 par exemple, les valeurs des angles de contact de l'eau ($108,5^\circ$) et du diiodomethane ($87,3^\circ$) sont plus élevées que celles mesurées à la surface d'une résine EMF17 (respectivement $101,6$ et $75,0^\circ$). L'analyse XPS de la surface d'une résine fluorée contenant du R16 permet d'interpréter ces différences d'angle de contact. En comparant les spectres XPS larges d'EMRF17 et EMF17 (Fig. A-2), il apparaît que la proportion atomique de fluor en surface d'une formulation EMRF17 est bien plus élevée qu'à la surface d'EMF17. De même pour EMRF23, la proportion en fluor atomique est plus élevée qu'à la surface d'EMF23 (Tab. A-2). A noter la présence quelques traces de chlore issues de résidus de synthèse du R16.

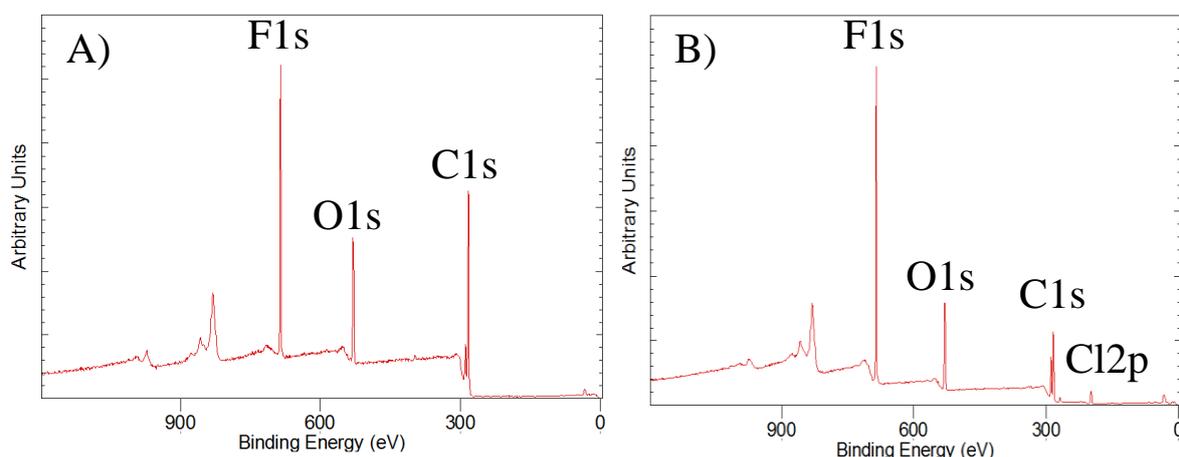


Figure A-2. Spectres XPS larges de la surface de (A) EMF17 et de (B) EMRF17.

Formulation	C1s	O1s	N1s	Cl2p	F1s
EMF17	71,0	11,6	1,0	-	16,4
EMRF17	53,9	14,6	-	1,3	30,2
EMF23	55,8	8,0	< 0,5	-	36,2
EMRF23	50,4	11,1	-	0,8	37,7

Tableau A-2. Proportions élémentaires déterminées par analyse XPS des surfaces de résines fluorées contenant (EMRF) ou pas (EMF) du R16.

Ces résultats pourraient indiquer que lors de la réticulation des résines époxydes, la migration de l'additif perfluoré vers l'interface air/liquide est plus importante lorsque ce dernier est lié à une molécule de R16. Cette hypothèse sera confirmée ou infirmée lors de travaux ultérieurs sur la caractérisation du R16 fluoré et notamment sur son taux de fluor. Le

spectre haute résolution C1s d'EMRF17 (Fig. A-3) montre aussi une proportion plus importante en chaînes fluorocarbonées avec une concentration en groupements CF_2 de 20,5% et de CF_3 de 4,0% en surface (Tab. A-3). Suite à la fluoration du R16, la proportion des liaisons O-CO augmente dans une proportion d'environ 5% et suite à l'introduction du R16 fluoré, une augmentation de la proportion des liaisons ether (C-O-C) est bien notée.

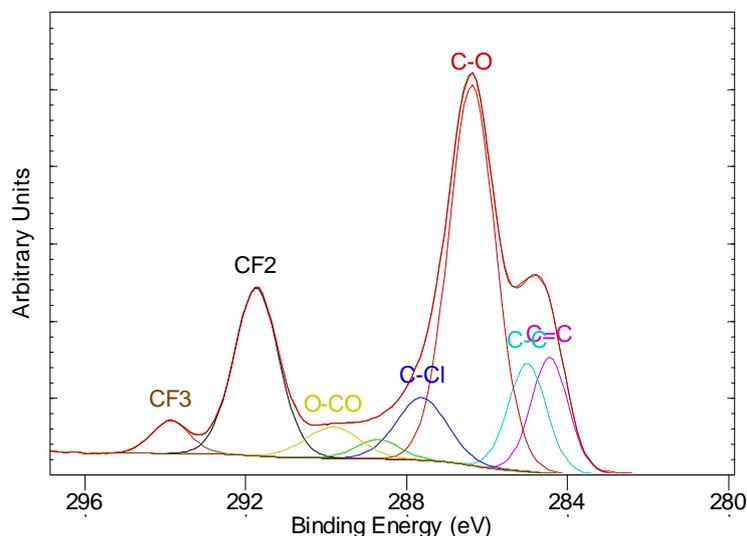


Figure A-3. Spectre XPS haute résolution C1s de la surface d'une résine EMRF17.

Formulation	$\frac{\text{C}=\text{C}}{\text{C}-\text{C}}$ (%)	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (%)	$\text{O}-\text{CO}$	CF_2 (%)	CF_3 (%)
EMF17	60,5	29,0	1,0	8,5	1,0
EMRF17	23,0	48,0	4,5	20,5	4,0
EMF23	41,0	25,0	4,0	26,0	4,0
EMRF23	22,0	35,5	5,5	31,0	6,0

Tableau A-3. Proportions des types de liaisons engagées par les atomes de carbone à la surface de résines époxydes fluorées contenant (EMRF) ou non (EMF) du R16.

Les évolutions observées entre les résines EMF23 et EMRF23 sont similaires, à l'exception de l'augmentation de O-C-O, plus faible pour l'addition du F23 pouvant indiquer un taux de conversion en R16F23 plus petit que pour R16F17..

Les propriétés interfaciales entre un substrat de composition EMRF et une résine EM réticulée à même ce substrat ont été évaluées selon la procédure décrite dans le chapitre V. Les angles de contact formés par ces gouttes sont mesurés à température de réticulation (Tab. A-4).

Formulation	θ_{EM} à 120°C (°)
EMF17	45,5 ± 1,9
EMRF17	70, ± 1
EMF23	50,5 ± 1,6
EMRF23	73,0 ± 2,2
PTFE	70 ± 2

Tableau A-4. Angles de contact d'une goutte de résine EM à la surface de différents substrats.

La mouillabilité vis-à-vis d'EM des surfaces de résines contenant du R16 est diminuée en comparaison des formulations sans R16. En effet, l'angle de contact d'une goutte d'EM sur EMRFx peut excéder 70° (73° pour EMRF23), correspondant à la valeur de l'angle de contact d'EM sur le PTFE. Cette diminution de la mouillabilité des surfaces EMRF témoigne d'une diminution de l'affinité entre EM et le substrat. Cette corrélation est probablement moins forte dans le cas de la résine EMF23, la fluoration de surface étant de proportions identiques (EMF23 : 36.2 %, EMRF23 : 37.7%). Faut-il l'associer à une meilleure organisation des chaînes perfluorées à la surface en présence du R16 comme montré par Corpart [1] et Kim [2] dans des travaux portant sur l'influence de groupements espaceur sur l'arrangement des chaînes perfluorées en surface ? D'autres caractérisations devront être menées pour répondre à cette question.

Partie 2. Modification de la résine époxyde par l'additif perfluoré après pré-réticulation

L'objectif de cette étude est de trouver une alternative à la modification de surface d'une résine époxyde par modification chimique de la masse. La résine a donc été pré-réticulée avant le dépôt en surface de l'additif perfluoré de façon à préserver quelques sites réactifs susceptibles de réagir avec la fonction acide carboxylique.

Dans un premier temps, des résines époxydes ont été pré-réticulées puis immergées quelques secondes (≈ 10 s) dans une solution d'additif perfluoré. A l'issue du traitement, la réticulation des résines est poursuivie 2h à 180°C. Pour effectuer un tel traitement, il est

nécessaire d'avoir une résine suffisamment réticulée de façon à maintenir les cotes initiales (temps de pré-réticulation supérieurs à 15 min, (cf. Chap. III) et d'utiliser un mauvais solvant de la résine époxyde comme l'éther lors de l'enduction.

La figure A-4 présente l'évolution de l'angle de contact de l'eau mesuré à la surface de résines EM pré-réticulées pendant des temps allant de 15 à 45 minutes puis enduites par la solution de F17 avant de poursuivre leur réticulation.

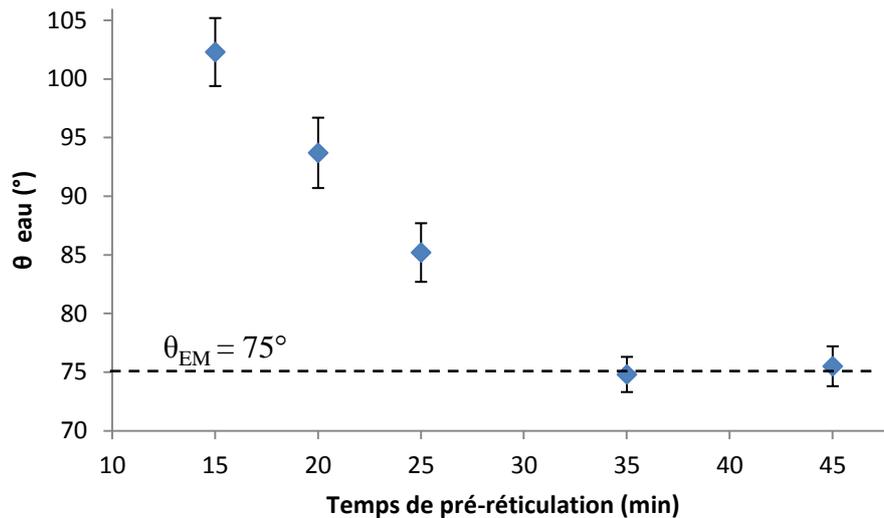


Figure A-4. Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de pré-réticulation avant fluoruration de la surface de la résine époxyde.

Les angles de contact de l'eau sont élevés lorsque le temps de pré-réticulation est faible ($\theta = 102^\circ$ pour un temps de pré-réticulation de 15 min). Ils chutent cependant très rapidement pour se stabiliser à une valeur de 75° pour un temps de pré-réticulation supérieur à 30 min, valeur correspondant à l'angle de contact de l'eau sur une résine EM non traitée. Cette évolution s'explique par le degré d'avancement de la réaction : plus celui-ci augmente, moins il y a de fonctions oxirane permettant le greffage des acides perfluorés. En effet, la décomposition du pic XPS O1s de la surface d'une résine traitée comme décrit après 15 min de pré-réticulation (Fig. A-5), montre que l'additif perfluoré est greffé à la résine par des liaisons esters (composantes $\underline{\text{O}}\text{-CO-R}$ et $\text{O-CO-}\underline{\text{R}}$).

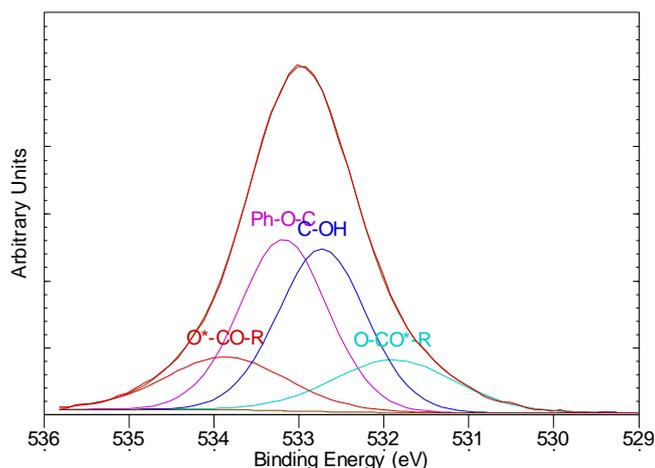


Figure A-5. Spectre XPS haute résolution O1s de la surface d'une résine EM pré-réticulée 15 min puis imprégnée par une solution de F17.

D'autre part, afin d'avoir une énergie interfaciale la plus basse possible, la surface s'enrichit en chaînes polymères dont l'énergie de surface est inférieure à celle des oligomères, diminuant d'autant le nombre de sites réactifs disponibles.

Partie 3. Modification de la résine époxyde par l'additif perfluoré après un traitement plasma

Le gaz utilisé pour produire le plasma est de l'azote (N_2) dans le but de produire des espèces NH ou NH_2 susceptibles d'interagir avec la fonction acide carboxylique de l'additif et également d'augmenter la mouillabilité de la surface vis-à-vis de la solution d'additif. Le traitement plasma est effectué après la pré-réticulation partielle de la résine juste avant d'enduire l'additif perfluoré.

Optimisation des paramètres par plasma N_2 pour une surface réticulée EM

Pour traiter efficacement la surface des résines partiellement réticulées, il est nécessaire d'optimiser l'activité de la phase plasma. Pour cela, trois paramètres contrôlant les caractéristiques d'une phase plasma sont considérés : à savoir le temps de traitement, la puissance de la décharge ainsi que le débit de gaz. Les essais sont réalisés sur une résine totalement réticulée car la mesure d'angles de contact sur une résine partiellement réticulée est faussée du fait de la réversibilité de la surface.

L'influence de chaque paramètre a été évaluée en conservant les deux autres paramètres fixes. A l'issue de chaque traitement, les angles de contact de l'eau et du diiodomethane sont mesurés immédiatement. Dans un premier temps, l'influence du temps de traitement est étudiée (Fig. A-6).

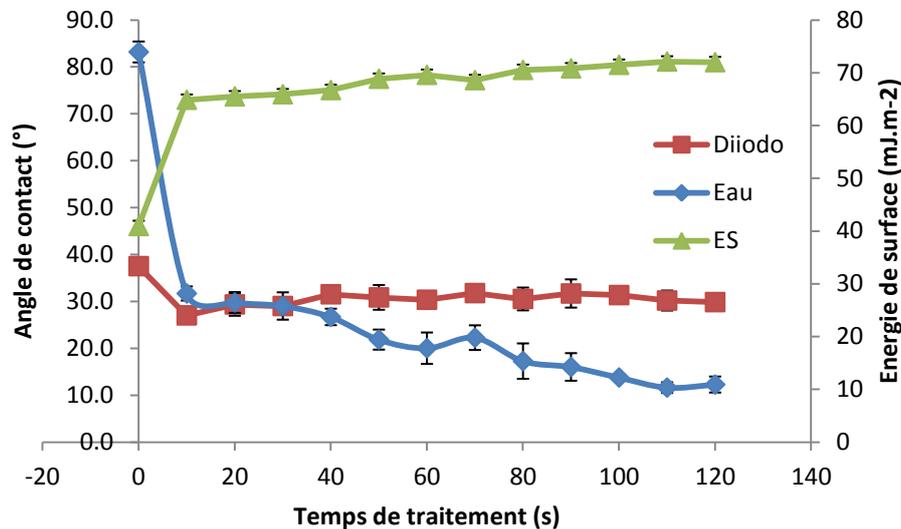


Figure A-6. Dépendance de la mouillabilité et de l'énergie de surface d'une résine EM réticulée en fonction du temps de traitement par plasma N₂

Le temps de traitement influe en particulier sur la mouillabilité de la surface vis-à-vis de l'eau. En effet, plus le temps de traitement augmente, plus l'angle de contact de l'eau à la surface de l'échantillon diminue pour se stabiliser à une valeur de 10° environ lorsque le temps de traitement excède 100s. La durée du traitement a peu d'influence sur la mouillabilité de la surface vis-à-vis du diiodomethane (faible diminution de 35 à 30°). Il en résulte une énergie de surface qui augmente considérablement dès les premières secondes de traitement (de 45 à 65 mJ.m⁻²). Par la suite celle-ci continue d'augmenter jusqu'à ce qu'elle atteigne un plateau pour un temps de traitement excédant 60 secondes.

L'influence de la puissance injectée sur les propriétés de surface du matériau (Fig. A-7) est identique à celle du temps, à savoir plus ce paramètre est fort, plus la mouillabilité à l'eau augmente pour atteindre un mouillage complète pour des puissances supérieures à 60 W. L'angle de du diiodomethane n'est que peu affecté par la puissance injectée avec une légère décroissance pour de très faibles puissances (inférieures ou égales à 10 W). En conséquence, l'énergie de surface d'EM ainsi traitée augmente rapidement (66 mJ.m⁻² à 10W) puis atteint un plateau pour les puissances excédant 60W (73 mJ.m⁻²). Ces résultats s'expliquent par le

fait qu'augmenter la puissance équivaut à un accroissement de la densité électronique de la phase plasma, du nombre de collisions en phase gazeuse et donc du nombre d'espèces plasmagènes pouvant réagir à la surface d'EM jusqu'à un effet de saturation.

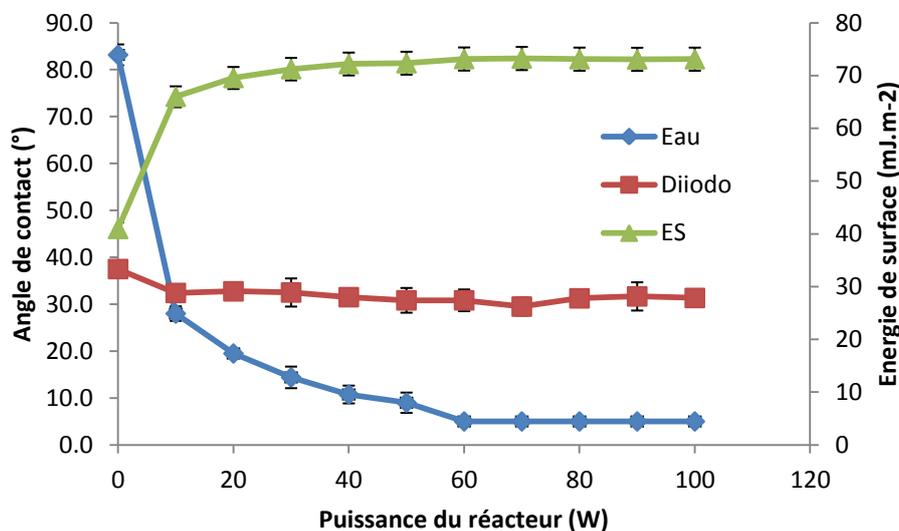


Figure A-7. Dépendance de la mouillabilité et de l'énergie de surface d'une résine EM réticulée en fonction de la puissance injectée lors du traitement plasma N₂.

L'influence du débit de gaz sur les propriétés de surface de la résine EM n'est pas comparable (Fig. A-8). La mouillabilité de la surface vis-à-vis de l'eau ($\theta_{\text{EAU}} < 10^\circ$) est importante lorsque le débit de gaz est inférieur à 15 sccm (centimètre cube standard par minute) mais au-delà de ce débit, les angles de contact augmentent traduisant un caractère hydrophobe moins conséquent. L'angle de contact d'une goutte de diiodomethane évolue peu en fonction du débit de gaz. Au final, l'énergie de surface augmente brusquement pour des débits inférieurs à 5 sccm (73 mJ.m^{-2} pour un débit de 3 sccm) puis décroît lentement à l'inverse du débit (15 mJ.m^{-2}). Cette variation est interprétée par le fait qu'un accroissement du nombre de molécules de gaz par min implique un accroissement du nombre d'espèces plasmagènes réactives étant donné que la densité électronique demeure inchangée.

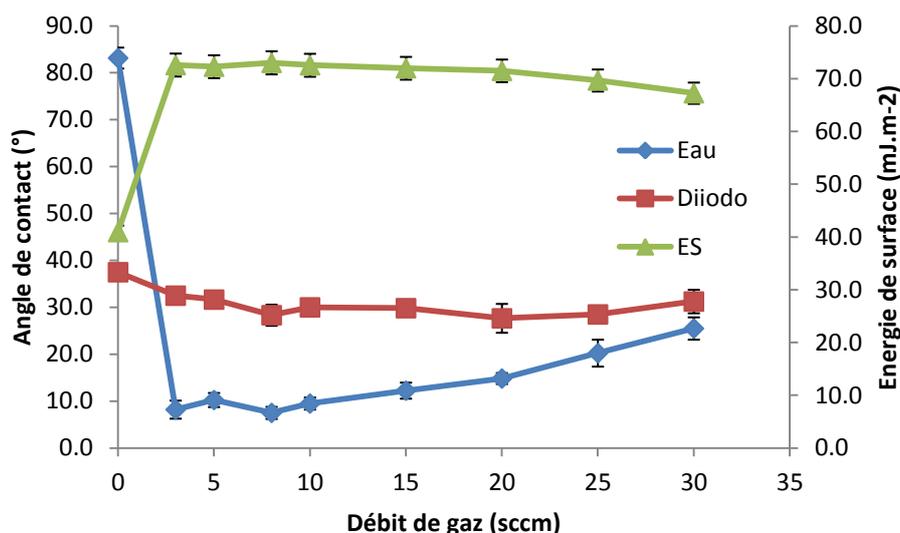


Figure A-8. Dépendance de la mouillabilité et de l'énergie de surface d'une résine EM réticulée en fonction du débit de gaz.

En conclusion, un temps de traitement long, une puissance élevée et un faible débit permettent pour ce réacteur d'augmenter au mieux l'énergie de surface d'une résine réticulée. Pour résumer, les conditions retenues pour la suite du travail sont données dans le tableau A-5.

Temps de traitement (s)	Débit du gaz (sccm)	Puissance du réacteur (W)	γ_s max (mJ.m ⁻²)
120	8	60	73,0

Tableau A-5. Paramètres optimaux retenus pour le traitement par plasma N₂ de la surface d'une résine époxyde EM réticulée.

Dépôt de l'additif perfluoré (F17) à la surface d'une résine époxyde partiellement réticulée et traitée par plasma N₂

Les conditions opératoires déterminées précédemment ont été utilisées pour traiter la résine partiellement réticulée avant d'y appliquer la solution d'acide perfluorée. La résine époxyde partiellement réticulée suivant la procédure décrite précédemment est donc soumise au plasma d'azote puis imprégnée quelques secondes (≈ 10 s) dans une solution de F17. A l'issue des traitements, la réticulation de la résine époxyde est reprise pendant 2h à 180°C. Les angles de contact de l'eau sur ces surfaces sont répertoriés dans le tableau A-6 et

comparés à ceux obtenus pour les échantillons non-traités par plasma. Pour les 3 premiers temps de pré-réticulation testés, la présence d'un traitement par plasma N₂ permet d'obtenir des angles de contact de l'eau dépassant les 100°. Pour rappel, dans le cas de résines non-traitées par plasma à l'issue de leur pré-réticulation, on observait une diminution de l'angle de contact de l'eau lorsque le temps de pré-réticulation augmentait.

Temps de pré-réticulation (min)	Sans traitement plasma (θ°)	Avec traitement plasma (θ°)
15	102,3 ± 2,9	103,8 ± 1,6
20	93,7 ± 1,7	104,9 ± 2,5
25	85,2 ± 2,3	104,7 ± 2,3
45	75,5 ± 1,9	79,4 ± 1,8

Tableau A-6. Comparaison des angles de contact de l'eau mesurés à la surface de résines réticulées modifiées par un additif perfluoré dans différentes conditions

Des angles de contact aussi élevés mettent en évidence une modification de la surface plus efficace lorsque celle-ci est traitée au préalable par un plasma N₂. En effet, en diminuant l'énergie de surface de la résine pré-réticulée, le traitement plasma N₂ favorise son mouillage par la solution de F17. Le contact entre la solution et la résine étant amélioré, la chance de greffage de l'additif est favorisée. De plus, le spectre XPS haute résolution N1s (Fig. A-9b) montre que de nombreuses espèces azotées composent l'extrême surface d'une résine EM modifiée par plasma N₂ contrairement au spectre du témoin qui ne comporte que des structures caractéristiques des groupements amines (Fig. A-9a ; détaillé dans le chapitre IV). Son spectre N1s présente deux composantes supplémentaires (N3 et N4, (Fig. A.9, tableau A-7)).

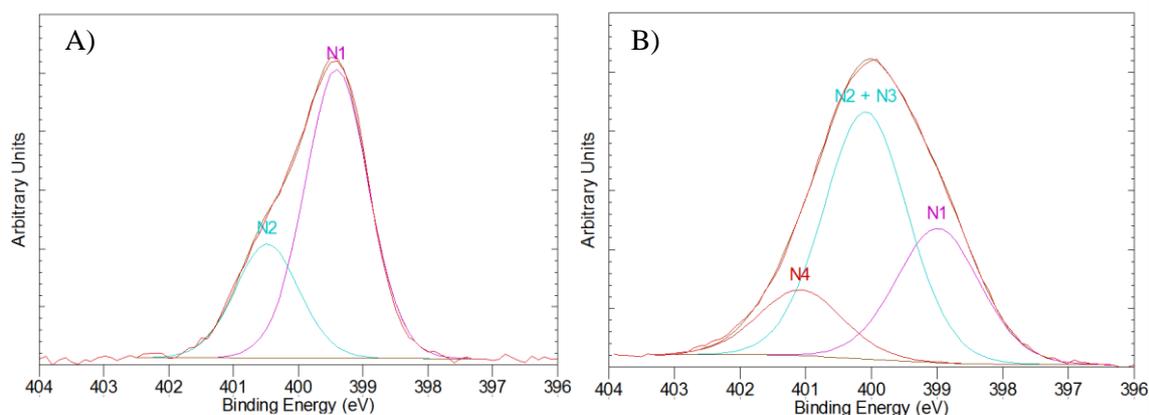


Figure A-9. Spectres XPS haute résolution N1s de (A) une résine époxyde réticulée et non traitée et (B) une résine époxyde réticulée et traitée par plasma N₂.

Sont identifiés N1 (C₂-N-φ) qui caractérise les groupements amines de la résine époxyde, N2 (C₂-N⁺=φ ou C₂-N⁻=φ), N3 qui caractérise la présence d'atomes d'azote chargés positivement (-N⁺(*)-) [3] et enfin, une dernière composante N4 pouvant être imputée à la présence d'ions ammonium (-N⁺H₃) [4, 5].

Composante	Energie de liaison (eV)	Attribution
N1	399,2	C ₂ - <u>N</u> -φ
N2	400,1	C ₂ - <u>N</u> ⁺ =φ ou C ₂ - <u>N</u> ⁻ =φ
N3	400,1	<u>-N⁺(*)</u> -
N4	401,1	-N ⁺ H ₃

Tableau A-7. Composantes du spectre XPS N1s de la surface d'une résine époxyde réticulée puis traitée par plasma N₂

Ces espèces réactives ont la possibilité d'interagir avec les fonctions acides du F17 pour former des complexes tels que ceux décrits dans le chapitre III. Ceux-ci favorisent ensuite le greffage de l'additif perfluoré à la surface de la résine époxyde lors de sa post-réticulation.

Le traitement plasma N₂ de résines époxydes pré-réticulées permet donc de générer des espèces favorisant le greffage de l'additif perfluoré directement en surface. Cet effet permet une enduction des surfaces plus tardive que dans le cas d'une résine non traitée par plasma. De ce fait, la pré-réticulation peut être prolongée de façon à réticuler suffisamment la résine pour que ses cotes soient préservées.

Références

- (1) Corpart, J.-M.;Girault, S.;Juhué, D. Structure and surface properties of liquid crystalline fluoroalkyl polyacrylates: Role of the spacer. *Langmuir*, 2001, *17*, 7237-7244
- (2) Kim, B. G.;Chung, J.-S.;Sohn, E.-H.;Kwak, S.-Y.;Lee, J.-C. Comb-Like Fluorinated Polystyrenes Having Different Side Chain Interconnecting Groups. *Macromolecules*, 2009, *42*, 3333-3339
- (3) Mérian, T.;Debarnot, D.;Poncin-Epaillard, F. Effect of Fluorine Substitution of Aniline Ring on Pulsed Plasma Polymer Growth and Structure. *Plasma Processes and Polymers*, 2011, *8*, 763-772
- (4) Amaral, I. F.;Granja, P. L.;A., B. M. Chemical modification of chitosan by phosphorylation: an XPS, FT-IR and SEM study. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 2005, *16*, 1575-1593
- (5) Miccio, L. A.;Fasce, D. P.;Schreiner, W. H.;Montemartini, P. E.;Oyanguren, P. A. Influence of fluorinated acids bonding on surface properties of crosslinked epoxy-based polymers. *European Polymer Journal*, 2010, *46*, 744-753