



Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel

Fayna Mammeri

► To cite this version:

Fayna Mammeri. Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT : . tel-00259329

HAL Id: tel-00259329

<https://theses.hal.science/tel-00259329>

Submitted on 27 Feb 2008

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

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

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole Doctorale : Physique et Chimie des Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par
M^{elle} Fayna MAMMERI

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'Université Paris VI

SUJET DE LA THESE

*Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films
minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel*

Soutenue le 15 décembre 2003

Devant le jury composé de :

M.	Jean-François GERARD	Directeur de Recherches, CNRS	Rapporteur
M.	Tanguy ROUXEL	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
M.	Dominique HOURDET	Professeur, Université Paris VI	Président
M.	Eric LEBOURHIS	Professeur, Université de Poitiers	
M.	Didier LEFEVRE	Ingénieur de Recherches, St-Gobain	
M.	Clément SANCHEZ	Directeur de Recherches, CNRS	Directeur de thèse
M ^{elle}	Laurence ROZES	Maître de Conférences, Université Paris VI	Membre invitée

*Si tu peux voir détruit l'ouvrage de ta vie
Et, sans dire un mot, te mettre à rebâtir
Ou perdre d'un seul coup le gain de cent parties
Sans un geste et sans un soupir,
Si tu peux être amant sans être fou d'amour,
Si tu peux être fort sans cesser d'être tendre
Et, te sentant haï, sans haïr à ton tour,
Pourtant lutter et te défendre ;*

*Si tu peux supporter d'entendre tes paroles
Travesties par des gueux pour exciter les sots
Et d'entendre mentir sur toi leurs bouches folles
Sans mentir toi-même d'un mot,
Si tu peux rester digne en étant populaire,
Si tu peux rester peuple en conseillant les rois
Et si tu peux aimer tous les amis en frères
Sans qu'aucun d'eux soit tout pour toi ;*

*Si tu sais méditer, observer et connaître,
Sans jamais devenir sceptique ou destructeur,
Rêver, mais sans laisser ton rêve être ton maître,
Penser, sans n'être qu'un penseur,
Si tu peux être dur sans jamais être en rage,
Si tu peux être brave sans jamais être imprudent,
Si tu peux être bon, si tu sais être sage,
Sans être moral, ni pédant ;*

*Si tu peux rencontrer triomphe après défaite
Et recevoir ces deux menteurs d'un même front,
Si tu peux conserver ton courage et ta tête
Quand tous les autres les perdront,
Alors, les rois, les dieux, la chance et la victoire
Seront à tout jamais tes esclaves soumis
Et, ce qui vaut bien mieux que les rois et la gloire,
Tu seras un Homme, mon fils.*

*Rudyard Kipling
(Traduction de Paul Eluard)*

Remerciements

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont apporté, de près ou de loin, leur contribution à ce travail. Tout d'abord, je remercie MM Jean-François Gérard et Tanguy Rouxel, d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je suis également reconnaissante envers MM Dominique Hourdet et Didier Lefèvre d'avoir fait partie de mon jury.

Initiée par Saint-Gobain Recherche, cette thèse est le fruit de la collaboration de deux principaux laboratoires : le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Paris) et le Laboratoire de Métallurgie Physique (Poitiers). Je tiens à remercier MM Clément Sanchez et Jean Mimault de m'y avoir accueillie afin de préparer cette thèse dans les meilleures conditions.

Mes plus vifs remerciements vont, bien sûr, au trio qui a supervisé ce travail : Laurence Rozes, Eric LeBourhis et Clément Sanchez. J'ai, grâce à leur ouverture scientifique (parfois sur des domaines assez éloignés de leurs préoccupations quotidiennes...), leur disponibilité, la confiance et l'attention qu'ils m'ont témoignées durant ces trois années, bénéficié de conditions de travail idéales à ma formation de jeune chercheur (chercheuse ???).

Les synthèses et les caractérisations structurales de l'ensemble des matériaux préparés ont été réalisées au LCMC. Les expériences de RMN ont notamment été effectuées grâce au concours de Marie-Noëlle Rager, Jocelyne Maquet, Christian Bonhomme et François Ribot dans une atmosphère constante de bonne humeur (avec Marie-Noëlle) et de tendresse (avec Jocelyne) ponctuée de comique de répétition (n'est-ce pas Christian et François !).

Les expériences de nanoindentation ont été conduites au LMP ; la patience angélique saupoudrée de beaucoup de pédagogie d'Eric LeBourhis m'a permis d'effectuer mes premiers pas sans accident dans un pays qui n'est pas sans rappeler celui des grands Pharaons égyptiens... Je souhaite également remercier Christophe Tromas et Jacques Woirgard pour leur aide et leurs conseils dans des moments d'hésitation et de doute.

La collaboration avec le service Produits Composites et Revêtements de Surface de Saint-Gobain Recherche, dans le cadre d'une convention CIFRE, fut également très fructueuse : j'ai ainsi pu travailler étroitement avec des techniciens et des ingénieurs du centre de recherche. Je remercie à ce titre Laurent Delattre, Didier Lefèvre et Arnaud Huignard de l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et de leur attention quant à son bon déroulement.

Je souhaite également remercier Nathalie Codazzi et Dominique Lyet pour l'aide qu'ils m'ont apportée au laboratoire sol-gel, David Le Bellac pour les mesures de contraintes résiduelles, Géraldine Duisit pour les expériences de scratch-test ainsi qu'Etienne Barthel pour les mesures de nanoindentation complémentaires accompagnées de nombreux conseils prodigués durant ces trois années. Laure Castel a ma reconnaissance éternelle pour la totalité des échantillons observés par MEB ; enfin, que Marie-France trouve ici toute ma reconnaissance pour tous ses petits gestes si attentifs et qui ont réduit à l'essentiel le nombre de mes déplacements !

Je voudrais également citer quatre enseignants de ce laboratoire qui ont, par leur pédagogie et à travers leurs enseignements (à l'IST), accru mon intérêt pour la Chimie du Solide et les matériaux

Remerciements

céramiques et verres et, par la force des choses, guidé mes pas vers le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée pour y effectuer mon stage de DEA ; dans l'ordre d'arrivée dans ma vie de petite étudiante d'IST : Jean-Pierre Jolivet, Christian Bonhomme, Jacques Livage et Sylvie Barboux.

Je tiens également à exprimer à Florence Babonneau toute ma gratitude pour sa rigueur scientifique et la qualité de son encadrement en DEA ; tout ce qu'ai j'ai appris au cours de mon stage de DEA (malgré sa courte durée) m'a été plus qu'utile pour aborder la thèse avec sérénité.

Un grand MERCI à tous mes collègues du bureau des thésards (Magali, Olivier, Florence, Aurélie, Clémentine et Nickil) dont la patience, les « petits » gestes attentionnés, la programmation musicale et les fous rires partagés dans une bonne humeur permanente m'ont permis de vivre plus qu'agréablement cette fin de thèse ! Assurément, vous me manquerez...

Mais je n'oublie pas tous les membres des trois laboratoires (étudiants, post-docs, enseignants, chercheurs et personnel technique) qui, du DEA (pour le LCMC) à la fin de thèse, m'ont toujours témoigné beaucoup de sympathie et de gentillesse et ont ainsi contribué au bon déroulement de cette thèse !

Enfin, Tendres Pensées pour Valérie, Anne, Audrey, Delphine et Benoît, Lydie et Vincent, Magali et Patrice, Aurélie, Olivier, David E, David O et Nuria, Florence, Roberta, Galo et Astrid et Daphnée, Pascale, Ellen, Frédéric, Bérangère et David et Tim, Sophie et Julien et Eleo, Lionel et Julie sans oublier Delphine, Christian et Laure ainsi que Laurence, Gilles, Marine et Manon !

En souvenir de tous ces moments partagés tant au Laboratoire qu'en diverses autres occasions...

Amis... Merci !

Post-Scriptum

Bonne continuation à tous les prochains Docteurs : Magali, Florence, Sophie, Valérie, Aurélie, Olivier, Damien, Frédéric, Micaela, Niki et Clémentine !

Et comme trois laboratoires, ça fait décidément beaucoup de monde...
Si tu penses que je t'ai oublié(e), ne sois pas fâché(e), je te remercie quand même !!!

Sommaire général

Introduction Générale	1
Chapitre I : Rappels Bibliographiques	5
I. Propriétés mécaniques de matériaux hybrides organiques-inorganiques	6
I.1. Caractérisation du comportement mécanique d'un matériau hybride polymère-oxyde	6
I.1.a) Caractérisation mécanique aux faibles amplitudes de déformation	6
I.1.b) Caractérisation mécanique aux fortes amplitudes de déformation	9
I.1.c) Conclusion	11
I.2. Littérature traitant des propriétés mécaniques de matériaux hybrides PMMA-SiO ₂ préparés par voie sol-gel	12
I.3. Conclusion	17
II. Intérêt des sondes locales pour l'étude des films minces hybrides	18
II.1. Caractérisation de films minces préparés par voie sol-gel	18
II.1.a) Adhésion d'un film mince préparé par voie sol-gel	18
II.1.b) Résistance à l'abrasion et à la rayure	19
II.1.c) Mesure du module élastique et de la dureté d'un film mince	19
II.2. Caractérisation de films minces par nanoindentation	20
II.2.a) Caractérisation de matériaux inorganiques ou polymères	20
II.2.b) Caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques	23
II.3. Conclusion	26
Références bibliographiques	26
Chapitre II : Système de référence – les matériaux PMMA-TEOS	29
I. Préparation de matériaux hybrides PMMA-Gel de silice	29
I.1. Littérature traitant de matériaux hybrides PMMA-SiO ₂ « sol-gel »	29
I.1.a) Imprégnation d'une préforme silicée par un polymère	29
I.1.b) Formation simultanée des composantes organique et inorganique	30
I.1.c) Condensation inorganique au sein d'une matrice polymère	30
I.1.d) Fonctionnalisation du polymère par des fonctions inorganiques	32
I.2. Mode opératoire adopté pour la préparation de films minces hybrides PMMA-SiO ₂	34
II. Caractérisations structurales	36
II.1. Caractérisation du polymère fonctionnalisé	36
II.1.a) Mise en évidence de la réaction de polymérisation	36
II.1.b) Présence et conservation des groupements triéthoxysilane	39
II.1.c) Autres caractérisations	40
II.2. Caractérisation des matériaux hybrides	40

II.2.a) Nature de l'interface	40
II.2.b) Propriétés thermiques	44
II.2.c) Répartition des phases	47
III. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation	48
III.1. Mise au point d'une procédure de test	48
III.1.a) Principe général	48
III.1.b) Instrumentation	52
III.1.c) Mise au point d'une procédure de test	53
III.1.d) Correction de Tang et Ngan : séquence palier/décharge rapide	56
III.2. Résultats obtenus sur des hybrides de classe II	59
III.2.a) Effet de la composition des matériaux	59
III.2.b) Effet du substrat	62
III.2.c) Détermination des caractéristiques mécaniques des films minces hybrides	63
III.3. Modèle VEP	69
III.3.a) Présentation du modèle	70
III.3.b) Application du modèle aux matériaux hybrides	71
III.4. Caractérisation de l'adhésion par microscopie optique	74
III.4.a) Comparaison entre un oxyde et un polymère	75
III.4.b) Matériaux hybrides PMMA-SiO ₂	76
III.5. Abrasion Taber	78
III.5.a) Principe du test	78
III.5.b) Résultats	79
III.6. Conclusions	81
Références bibliographiques	81
Chapitre III : Relation structure-propriétés mécaniques de nanocomposites PMMA-SiO₂	84

I. Modification de l'interface	84
I.1. Matériaux hybrides « PMMA-TEOS » de classe I	84
I.1.a) Caractérisation structurale des matériaux hybrides	85
I.1.b) Etude des propriétés mécaniques	89
I.2. Matériaux hybrides PMMA-SiO ₂ obtenus à partir de nanoparticules de silice préformées	92
I.2.a) Présentation des nanoparticules de silice utilisées	93
I.2.b) Matériaux hybrides préparés	93
I.2.c) Etude des propriétés mécaniques	97
I.3. Résumé des résultats et discussion sur le rôle de l'interface	103
II. Utilisation de clusters de silicium (POSS)	108
II.1. Présentation des POSS utilisés	108
II.2. Préparation des copolymères PMMA-POSS	110
II.2.a) Caractérisation des clusters	110
II.2.b) Préparation et caractérisation structurale des copolymères PMMA-POSS	110
II.2.c) Préparation des films minces PMMA-POSS	114
II.3. Etude des propriétés mécaniques	115

II.3.a) Mesure du module d'indentation et de la dureté des films minces PMMA–POSS	115
II.3.b) Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique	117
II.4. Conclusion	119
III. Utilisation d'un polymère caoutchoutique	120
III.1. Matériaux étudiés	120
III.1.a) Synthèse des polymères	120
III.1.b) Préparation et caractérisation de matériaux hybrides	121
III.2. Etude des propriétés mécaniques	122
III.2.a) Mesure du module d'indentation et de la dureté des films minces	122
III.2.b) Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique	123
III.3. Conclusion	124
Références bibliographiques	125
Conclusion Générale	127

Liste des principales abréviations employées

AIBN	azoisobutyronitrile
ATG	analyse thermogravimétrique
DMA	analyse mécanique dynamique
DSC	analyse enthalpique différentielle
GPTMS	glycidoxypropyltriméthoxysilane
HEMA	2-hydroxyéthylméthacrylate
MEB(-FG)	microscopie électronique à balayage (à effet de champ)
MET	microscopie électronique en transmission
MMA	méthacrylate de méthyle
MPTES	méthacryloxypropyltriéthoxysilane
MPTMS	méthacryloxypropyltriméthoxysilane
PAE	poly(acrylate d'éthyle)
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
POSS	cluster de silicium
PVAc	poly(acétate de vinyle)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SAXS	diffusion des rayons X aux petits angles
SEC (GPC)	chromatographie d'exclusion stérique
TEOS	tétraéthoxysilane
T_g	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
TMOS	tétraméthoxysilane

Liste des abréviations

Introduction générale

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres ou des céramiques à partir de précurseurs moléculaires dans des conditions dites de chimie douce dans la mesure où il ne nécessite pas de températures élevées ($T_{\text{amb}} < T < 100^{\circ}\text{C}$) ; cette gamme de températures favorise la compatibilité des composantes organiques avec des composantes inorganiques en présence d'un solvant organique et permet de synthétiser ainsi des matériaux hybrides organominéraux. En plus des nombreuses revues régulièrement publiées [1],[2],[3], la communauté scientifique consacre, depuis les années 1970, deux conférences biennales aux matériaux préparés par voie sol-gel : « Better Ceramics Through Chemistry » organisée par la « Material Research Society » (MRS) [4] ainsi que le « Workshop on Glasses and Ceramics from Gels » [5].

Cependant, peu de matériaux hybrides ont actuellement débouché sur des applications industrielles. L'obstacle majeur semble être d'ordre technologique : des procédés de dépôt rapides et efficaces font encore défaut (pour des pièces de grandes dimensions) et les problèmes de séchage et de traitement thermique se sont montrés rédhibitoires pour l'obtention de pièces massives. Ces procédés sont, de plus, difficiles à adapter industriellement dans la mesure où ils nécessitent un contrôle précis des conditions atmosphériques (et plus particulièrement de la température et du taux d'humidité).

En revanche, le domaine des revêtements a rapidement trouvé des applications industrielles ; les faibles dimensions des pièces à traiter permettent de mettre en œuvre des techniques de dépôt tels que le spin ou le dip-coating. Alors que l'élaboration de couches minces purement minérales par voie sol-gel pose des problèmes au séchage (des fissures dues aux contraintes internes générées dans le film peuvent apparaître [6]), l'introduction d'une composante organique permet d'obtenir des couches plus flexibles d'une part et d'épaisseurs variables et aisément modulables par le contrôle de la rhéologie des sols d'autre part.

Les matériaux hybrides organominéraux représentent une solution économique et adaptée à la protection des verres ou à leur fonctionnalisation car ils permettent d'éviter de modifier la composition du verre ; pour cela, ils doivent en outre présenter une bonne adhésion ainsi que des propriétés mécaniques satisfaisantes. Par exemple, Essilor utilise depuis maintenant une quinzaine d'années des vernis ophtalmiques à base de précurseurs sol-gel [7],[8]. Dans le domaine des verres minéraux, Danone [9] et Saint-Gobain [10] s'impliquent fortement pour voir déboucher des revêtements hybrides protecteurs du verre ou fonctionnels : des produits tels que le revêtement organique hydrophobe *Aquacontrol*® développé par Saint-Gobain Recherche en sont l'illustration.

Notre étude répond à une demande de Saint-Gobain Recherche et s'inscrit dans le domaine général de la recherche des revêtements fonctionnels. Elle traite de la relation entre la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques de films minces hybrides sur verre à l'aide de la technique de nanoindentation.

Le principal atout du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est sa transparence optique dans le visible ; elle est en effet définie par une transmission de l'ordre de 90 à 92% selon l'épaisseur de l'échantillon. Le vitrage reste l'une des premières applications du PMMA en feuilles. De manière générale, les systèmes acrylates et méthacrylates présentent de nombreux avantages : de nombreuses charges inorganiques fonctionnalisées sont commercialisées et leur compatibilité avec les monomères organiques facilite l'obtention de systèmes bien dispersés [11]. De plus, les polymères (méth)acrylates sont fréquemment impliqués dans la composition de vernis durs. Leur procédé d'obtention est versatile et peut être initié aussi bien par voie thermique que par voie photochimique. Enfin nous disposons d'un choix important de monomères ou polymères préformés commerciaux ; le contrôle de la polymérisation organique paraît également plus aisé que dans le cas d'autres polymères comme par exemple les résines époxy.

La silice demeure une charge inorganique fréquemment utilisée industriellement pour obtenir un renforcement efficace de matrices polymères. Elle constitue la composante majoritaire d'un verre classique (de type sodocalcique) et présente également, à l'état amorphe, une excellente transparence optique. Les groupements silanols de surface Si-OH permettent des interactions privilégiées avec les groupements carbonyles C=O des polymères de type poly((méth)acrylates).

C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier des systèmes de composition SiO_2 -polymère de type acrylate ou méthacrylate.

Dans le *chapitre I*, nous présenterons une étude bibliographique concernant la caractérisation mécanique des matériaux hybrides organominéraux. Nous illustrerons les différentes techniques utilisées par des exemples choisis dans la littérature traitant des matériaux PMMA- SiO_2 . La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à la caractérisation de films minces hybrides organiques-inorganiques. Nous illustrerons alors l'intérêt des sondes de caractérisation mécanique locales comme la nanoindentation ; un bilan des principaux résultats obtenus par nanoindentation sur des films minces hybrides sera alors dressé.

Le travail de thèse est présenté en deux chapitres.

Dans un premier temps, nous avons voulu montrer que la nanoindentation instrumentée est une technique appropriée à la caractérisation de couches minces hybrides organiques-inorganiques de type PMMA-silice élaborés par voie sol-gel à partir d'un PMMA

préformé et de précurseurs issus de l'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) ; ce système de matériaux représentera pour nous un système de référence. Le *chapitre II* décrit par conséquent la procédure de test que nous avons choisi d'utiliser et montre l'**adéquation de ces procédures pour des matériaux aussi bien minéraux que polymères** ; elle a pour but l'atténuation de certains **effets viscoélastiques** induits par la présence du polymère (même vitreux) et la détermination précise du module d'indentation ainsi que de la dureté. Nous montrerons que le fluage observé sur ces matériaux peut être corrigé par des procédures adaptées. L'analyse des publications nous laissait prévoir l'observation d'un **effet du substrat** non négligeable ; nous montrerons qu'il est néanmoins possible d'extraire les propriétés mécaniques du film en s'affranchissant de la réponse du substrat. Nous avons alors étudié l'influence de la composition organique-inorganique sur l'évolution des propriétés mécaniques des films minces hybrides. Nous présenterons également des résultats d'observation d'empreintes résiduelles d'indentation sous fortes charges par microscopie optique, qui permettent de mieux comprendre le comportement des films minces hybrides soumis à des tests industriels (abrasion Taber par exemple).

Le *chapitre III* traitera de l'**importance de la morphologie des matériaux hybrides organiques-inorganiques sur la réponse mécanique**, qui est directement reliée à la nature de l'interface hybride (entre les composantes organique et inorganique). Les nanocomposites étudiés dans ce chapitre seront majoritairement inspirés des matériaux de référence cités dans le chapitre II (matériaux hybrides PMMA-SiO₂ élaborés par voie sol-gel). Nous avons étudié le **rôle de l'interface hybride** sur les propriétés mécaniques du matériau en modifiant tour à tour la nature puis l'étendue de l'interface ; dans ce but, nous avons joué respectivement sur la force des interactions (selon l'établissement ou non de liaisons covalentes entre les composantes organique et inorganique) puis sur la taille de la composante inorganique (silice issue de l'hydrolyse-condensation de précurseurs moléculaires, clusters de silicium ou nanoparticules de silice).

Références Bibliographiques

- [1] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* 18 (1994) 1007.
- [2] C. Sanchez, G. J. d. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3061.
- [3] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, in C. Sanchez, P. Gomez-Romero (Eds.): *Hybrid functional materials* 2003.
- [4] Actes de congrès de "Better Ceramics Through Chemistry" (MRS) dans *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32 (1984) à 726 (2002).
- [5] Actes de congrès du "Workshop on Glasses and Ceramics from Gels" dans *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) à 147 (1992) puis dans *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2 (1994) à 23 (2003).
- [6] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science - The physics and chemistry of sol-gel processing*, San Diego 1990.
- [7] P. Etienne, R. Sempere, J. Denape, *Verre* 4 (1998) 2.
- [8] J.-P. Cano, in Masson (Ed.): *Matériaux hybrides - Arago 17*, Observatoire des Techniques Avancées, Paris 1996, p. 173.
- [9] P. Hajji, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon 1999.
- [10] L. Delattre, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 1996.
- [11] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1445.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

I. Propriétés mécaniques de matériaux hybrides organiques-inorganiques	6
I.1. Caractérisation du comportement mécanique d'un matériau hybride polymère-oxyde	6
I.1.a) Caractérisation mécanique aux faibles amplitudes de déformation	6
<i>i) La phase organique est majoritaire au sein du nanocomposite</i>	6
<i>ii) La phase inorganique est majoritaire au sein du nanocomposite</i>	8
I.1.b) Caractérisation mécanique aux fortes amplitudes de déformation	9
<i>i) La phase organique est majoritaire au sein du nanocomposite</i>	9
<i>ii) La phase inorganique est majoritaire au sein du nanocomposite</i>	10
I.1.c) Conclusion	11
I.2. Littérature traitant des propriétés mécaniques de matériaux hybrides PMMA-SiO ₂ préparés par voie sol-gel	12
I.3. Conclusion	17

II. Intérêt des sondes locales pour l'étude des films minces hybrides	18
--	-----------

II.1. Caractérisation de films minces préparés par voie sol-gel	18
II.1.a) Adhésion d'un film mince préparé par voie sol-gel	18
II.1.b) Résistance à l'abrasion et à la rayure	19
II.1.c) Mesure du module élastique et de la dureté d'un film mince	19
II.2. Caractérisation de films minces par nanoindentation	20
II.2.a) Caractérisation de matériaux inorganiques ou polymères	20
i) <i>Films minces de silice sol-gel</i>	20
ii) <i>Etude de vernis thermodurcissables</i>	21
iii) <i>Sensibilité de la nanoindentation à la morphologie d'un polymère</i>	22
iv) <i>Conclusion</i>	23
II.2.b) Caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques	23
i) <i>Silice sol-gel modifiée par des groupements hydrophobes –CH₃</i>	23
ii) <i>Matériaux hybrides époxy-silice</i>	23
iii) <i>Matériaux hybrides acrylate-silice</i>	23
II.3. Conclusion	26

Références bibliographiques	26
------------------------------------	-----------

Un **matériau hybride**, organominéral ou biominéral, est un système dans lequel **l'une au moins des composantes est de taille nanométrique** ; ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères. Ces matériaux sont donc des composites à l'échelle moléculaire (nanocomposites). Si la composition de ces matériaux est un critère usuel de classification des matériaux hybrides, la nature de l'interface organique-inorganique et par conséquent la nature des interactions entre les deux composantes sont également des marques de distinction essentielles de ces nanocomposites. Sanchez et coll. [1] proposent à ce titre **deux classes** de matériaux hybrides organominéraux (Figure I-1) :

- Au sein des matériaux de classe I, la composante organique est piégée dans un réseau minéral ; les interactions entre les deux réseaux sont faibles, de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatique.
- Au sein des matériaux de classe II, les composantes organique et minérale sont liées chimiquement par une liaison forte de type covalente ou iono-covalente.

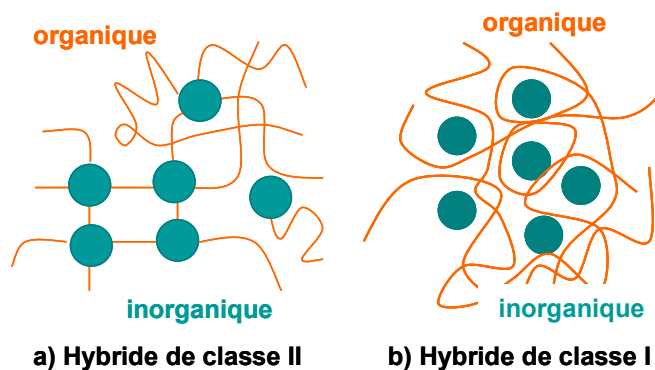


Figure I-1 : Représentation schématisée des deux classes de matériaux hybrides

La présence de composantes organiques au sein d'un réseau minéral permet d'accéder à une **nouvelle classe de matériaux** et de **modifier notamment les propriétés mécaniques**. Chaque composante joue un rôle défini au sein de ce type de matériau : la composante organique apporte une propriété particulière : hydrophobe, optique... tandis que la composante inorganique contribue à la **tenue thermomécanique** du matériau et permet de moduler l'indice de réfraction. Du fait de la grande variété de techniques et de possibilités de synthèse, de l'aisance à moduler les formulations entre les composantes organiques et minérales, les matériaux hybrides organominéraux conduisent à de nombreux matériaux multifonctionnels et sont, par conséquent, de très bons candidats pour des applications industrielles.

Ce chapitre est destiné à dresser un état de l'art en ce qui concerne l'étude des propriétés mécaniques de matériaux hybrides polymère-silice, et plus principalement ceux formés à partir de poly((méth)acrylates). Nous avons ensuite recensé les différents travaux traitant de l'étude de matériaux hybrides par nanoindentation.

I. Propriétés mécaniques de matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organique-inorganique couvrent un éventail de matériaux allant des céramiques (oxydes) aux polymères suivant la composition organique/inorganique ; ils peuvent, par conséquent, présenter des propriétés mécaniques très différentes qui nécessiteront des techniques de caractérisation adaptées à chaque famille de matériaux. Dans tous les cas, les propriétés seront intimement liées à la morphologie du matériau considéré. Etant donnée l'aisance à moduler la composition initiale, une évolution continue des propriétés mécaniques est attendue malgré des modes de déformation et de rupture très différents pour un verre et pour un polymère.

I.1) Caractérisation du comportement mécanique d'un matériau hybride polymère-oxyde

Nous avons distingué la caractérisation du comportement (visco)élastique d'un matériau (faibles amplitudes de déformation) de celle du comportement élastoplastique et à rupture (fortes déformations) dans la mesure où elles requièrent l'utilisation de techniques différentes.

I.1.a) Caractérisation mécanique aux faibles amplitudes de déformation

La principale technique de caractérisation des propriétés mécaniques aux **faibles déformations** pour un matériau hybride massif reste **l'analyse mécanique dynamique** (DMA¹) par sollicitations mécaniques de faible amplitude ; il est ainsi possible de caractériser le comportement élastique du matériau (conservation de l'énergie mécanique appliquée) à travers le module de conservation E' (ou de cisaillement G') et l'amortissement $\tan\delta$ (ce facteur de perte correspond à la dissipation d'énergie lors de la sollicitation). La variation du pic de $\tan\delta$ permet de mettre en évidence les mécanismes moléculaires dissipatifs et plus particulièrement ceux qui interviennent au cours de la transition vitreuse.

i) La phase organique est majoritaire au sein du nanocomposite

Il est alors d'usage de comparer **le comportement mécanique du matériau hybride avec celui du polymère seul**, en général dans le domaine caoutchoutique. Dans le cas où des interactions sont développées entre les deux composantes, le matériau hybride présente un plateau caoutchoutique représentatif du réseau formé. Puis la position et l'amplitude du pic

¹ Les dénominations suivantes, relevées dans la littérature, font référence à la même technique de caractérisation et peuvent être employées indifféremment :

- **DMA** : Analyse Mécanique Dynamique
- **DMTA** : Analyse ThermoMécanique Dynamique
- **DMS** : Spectrométrie Dynamique Mécanique

correspondant à la transition vitreuse permettent de caractériser la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires, selon la nature de l'interface hybride (matériaux hybrides de classe I ou de classe II). Le pic d'amortissement associé à la relaxation principale du polymère (transition vitreuse) permet d'obtenir des informations sur les interactions entre les phases organiques et inorganiques dans la mesure où ce pic est relié à la distribution des temps de relaxation des chaînes de polymère au sein du matériau hybride [2] (Figure I-2).

La **connaissance de la morphologie** des matériaux hybrides est indispensable à la bonne compréhension de leur comportement viscoélastique. De manière générale, les propriétés mécaniques des polymères renforcés à l'échelle nanométrique sont déterminées par la relation complexe entre le type de charge et sa taille, l'interface hybride et la nature des interactions entre la composante inorganique et les chaînes de polymère. Dans le cas de l'établissement d'interactions fortes entre les composantes organique et inorganique, le module de conservation (E') présente un plateau dans le domaine caoutchoutique qui est représentatif de la création d'un réseau tridimensionnel au sein duquel les particules inorganiques jouent le rôle de nœuds de réticulation [3]. La valeur du module de conservation sur le plateau caoutchoutique est reliée au nombre de chaînes élastiquement actives, à la morphologie et à la fonctionnalité de la composante inorganique. La poursuite de la condensation des molécules d'alcoxyde hydrolysées est également caractérisée par une augmentation du module de conservation au-delà de la température de transition vitreuse.

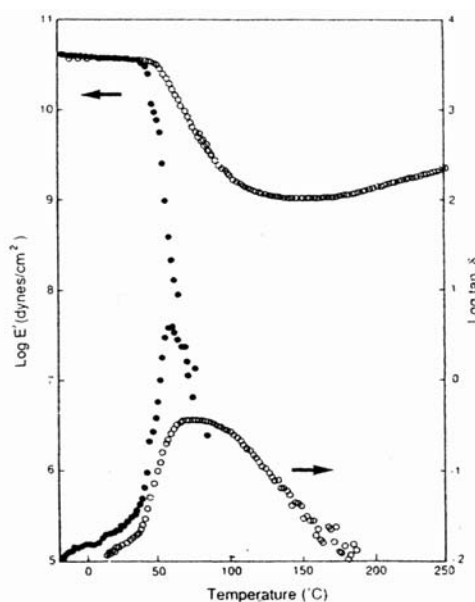


Figure I-2 : Essais de DMA réalisés à une fréquence de 11 Hz sur les matériaux suivants : ● poly(acétate de vinyle), ○ matériau hybride poly(acétate de vinyle)-alcoxyde de silicium (PVAc/TEOS = 50/50, préparé en milieu acide). Apparition d'un plateau dans le domaine caoutchoutique et élargissement du pic d'amortissement dans le cas du matériau hybride dus à l'établissement de liaisons hydrogène $\text{Si-OH} \cdots \text{O}=\text{C}$ – d'après Landry et coll. [4]

La nature du polymère a un effet très important sur le comportement viscoélastique des matériaux hybrides organiques-inorganiques. La morphologie du matériau dépend du degré de miscibilité des deux composantes. Wilkes et coll. [5] ont étudié des matériaux hybrides formés de poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO) fonctionnalisé par l'isocyanato-3-propyltriéthoxysilane (IPS) au sein duquel est générée in situ de la silice par hydrolyse-condensation de TEOS ; le matériau résultant de cette synthèse peut être décrit comme une matrice de polymère contenant des nodules de silice localisés aux extrémités des macromolécules. Wilkes et coll. ont alors montré l'existence d'une zone mixte organominérale à partir de l'analyse du pic de relaxation associé à la transition vitreuse et de l'apparition d'un second pic de relaxation plus faible en intensité à une température supérieure à la température de transition vitreuse du PTMO (Figure I-3). Ces zones mixtes résultent d'une bonne miscibilité des segments formés par réaction des groupements réactifs du polymère avec les espèces inorganiques et sont constituées de chaînes de silicates issues de l'hydrolyse-condensation du TEOS connectées à des chaînes de PTMO.

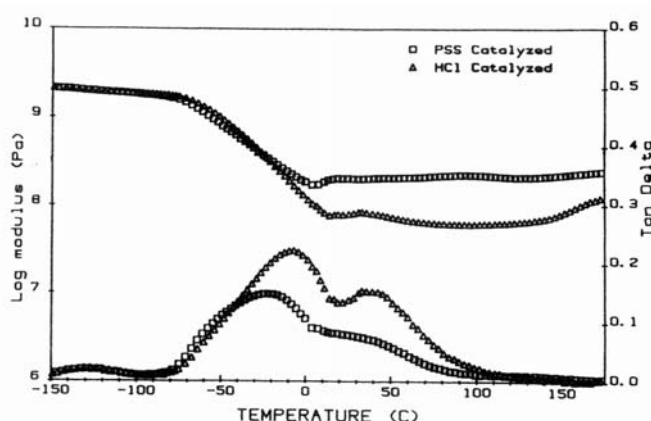


Figure I-3 : Module de conservation et pic d'amortissement mesurés à une fréquence de 11 Hz pour des matériaux hybrides PTMO-TEOS (comparaison de deux types de catalyseur) – d'après Wilkes et coll. [5]

D'autres paramètres tels que le type et la quantité de catalyseur, la masse molaire du polymère ainsi que la teneur en alcoxyde peuvent influencer la morphologie finale [6].

ii) La phase inorganique est majoritaire au sein du nanocomposite

Dans ce cas, **les relaxations observées sont également celles de la phase polymère ainsi que leurs interactions avec la phase inorganique** ; les relaxations dues à la phase inorganique interviennent à plus haute température et ne peuvent par conséquent pas être étudiées sans dégrader les espèces organiques. Les matériaux riches en composante inorganique présentent des propriétés mécaniques dynamiques supérieures à celles des hybrides majoritairement constitués d'une phase polymère (module de cisaillement G' plus élevé de quelques GPa au voisinage de T_g). Les propriétés mécaniques élevées de ces

matériaux résultent du fait que la phase continue est un oxyde et que de fortes interactions existent entre ce réseau et la phase organique.

I.1.b) Caractérisation mécanique aux fortes amplitudes de déformation

i) La phase organique est majoritaire au sein du nanocomposite

Le module d'élasticité E d'un matériau hybride majoritairement composé de polymère est gouverné par les propriétés du polymère ; il est fréquemment déterminé par des essais uniaxiaux, de traction par exemple. A l'état vitreux ($T < T_g$), il dépend peu de la fraction massique d'oxyde introduit au sein du nanocomposite ; pour des teneurs massiques d'oxyde inférieures à 20%, on n'observe qu'une très légère augmentation de E . En revanche, la présence de particules inorganiques a une grande influence sur le module dans le domaine caoutchoutique ($T > T_g$). Pour de faibles teneurs en composante inorganique (inférieures à 15%), le comportement du matériau hybride est généralement celui du polymère seul avec une aptitude à la déformation plus importante. Lorsqu'on augmente la teneur en composante inorganique, le comportement devient de type fragile et si le polymère présente un seuil d'écoulement plastique, la contrainte au seuil d'écoulement croît avec la fraction de composante inorganique avant de décroître au-delà de 10% [7].

De même qu'aux faibles déformations, les propriétés mécaniques à rupture des matériaux hybrides ainsi que la modification de leurs comportements mécaniques doivent être reliées à la morphologie de la phase inorganique (composition et taille des particules) ; en conséquence, le comportement mécanique dépend du type d'alcoxyde associé à un même polymère (pour une même composition organique/inorganique). Mark et coll. [8] ont ainsi renforcé des poly(diméthylsiloxane) (PDMS) par des précurseurs inorganiques issus de l'hydrolyse-condensation de divers alcoxydes métalliques (Ti, Al, Zr). Les courbes contrainte-déformation montrent des interactions différentes entre les groupements présents sur la surface des particules et la matrice PDMS. C'est pourquoi il devient désormais fréquent de combiner plusieurs types d'alcoxydes dans le but d'obtenir des effets de renforcement spécifiques.

L'établissement de liaisons covalentes entre les deux composantes (*matériaux hybrides de classe II*) permet d'obtenir des matériaux présentant des propriétés spécifiques ou améliorées (Figure I-4) : il est ainsi possible de renforcer des élastomères par des particules d'oxyde synthétisées in situ (par voie sol-gel à partir d'un alcoxyde) qui assureront la fonction de nœuds de réticulation.

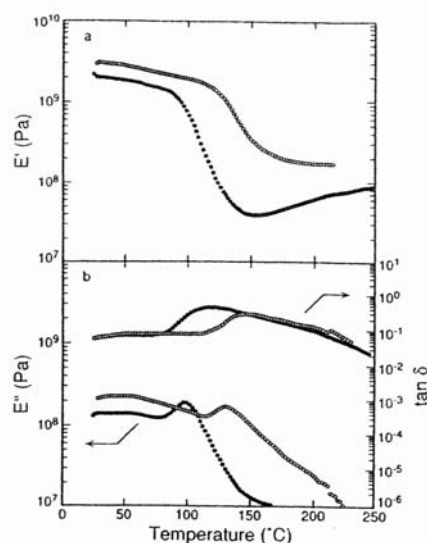


Figure I-4 : Influence de la nature des interactions développées entre les composantes organique et inorganique. Essais de DMA réalisés sur des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ de composition (molaire) PMMA/TEOS = 67/33 : ● PMMA ○ PMMA greffé de fonctions Si(OMe). L'introduction de liaisons covalentes augmente les propriétés mécaniques du nanocomposite – d'après Coltrain et coll. [9]

ii) La phase inorganique est majoritaire au sein du nanocomposite

Les propriétés mécaniques d'un matériau hybride majoritairement composé d'une phase organique sont essentiellement associées à celles de la phase organique tandis que **ceux riches en composante inorganique ont des comportements mécaniques modulables** (comportement plastique à fragile). C'est pourquoi la comparaison directe des propriétés mécaniques (à forte déformation et à rupture) des matériaux hybrides majoritairement inorganiques avec celles du polymère seul reste difficile dans la mesure où les modes de déformation sont différents pour chaque matériau selon la teneur en oxyde. Deux types de comportement peuvent être observés à **forte contrainte mécanique imposée** (Cf. Annexe I) :

- *comportement fragile*

Les propriétés mécaniques de ces matériaux peuvent être comparés à celles des xérogels ou des aérogels purement inorganiques ; la porosité élevée de ces matériaux a pour conséquence que les modules d'élasticité ainsi que la ténacité restent faibles. Les caractéristiques mécaniques de tels matériaux dépendent également fortement de la densité des matériaux et plus particulièrement de la porosité induite par le caractère incomplet de la condensation des alcoxydes introduits. Les caractéristiques mécaniques de ces oxydes poreux peuvent être sensiblement améliorées en synthétisant des matériaux hybrides par imprégnation du réseau d'oxyde dans une solution de polymère [10] ou par synthèse simultanée [11].

- comportement plastique

Les propriétés plastiques des matériaux hybrides majoritairement inorganiques dépendent fortement de la fraction d'alcoxyde incorporé au polymère, contrairement aux matériaux riches en polymère (pour lesquels les modules à l'état vitreux dépendent peu de la fraction d'alcoxyde). Un seuil d'écoulement plastique est généralement observé pour ces matériaux, même dans le cas où le polymère correspondant n'en possède pas.

Mark et coll. ont longuement étudié des matériaux hybrides de type PDMS/TEOS de classe II. Les résultats des tests mécaniques effectués sur ces matériaux sont comparés aux équivalents préparés par la simple introduction de particules renforçantes au sein d'un même PDMS. Le module d'Young est le plus souvent mesuré par traction uniaxiale ; il augmente d'environ un ordre de grandeur lorsque des particules inorganiques sont générées *in situ*. D'importants renforcements sont obtenus non seulement en compression mais aussi en torsion pour ces hybrides élastomères à base de PDMS. Pour toutes les déformations, l'augmentation du module à rupture prédomine sur la baisse de l'allongement à rupture. En conséquence, le module à rupture augmente davantage avec le taux de particules inorganiques dans un système hybride de classe II par rapport à un élastomère renforcé par des charges inorganiques (de classe I).

Mark a également étudié la réponse de ces matériaux à des tests de fatigue et de choc. En fatigue, les hybrides élastomères présentent une faible déformation : la silice générée *in situ* peut retarder les modifications chimiques causées par les contraintes cycliques ou l'augmentation de température. Les élastomères hybrides supportent des sollicitations importantes en choc Charpy de par la nature amortissante de la phase organique (l'énergie est absorbée par les mouvements des chaînes macromoléculaires) ; par conséquent ces matériaux présentent une résistance plus importante à la fissuration. La modification de la masse molaire du PDMS employé permet d'influer sur la morphologie finale du matériau et plus particulièrement sur la taille des domaines absorbant d'énergie.

Une plus forte adhésion est également observée (par des mesures de gonflement) lors de l'utilisation de nanoparticules de silice générées *in situ* par rapport à celles préformées et introduites *à posteriori*.

I.1.c) Conclusion

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques permettent donc d'accéder à une gamme variée de comportements mécaniques. Quelle que soit la composition du matériau (nature de la phase majoritaire, polymère thermoplastique ou élastomère), **les propriétés mécaniques dépendent fortement de la morphologie développée au cours de la synthèse**. Des techniques adaptées permettent de caractériser le degré de réticulation entre les deux composantes (analyse thermomécanique dynamique), d'évaluer l'influence de la composition

organique/inorganique (mesure du module d'élasticité à rupture par des essais de traction uniaxiale par exemple).

I.2) Littérature traitant des propriétés mécaniques de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ préparés par voie sol-gel

En raison de l'abondance des travaux menés sur la caractérisation mécanique de matériaux hybrides organiques-inorganiques, nous avons limité notre étude bibliographique aux matériaux hybrides formés à partir de poly(méthacrylate de méthyle) et de silice. Le tableau I-1 présente les principales caractérisations morphologiques et mécaniques effectuées sur ce type de matériaux.

Tableau I-1 : Synthèse bibliographique des travaux réalisés sur des matériaux PMMA-SiO₂ préparés par voie sol-gel.

Réf.	Matériaux		Caractérisations	Principaux résultats
	Organique	Inorganique		
Pope[10]	Méthacrylate de méthyle polymérisé in situ avec ou sans organosilane (méthacryloxypropyltri méthoxysilane)	Silice poreuse ($\varnothing_{\text{pore}}=156 \text{ \AA}$) obtenue par condensation de TEOS	- DSC - Méthode d'Archimède - Flexion 4 points - Microdureté	T_g (hybride) : $81,9^\circ\text{C} < T_g$ (PMMA massif) = $97,2^\circ\text{C}$: polymérisation incomplète car en milieu confiné - Evolution linéaire de la densité entre $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (SiO₂) et $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (PMMA) - PMMA : $H = 235 \text{ MPa}$. E et H du composite diminuent exponentiellement en fonction de la fraction volumique de PMMA
Landry[3]	Poly(méthacrylate de méthyle) préformé	Alcoxyde de silicium (TEOS) polymérisé in situ	- Analyse Mécanique Dynamique - Microscopies (MEB, MET)	- Augmentation de la température de transition vitreuse et élargissement du pic d'amortissement correspondant (par rapport à celle du PMMA) quand on augmente la teneur en composante inorganique : mouvements des chaînes macromoléculaires restreints par le confinement du polymère - Catalyse acide évite la séparation de phases
Mai[12]	Méthacrylates	Organosilane (méthacryloxypropyltriméthoxysilane)	Analyse Mécanique Dynamique	Diminution de la mobilité des chaînes organiques dans l'hybride par rapport au PMMA seul (augmentation du module E' sur le plateau caoutchoutique)
Silveira[13], Rodrigues[14]	Poly(méthacrylate de méthyle) préformé	Alcoxyde de silicium (TEOS)	- Diffusion de la lumière - MEB (EDX), MET, SAXS Films épais	- Etude de la compétition entre la gélification et la séparation de phases (décomposition spinodale ou nucléation – croissance) - Une séparation de phases est observée pour tous les échantillons : pour des compositions intermédiaires – 50/50 en masse, elle se produit par décomposition spinodale ; pour les autres, on observe un processus de nucléation-croissance
Ershad-Langroudi[15]	Poly(méthacrylate de méthyle) fonctionnalisé triméthoxysilane + éventuels ajouts de composés fluorés hydrophobes	Alcoxyde de silicium (TMOS)	Flexion biaxiale Films (15 μm) sur verre par dip-coating	- Défauts créés au sein du verre (avec un indenteur) : la résistance à rupture chute de 111 MPa à 60 MPa - Cicatrisation des fissures artificielles avec un revêtement hybride qui adhère au substrat via des liaisons covalentes ; la résistance à rupture vaut alors : 168 MPa (verre sans traitement), 104 MPa (verre + abrasion), 114 MPa (verre + indentation)

Réf.	Matériaux		Caractérisations	Principaux résultats
	Organique	Inorganique		
Huang ^[16]	Poly(méthacrylate de méthyle) fonctionnalisé triméthoxysilane Poly(2-hydroxyéthylméthacrylate)	Alcoxyde de silicium (TEOS)	- Analyses thermiques - MEB : faciès de fracture	- Fonctionnalisation du PMMA permet de créer une liaison covalente entre les deux composantes (PMMA et silice) et contribue à l'homogénéité du matériau hybride - Retard et élargissement de la transition vitreuse au sein des hybrides PMMA-SiO₂ tandis que T_g augmente puis disparaît dans le cas d'hybrides (PMMA-MPTMS)-TEOS (ΔC_p diminue). L'évolution de T_g reflète l'intensité des interactions entre le polymère et la silice
Kaddami ^[17] , Hajji ^{[18],[19]}	Poly(2-hydroxyéthylméthacrylate)	Nanoparticules de silice fonctionnalisées ($\varnothing \approx 13$ nm) par des groupements 2-hydroxyéthylméthacrylate (type1) Alcoxyde de silicium (TEOS) (type2)	- Analyses thermiques - Analyse Mécanique Dynamique (adaptée aux films/fibres) - Essais de compression	- La présence de nanoparticules ralentit la cinétique de polymérisation du HEMA - Tous les matériaux sont transparents mais 2 morphologies sont développées : type1 est une matrice de PHEMA au sein de laquelle les particules ont tendance à s'agréger tandis que type2 présente une morphologie plus fine (phase bicontinue à l'échelle moléculaire) - Traitement thermique à T > T_g(PHEMA) ou bien ajout de comonomère HEA, on poursuit les réactions sol-gel et la morphologie devient plus grossière - E (vitreux et caoutchoutique), H augmentent avec la teneur en silice (types 1 et 2) - A taux de silice égale type2 présente un amortissement beaucoup plus faible, un module caoutchoutique plus élevé et une dureté supérieure (connexité plus grande entre les deux phases) mais résistance en compression 5 fois plus faible pour type2 ($\sigma_R \approx 20$ MPa vs 100 MPa) !
Chang ^[20]	Poly(méthacrylate de méthyle) avec ou sans agent de couplage (méthacryloxypropyltriméthoxysilane)	Alcoxyde de silicium (TEOS)	Analyses thermiques	- T_g (hybrides) > T_g (PMMA) suppose qu'on a un lien covalent + liaisons hydrogène - SiO₂ réduit la stabilité thermique du polymère (ATG) du fait d'une meilleure conductivité thermique de la silice par rapport au PMMA

Réf.	Matériaux		Caractérisations	Principaux résultats
	Organique	Inorganique		
Chan ^[21]	Poly(méthacrylate de méthyle) préformé	Alcoxyde de silicium (TEOS)	- Analyses thermiques - Spectroscopie Infrarouge	Le traitement thermique favorise la condensation de la silice et la formation de liaisons hydrogène (car on diminue la gêne stérique) et entraîne une meilleure miscibilité entre les domaines organique et inorganique (on détecte deux T_g très proches)
Maspoch ^[22]	Poly(méthacrylate de méthyle) préformé	Particules de verre commerciales fonctionnalisées par le méthacryloxypropyltriméthoxysilane	- Essai de traction - Flexion 3 points	- Influence de la fraction volumique de phase minérale et de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques et le comportement à la rupture du PMMA. La dispersion de particules a une influence sur les propriétés en flexion, en traction ainsi que la résistance à la propagation de fissures - Augmentation très légère du module d'élasticité (2→3 GPa lorsque 25% d'oxyde). La contrainte à rupture diminue de 15%. Augmentation de la ténacité de 30% pour 25% de particules de verre introduites
Vu ^{[23],[24]}	Hexanediol diacrylate (HDDA)	Nanoparticules de silice fonctionnalisées HDDA ($\varnothing \approx 25-50$ nm) en solution dans le monomère associé	- Analyse Mécanique Dynamique - Abrasion Taber Films (75 μm) polymérisés par voie photochimique	- L'introduction de petites particules renforce la rigidité du nanocomposite : augmentation légère (<10%) de T_g, diminution de $\tan\delta$, augmentation de 40% du module élastique sur le plateau caoutchoutique - Influence de la taille des particules sur la résistance à l'abrasion : l'augmentation du diamètre des particules (50 nm vs 13 nm) augmente la rugosité de surface et diminue l'abrasion tandis que la brillance diminue - Teneur optimale de silice pour obtenir une résistance significative à l'abrasion $\approx 20\%$
Sellinger ^{[25],[26]}	Poly(dodécylméthacrylate) + hexanediol-diméthacrylate	Alcoxyde de silicium (TEOS)	Nanoindentation	- Préparation par auto-assemblage de matériaux mésostructurés mimant la nacre - Dureté d'un hybride polymère/silice = 50/50 en masse de 3 à 5 fois supérieure au polymère seul

Réf.	Matériaux		Caractérisations	Principaux résultats
	Organique	Inorganique		
Cros[27]	Méthacrylate de méthyle polymérisé autour des nanosilices Polyacrylate d'éthyle	Nanoparticules de silice ($\varnothing \approx 20$ à 100 nm) greffées par des fonctions triméthoxysilane [28]	- Flexion 3 points en mode I - Essais de compression Matériaux stratifiés	- Biomimétisme (nacre) : contrôler la propagation des fissures par l'intercalation de PMMA chargé de PAE entre les couches de nanohybrides PMMA-SiO₂ - Stratifiés hybrides sans PAE : augmentation marquée du module élastique mais aussi de la fragilité avec le taux de charge tandis que le seuil de plasticité est moins marqué ; aucun effet de la taille des particules - Stratifiés hybrides avec PAE (1µm) : fissure dirigée vers l'interface où elle est bloquée mais difficile de préserver un module élastique comparable à celui du nanohybride ; intercalation de PMMA (100 µm) plus efficace
Lichtenhan [29], Schwab [30], Gao[31]	Poly(méthacrylates)	Cluster de silicium fonctionnalisé méthacrylate (POSS)	- Analyses Thermiques - Analyse Mécanique Dynamique - Essais de Compression	- Polymère formé à partir de POSS ne présente pas de T_g : les cages sont supposées bloquer les mouvements des chaînes macromoléculaires - POSS introduit dans du poly(méthacrylate de butyle) augmente la T_g de 130°C (10%), 220°C (20%), 230°C (30%). 5% mol. POSS correspond à 35% mass. (T_g vaut alors 70°C vs 20°C pour le polymère seul) - Introduction de 5% mol. POSS dans une matrice multiacrylates augmente la résistance en compression mais un ajout supplémentaire fait chuter les propriétés mécaniques
Soloukhin [32]	Monomères (méth)acrylates polymérisés photochimiquement	Nanoparticules de silice greffées par des fonctions triméthoxysilane	Nanoindenteur expérimental (Université d'Eindhoven) Films épais sur substrat de polycarbonate (15 < e < 70 µm)	- Propriétés mécaniques de films minces obtenues sous faibles charges (faibles profondeurs d'indentation) – influence du substrat peu marquée car les films sont très épais (assimilables à des monolithes) - Pas de fissuration lorsque % vol SiO₂ < 10% en volume - Léger renforcement de la matrice acrylique avec la fraction volumique de silice

I.3) Conclusion

En dehors de quelques essais macroscopiques (essais de traction, compression ou flexion 3 points), la technique de choix pour caractériser mécaniquement des matériaux hybrides organiques-inorganiques demeure l'analyse mécanique dynamique (DMA) qui permet d'étudier et d'appréhender la nature des interactions mises en jeu entre les deux composantes. L'étude du pic d'amortissement au voisinage de la transition vitreuse ainsi que la mesure du module élastique (et la présence ou non d'un plateau caoutchoutique) fournissent des informations quand au degré (qualitatif) de réticulation du matériau hybride. **Il semble donc que la nature de l'interface organique-inorganique reste difficile à démontrer à l'aide des techniques utilisées en routine.**

De plus, les travaux réalisés sur des nanocomposites PMMA-SiO₂ concernent essentiellement des matériaux massifs ou des films épais autosupportés. L'étude des films minces hybrides par des techniques classiques de caractérisation mécanique demeure difficile dans la mesure où les propriétés mesurées sont celles d'un complexe {film-substrat}. C'est pourquoi certaines équipes commencent à se tourner vers la nanoindentation [25],[32].

II. Intérêt des sondes locales pour l'étude des films minces

Cette partie traite de la caractérisation mécanique des films minces préparés par voie sol-gel ; l'objectif de cette partie est de montrer l'apport d'une technique de caractérisation mécanique locale telle que la nanoindentation dans le cas de films minces et plus particulièrement des films constitués de matériaux hybrides organominéraux.

II.1. Caractérisation de films minces préparés par voie sol-gel

Le procédé sol-gel (Annexe II) permet de synthétiser de nombreux oxydes dans des conditions dites de chimie douce ; les synthèses sont effectuées à des températures peu élevées (généralement $T < 100^{\circ}\text{C}$) qui permettent une excellente compatibilité entre des molécules organiques et inorganiques [33]. Il devient de ce fait possible de synthétiser des matériaux hybrides organiques-inorganiques puis de les mettre en œuvre sous forme de films minces par des techniques de dépôt comme le spin-coating, le dip-coating ou le spray-coating par le simple contrôle de la rhéologie des sols. Ces revêtements représentent un excellent compromis flexibilité/dureté de surface.

II.1.a) Adhésion d'un film mince préparé par voie sol-gel

Un des intérêts des matériaux hybrides provient de la bonne **adhésion** qui peut être développée entre le film mince et le substrat : par exemple, il est envisageable d'obtenir, par le procédé sol-gel, des revêtements fonctionnels hydrophobes sur substrat de verre, par l'introduction de groupements fluorés, tout en conservant une bonne adhésion film-substrat [15]. Celle-ci s'explique par le couplage qui s'établit entre le substrat et le système hybride (Figure I-5) ; en effet, les organosilanes sont fréquemment utilisés comme primaires d'adhésion sur des surfaces telles que le verre, l'acier ou les polymères. C'est pourquoi leur incorporation au sein d'un matériau hybride sol-gel facilite l'établissement de liaisons fortes à l'interface substrat-film. De plus, le caractère hydrophile des systèmes sol-gel silicés assure un bon mouillage du substrat, indispensable pour favoriser une bonne adhésion. L'adhésion est généralement déterminée grâce à des tests de pelage (à 90° ou 180°) lorsque les revêtements sont flexibles. Les liaisons covalentes établies entre le substrat et le film mince entraînent de plus une meilleure durabilité du revêtement lors du vieillissement hydrothermique, laquelle est moindre lors de l'unique présence d'interactions plus faibles.

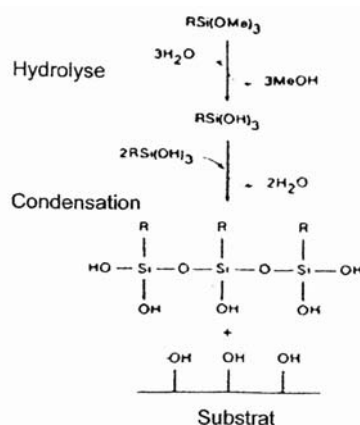


Figure I-5 : Exemple de fixation d'un agent de couplage à la surface du verre

II.1.b) Résistance à l'abrasion et à la rayure

Le choix judicieux des précurseurs d'un matériau hybride permet d'obtenir des propriétés mécaniques spécifiques et variées. La présence de particules inorganiques dispersées dans une matrice continue conduit à une **résistance à l'abrasion ou à la rayure** plus importante que pour le polymère équivalent seul. Le choix de l'alcoxyde est également important : un réseau d'oxyde de zirconium augmente davantage la résistance à l'abrasion d'un matériau hybride à base d'époxy qu'à un réseau de silice [34].

II.1.c) Mesure du module élastique et de la dureté d'un film mince

Etienne et coll. [35] ont étudié les variations du module d'élasticité et de la dureté en fonction de la composition du matériau. En général, le module élastique est mesuré à l'échelle macroscopique par l'application d'une contrainte sur le matériau. Les méthodes dynamiques consistent à ajuster la fréquence d'excitation imposée sur celle du substrat revêtu ; on peut placer directement l'échantillon sur une membrane vibrante ou bien mesurer la vitesse de l'onde ultrasonique qui se propage dans la couche mince [36]. Dans les deux cas, ces techniques requièrent des mesures précises de la fréquence ultrasonore. De plus, il est nécessaire de connaître avec précision l'épaisseur et la densité des couches minces pour déterminer le module d'élasticité (et la mesure de la densité d'un film mince demeure encore délicate). Les méthodes statiques consistent à imposer une contrainte donnée à un matériau et à mesurer la déformation engendrée. Dans certains cas, le module du film peut être estimé sous réserve de connaître celui du substrat ; par exemple, un test de flexion sera adapté pour un matériau fragile. Cependant, cette technique nécessite la connaissance des constantes d'élasticité du substrat.

II.2. Caractérisation de films minces par nanoindentation

Plus récemment, une méthode basée sur la mesure précise de la profondeur de pénétration d'un indenteur dans une couche mince a été proposée pour étudier les propriétés élastiques et plastiques d'un revêtement. L'indenteur doit avoir une géométrie parfaitement définie et **la réponse mécanique est celle de la couche dans la mesure où la profondeur de pénétration de l'indenteur n'excède pas une fraction de l'épaisseur du film mince** (*certain auteurs proposent 10% en ce qui concerne la dureté*). De plus, l'indentation permet d'accéder à l'homogénéité de l'échantillon (inférieure à 100 μm) en sondant la surface en différents endroits [35].

La littérature abonde de travaux concernant la nanoindentation. C'est pourquoi nous ne présenterons que les principaux résultats obtenus sur les matériaux hybrides organominéraux. Mais dans un premier temps, nous commencerons par montrer, à travers trois exemples, pourquoi les techniques d'indentation peuvent être appliquées à la caractérisation de tels matériaux.

II.2.a) Caractérisation de matériaux inorganiques ou polymères

i) Films minces de silice sol-gel

Fabes et coll. [37] ont appliqué une technique d'indentation à des films minces de silice sol-gel (d'épaisseurs comprises entre 65 et 190 nm, déposés par dip-coating sur des substrats de saphir) afin d'en mesurer les propriétés mécaniques en s'affranchissant de celles du substrat.

- Les auteurs ont d'abord montré qu'il est possible de mesurer le module élastique et la dureté d'un film mince de silice sol-gel en sondant la surface du film : la profondeur d'indentation doit, pour cela, être inférieure à l'épaisseur du film mince (Figure I-6). Pour une épaisseur donnée, il apparaît également que l'influence du substrat se ressent davantage sur le module d'élasticité que sur la dureté.

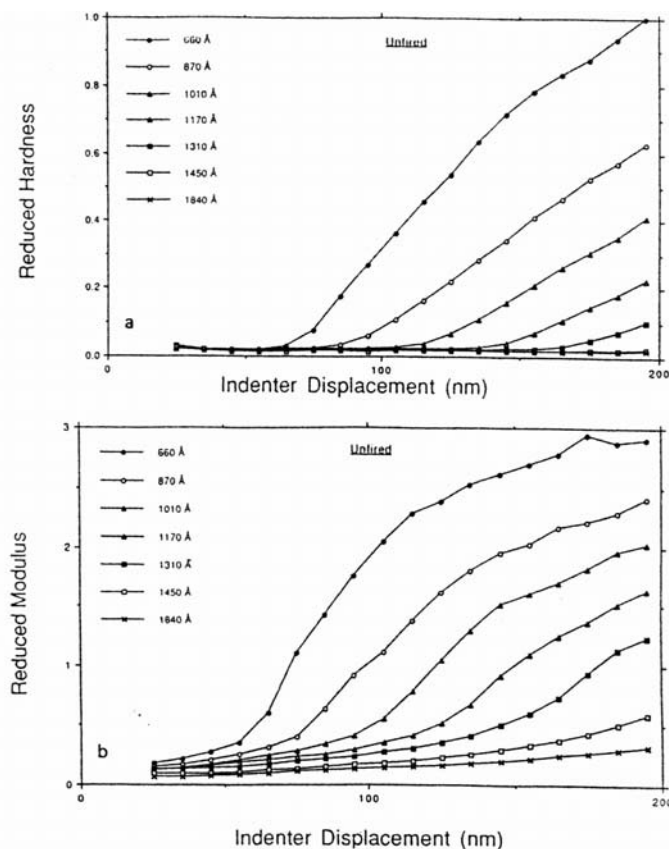


Figure I-6 : Influence de l'épaisseur du film mince sur la dureté et le module élastique de revêtements de silice sol-gel (non traités thermiquement) en fonction de la profondeur d'indentation – d'après Fabes et coll. [37]

- Pour des revêtements de silice sol-gel traités thermiquement (500°C à 1000°C), Fabes et coll. ont mis en évidence la sensibilité de l'indentation au gradient de composition qui s'établit selon l'épaisseur du film au cours du retrait : la dureté mesurée en surface du film est supérieure à celle mesurée au cœur du film.

ii) Etude de vernis thermodurcissables

La nanoindentation se développe depuis quelques années et apparaît utile à de nombreuses équipes de recherches universitaires ou industrielles (Essilor, Danone, Saint-Gobain...) dans le but de caractériser des vernis durs sur verres organiques, minéraux ou encore sur métaux.

Peugeot-SA a ainsi cherché à caractériser l'usure de ses revêtements automobiles : ces vernis de finition sont des polymères thermodurcissables constitués d'une matrice mixte acrylique/uréthane et déposés sur les carrosseries automobiles dans le but de les protéger des dégradations par le milieu ambiant. Ainsi, les lavages automatiques peuvent engendrer des rayures ductiles (sans déchirures) ou fragiles (avec déchirures). Bertrand-Lambotte et coll. [38] ont cherché à relier les mécanismes de rayure aux propriétés physiques et mécanique des

vernis ; la profondeur de rayure est généralement inférieure au dixième de l'épaisseur du vernis. Par nanoindentation couplée à des tests de nanorayures (scratch-test) et des observations d'AFM, les auteurs ont abouti à deux principales conclusions :

- La formation de rayures ductiles met en jeu des mouvements locaux de macromolécules (transition β) tandis que leur cicatrisation nécessite des mouvements coopératifs (relaxation α).
- La transition fragile-ductile est gouvernée par un critère d'énergie de rupture et un critère dimensionnel tous deux exprimés en fonction des propriétés viscoélastiques des vernis, de la géométrie de l'indenteur ainsi que de l'environnement.

iii) *Sensibilité de la nanoindentation à la morphologie d'un polymère*

En raison de son aptitude à sonder de très faibles volumes de matière, la nanoindentation a également été appliquée à des matériaux polymères dans le but d'identifier les caractéristiques mécaniques de deux formes cristallines distinctes d'un polymère au sein d'un même échantillon : Labour et coll. [39] ont ainsi mesuré les propriétés mécaniques des formes α et β du polypropylène isotactique. Des indents très proches², réalisés grâce à une bonne résolution spatiale du nanoindenteur, couplés à de faibles profondeurs de pénétration permettent de distinguer les propriétés spécifiques de chaque phase cristalline : quelque soit le traitement de surface appliqué au matériau pour en révéler sa microstructure, le module élastique et la dureté de la phase β sont 10 à 15% inférieurs à ceux mesurés pour la phase α .

De surcroît, la nanoindentation offre la possibilité d'étudier le comportement mécanique de films minces de polymère en fonction du temps (effets viscoélastiques, fluage ou relaxation de contrainte). Il devient ainsi possible d'étudier les effets viscoélastiques à une échelle micro voire nanométrique. Dans l'ensemble, les valeurs rapportées dans la littérature concernant des films « minces »³ sont similaires à celles obtenues pour des matériaux massifs [40] : ces résultats sont à nuancer dans la mesure où les épaisseurs des films étudiés sont de l'ordre de plusieurs dizaines de microns.

iv) *Conclusion*

La nanoindentation, déjà appliquée à des revêtements sol-gel, est en essor dans le domaine de la caractérisation mécanique des polymères ; nous allons montrer dans la partie

² Les différents essais doivent néanmoins être suffisamment espacés afin d'éviter d'éventuels recouvrements des zones de déformation plastique qui existent sous chaque indent (des espacements de 25 μm environ permettent de réaliser un essai dans chaque sphérolite).

³ Il est fréquent que certains auteurs nomment films « minces » des revêtements qui ont pour épaisseur quelques dizaines de microns. Sans qu'il existe de nomenclature spécifique, nous considérerons par la suite que ces matériaux sont davantage des (semi)massifs, ce qui explique d'ailleurs que leurs propriétés soient similaires à celles des monolithes.

suivante qu'il est tout à fait pertinent de l'employer pour l'étude de films minces hybrides organiques-inorganiques.

II.2.b) Caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques

Cette partie est consacrée à la caractérisation des matériaux hybrides organominéraux par indentation. Les principaux types de matériaux étudiés sont tous des hybrides de classe II et sont constitués comme suit :

i) Silice sol-gel modifiée par des groupements hydrophobes -CH₃

Malzbender et coll. [41] ont réalisé une étude complète des propriétés mécaniques de films minces préparés par voie sol-gel en utilisant deux techniques de caractérisation : la nanoindentation et le scratch-test. Les matériaux étudiés sont constitués d'une matrice sol-gel obtenue par cocondensation du tétraéthoxysilane (TEOS) et du méthyltriméthoxysilane (MTS) en présence de nanoparticules de silice (jusqu'à 70% en volume). Des revêtements d'épaisseur variable sont obtenus (2 à 15 μm). La composante organique de ces matériaux est un simple groupement méthyle -CH₃. En l'absence de polymère, un comportement de type fragile est attendu.

ii) Matériaux hybrides époxy-silice

De nombreux auteurs étudient des matériaux hybrides époxy-silice [42],[43],[35]. Ces derniers sont synthétisés à partir de silice (nanoparticules ou précurseurs issus de l'hydrolyse-condensation d'alcoxydes de silicium ou de métaux de transition) et d'un agent de couplage, le glycidoxypropyltriméthoxysilane. La fonction époxy peut être conservée en tant que modificateur de réseau ou être polymérisée par l'ajout d'une amine et jouer alors le rôle de formateur de la composante polymère.

iii) Matériaux hybrides acrylate-silice

Des travaux concernant des matériaux de type poly((méth)acrylate)-silice colloïdale ont été publiés récemment (2002/2003). Soloukhin et coll. [32] ont greffé des groupements méthacrylates à la surface de nanoparticules de silice en utilisant un organosilane : le méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Cette dispersion colloïdale est introduite dans une solution de monomère organique afin de former une solution hybride filmable. Les films hybrides (15 à 70 μm d'épaisseur) sont réalisés par polymérisation radicalaire par voie photochimique sur des substrats de polycarbonate ; ils sont tous transparents.

Le tableau I-2 résume les principaux résultats publiés sur la caractérisation de matériaux hybrides organominéraux par indentation.

Tableau I-2 : Synthèse bibliographique des matériaux hybrides organominéraux étudiés à l'aide de techniques d'indentation.

Réf.	Matériaux	Caractérisations	Principaux résultats
Malzbender [41,47-58]	Matrice sol-gel préparée par cocondensation d'un alcoxyde de silicium (TEOS) avec du méthyltriméthoxysilane en présence de nanoparticules de silice ($\varnothing \approx 10$ nm)	Nanoindenteur expérimental (Université d'Eindhoven) Films réalisés sur verre par spin-coating ($2 < e < 15 \mu\text{m}$)	- Influence de la fraction de nanoparticules introduites : films transparents pour des teneurs $< 65\%$ vol. et opaques au-delà - Phénomènes de fissuration observés sous forte charge - Détermination du module d'élasticité et de la dureté sous faibles charges (faibles profondeurs d'indentation) car une forte influence du substrat est observée - Détermination de la ténacité K_{Ic} et des contraintes résiduelles $\sigma_{rés}$ à par la mesure de la longueur des fissures générées par le test d'indentation sur des films épais
Innocenzi [42]	Cohydrolyse du 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et d'un alcoxyde de silicium (TEOS) [44] ou d'un alcoxyde de titane ou de zirconium, [45] [46]	- Microindentation Knoop (50 mN, 30 s) - Flexion 3 points dynamique	- Augmentation des propriétés mécaniques avec la durée du Traitement Thermique (TT à 125°C) <i>Cas du titane</i> : TT (72 hrs) : $E_{Knoop} = 1,08$ GPa et $E_{résonance} = 1,16$ GPa ; TT (168 hrs) : $E_{Knoop} = 3,49$ GPa et $E_{résonance} = 1,30$ GPa - Les mesures de flexion sous-estiment le module d'Young et ce, d'autant plus que le traitement thermique est long (la surface devient plus dure que le coeur. Le test dynamique fournit néanmoins une valeur plus représentative du matériau
Robertson [43]	Cohydrolyse du 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et d'un alcoxyde de silicium (TEOS) : TEOS/GPTMS = 4/1 (masse) puis traitement thermique – fonction organique = modificateur de réseau Polymérisation thermique de {GPTMS préhydrolysé avec H_2O – pH=2, HNO_3 + amine}	- DSC, ATG - Contraintes résiduelles - Nanoindentation (NanoindenteurII, Berkovitch) à 500 nm, palier de 10s afin de vérifier les effets de relaxation Films réalisés sur verre par spin-coating ($1 < e < 1,5 \mu\text{m}$)	Films GPTMS-TEOS : contraintes résiduelles (40 à 110 MPa selon le TT) $\approx 10\%$ de la dureté (0,5 à 1,6 GPa). Module d'élasticité entre 8 et 15 GPa. Epaisseur critique de fissuration $\approx 2 \mu\text{m}$ correspond à une énergie de rupture de $1,2 \text{ J.m}^{-2}$ Films GPTMS polymérisé: plus « mous » : $0,4 < E < 4,5$ GPa et $0,02 < H < 0,25$ GPa. Les propriétés mécaniques du matériau hybride sont imposées par la composante organique : ainsi, l'introduction d'une teneur plus importante d'amine permet de renforcer le réseau organique et d'augmenter le module d'élasticité ainsi que la dureté. Le traitement thermique n'a aucun effet sur la réticulation du réseau organique mais contribue à l'obtention d'une silice mieux condensée. La stabilité thermique de ces matériaux est imposée par la dégradation des espèces organiques (vers 250°C). Cette réaction peut être retardée en augmentant la réticulation du réseau époxy (en ajoutant du DETA).

Réf.	Matériaux	Caractérisations	Principaux résultats															
Etienne[35]	GPTMS utilisé comme formateur des réseaux organique et inorganique Ajout de nanoparticules de silice (Ø≈10 nm) ou croissance in situ de silice par hydrolyse-condensation d'un alcoxyde de silicium (TEOS)	- Nanoindenteur expérimental (Université de Montpellier) - Flexion 3 points Films autosupportés	- Résultats de nanoindentation légèrement inférieurs à ceux obtenus par flexion - E et H augmentent avec le taux de silice mais à teneur égale, les matériaux « TEOS » présentent des propriétés plus élevées - Essais de lois de mélange pour simuler E = f(%vol de silice) : aucune loi n'est vraiment satisfaisante															
Soloukhin [32]	Nanoparticules de silice greffées par des fonctions triméthoxysilane + monomères (méth)acrylates polymérisés photochimiquement	Nanoindenteur expérimental (Université d'Eindhoven) Films épais sur substrat de polycarbonate (15<e<70 µm)	- Propriétés mécaniques de films minces obtenues sous faibles charges (faibles profondeurs d'indentation) – influence du substrat peu marquée car les films sont très épais (assimilables à des monolithes) - Pas de fissuration lorsque la teneur en SiO₂ est inférieure à 10% - Léger renforcement de la matrice acrylate avec la fraction volumique de silice <table><tr><th>% vol SiO₂</th><th>E (GPa)</th><th>H (MPa)</th></tr><tr><td>0</td><td>1,8</td><td>50</td></tr><tr><td>10</td><td>3,8</td><td>270</td></tr><tr><td>20</td><td>4,6</td><td>380</td></tr><tr><td>30</td><td>5,4</td><td>490</td></tr></table>	% vol SiO ₂	E (GPa)	H (MPa)	0	1,8	50	10	3,8	270	20	4,6	380	30	5,4	490
% vol SiO ₂	E (GPa)	H (MPa)																
0	1,8	50																
10	3,8	270																
20	4,6	380																
30	5,4	490																

II.3. Conclusion

La **nanoindentation** (éventuellement complétée par des expériences de scratch-test) apparaît comme une technique prometteuse de détermination des propriétés mécaniques des films minces. De nombreuses méthodes d'analyse ont été proposées qui permettent d'obtenir des informations quantitatives en terme de propriétés mécaniques. En particulier, le module élastique et la dureté peuvent être déterminés par des méthodes d'analyses quantitatives sur des films élasto-plastiques. Cependant, **peu d'études concernent les films minces hybrides présentant un comportement viscoélastoplastique**. Lorsque les films sont des matériaux fragiles, certains auteurs ont proposé de déterminer leur ténacité ainsi que l'énergie de rupture en utilisant différentes approches basées sur le calcul de l'énergie dissipée au cours du test d'indentation. Ces approches demeurent cependant exploratoires.

Les expériences de **scratch-test** sont pour l'instant beaucoup moins développées dans la mesure où le fait d'appliquer une force de friction croissante rend plus complexe l'analyse de l'essai. Cette technique est donc moins utilisée que la nanoindentation pour déterminer quantitativement des caractéristiques mécaniques. Néanmoins, le scratch-test demeure une excellente technique comparative, fréquemment employée industriellement pour qualifier un film mince au cours d'un procédé de fabrication industriel.

L'étude expérimentale que nous allons développer dans les chapitres II et III consiste en la caractérisation de films minces hybrides PMMA-SiO₂. L'étude quantitative des propriétés mécaniques a été effectuée exclusivement par nanoindentation. Cependant, nous avons utilisé, sur certains échantillons, un test industriel d'abrasion (Taber) afin de comparer qualitativement des films hybrides PMMA-SiO₂.

Références bibliographiques

- [1] C. Sanchez, in Masson (Ed.): *Matériaux hybrides - Arago 17, Vol. I*, Observatoire Français des Techniques Avancées, Paris 1996, p.27.
- [2] J. Yano, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 163.
- [3] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, *Polymer* 33 (1992) 1486.
- [4] C. J. T. Landry, K. C. Bradley, J. A. Wesson, J. L. Lippert, *Polymer* 33 (1992) 1496.
- [5] G. L. Wilkes, *MRS* (Boston), The synthesis, structure and property behavior of inorganic-organic hybrid network materials prepared by the sol-gel process, p.15 (1990).
- [6] H.-H. Huang, B. Orler, G. L. Wilkes, *Macromolecules* 20 (1987) 1322.

- [7] Z. Wang, Z. Ahmad, J. E. Mark, *Macromolecular Reports A31* (1994) 411.
- [8] J. Wen, J. E. Mark, *J. Appl. Polym. Sci.* 58 (1995) 1135.
- [9] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1445.
- [10] E. J. A. Pope, M. Asami, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 1018.
- [11] B. M. Novak, *Adv. Mater.* 5 (1993) 422.
- [12] C. Mai, J. Perez, *First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (Synthesis, Properties, Applications)* (Château de Bierville, France), Mechanical relaxations in TMSM-MMA hybrid system, p.249 (1993).
- [13] K. F. Silveira, I. N. P. Yoshida, S. P. Nunes, *Polymer* 36 (1995) 1425.
- [14] D. E. Rodrigues, B. G. Risch, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2709.
- [15] A. Ershad-Langroudi, C. Mai, G. Vigier, R. Vassoille, *J. of Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 2387.
- [16] Z. H. Huang, K. Y. Qiu, *Polymer* 38 (1997) 521.
- [17] H. Kaddami, J. F. Gerard, P. Hajji, J.-P. Pascault, *J. of Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 2701.
- [18] P. Hajji, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon 1999.
- [19] P. Hajji, L. David, J. F. Gerard, J. P. Pascault, G. Vigier, *J. of Polym. Sci. (B) Polym. Phys.* 37 (1999) 3172.
- [20] T. C. Chang, Y. T. Wang, Y. S. Hong, Y. S. Chiu, *J. of Polym. Sci. (A) Polym. Chem.* 38 (2000) 1972.
- [21] C.-K. Chan, S.-L. Peng, I.-M. Chu, S.-C. Ni, *Polymer* 42 (2001) 4189.
- [22] M. L. MasPOCH, A. Tafzi, H. E. Ferrando, J. I. Velasco, A. M. Benasat, *Macromol. Symp.* 169 (2001) 159.
- [23] C. Vu, A. Eranian, C. Faurent, P. Noireaux, J. Deveau, *RadTech Europe* (Berlin), Colloïdal silica acrylates for high performance radiation-curable coatings (1999).
- [24] C. Vu, O. LaFerté, A. Eranian, F. Oudet, P. E. Mazeran, F. Nadaud, *Radtech Europe* (Basel), Use of Colloïdal Silica Acrylates in UV coatings - Impact of Size, Size Distribution and Silica Loading on Film Properties (2001).
- [25] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, C. J. Brinker, *Nature* 394 (1998) 256.
- [26] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Materials Research Society (MRS)* (San Fransisco), Self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic the structure of shell, p. 95 (1998).
- [27] S. Cros, A. Burr, A. Dubrault, J.-L. Halary, *Matériaux2002* (Tours), Influence de modifications interfaciales sur la rupture d'un assemblage stratifié poly(méthacrylate de méthyle) - nanosilice greffée (2002).
- [28] H. B. Sunkara, J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Chem. Mater.* 6 (1994) 362.

- [29] J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromol.* 28 (1995) 8435.
- [30] J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan, *Appl. Organometal. Chem.* 12 (1998) 707.
- [31] F. Gao, B. M. Culbertson, Y. Tong, S. R. Schricker, *Polym. Prep.* 41 (2000) 580.
- [32] V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. Loos, G. de With, *Polymer* 43 (2002) 6169.
- [33] J. Livage, *Verre* 6 (2000) 12.
- [34] B. Wang, G. L. Wilkes, *J.M.S. Pure Appl. Chem.* A31 (1994) 249.
- [35] P. Etienne, J. Phalippou, R. Sempere, *J. of Mater. Sci.* 33 (1998) 3999.
- [36] P. Bonello, B. Perrin, E. Romatet, J. C. Jeannet, *Ultrasonics* 35 (1997) 223.
- [37] B. D. Fabes, W. C. Oliver, *J. of Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 348.
- [38] P. Bertrand-Lambotte, Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, Lyon 2001.
- [39] T. Labour, L. Ferry, C. Gauthier, P. Hajji, G. Vigier, *J. of Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 195.
- [40] K. Rau, R. Singh, E. Goldberg, *Mat. Res. Innov.* 5 (2002) 151.
- [41] J. Malzbender, J. M. J. den Toonder, A. R. Balkenende, G. de With, *Mater. Sci. and Eng. R* 36 (2002) 47.
- [42] P. Innocenzi, M. Esposto, A. Maddalena, *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.* 20 (2001) 293.
- [43] M. A. Robertson, R. A. Rudkin, D. Parsonage, A. Atkinson, *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.* 26 (2003) 291.
- [44] P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bertani, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1672.
- [45] G. Brusatin, M. Guglielmi, A. Martuccia, G. Battaglin, S. Pelli, G. Righini, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 202.
- [46] P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Signorini, R. Bozio, M. Maggini, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 68.
- [47] J. Malzbender, G. de With, *Wear* 236 (1999) 355.
- [48] J. Malzbender, G. de With, J. M. J. denToonder, *Thin Solid Films* 372 (2000) 134.
- [49] J. Malzbender, G. de With, *Thin Solid Films* 359 (2000) 210.
- [50] J. Malzbender, G. de With, J. M. J. denToonder, *Thin Solid Films* 366 (2000) 139.
- [51] J. Malzbender, G. de With, *ICG (Amsterdam), Mechanical Properties of Hybrid Coatings on Glass* (2000).
- [52] J. Malzbender, G. de With, *J. Non Cryst. Solids* 275 (2000) 137.
- [53] J. Malzbender, G. de With, *J. of Mater. Sci.* 35 (2000) 4809.
- [54] J. Malzbender, G. de With, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 51.
- [55] J. Malzbender, G. de With, *Wear* 239 (2000) 21.
- [56] J. Malzbender, G. de With, *Surf. and Coat. Tech.* 124 (2000) 66.
- [57] J. Malzbender, G. de With, *Thin Solid Films* 361 (2001) 66.
- [58] J. Malzbender, G. de With, *Surf. and Coat. Tech.* 135 (2001) 202.

Chapitre II

Système de référence – Les matériaux PMMA-TEOS

I. Préparation de matériaux hybrides PMMA-Gel de silice	29
I.1. Littérature traitant de matériaux hybrides PMMA-SiO ₂ « sol-gel »	29
I.1.a) Imprégnation d'une préforme silicée par un polymère	29
I.1.b) Formation simultanée des composantes organique et inorganique	30
I.1.c) Condensation inorganique au sein d'une matrice polymère	30
I.1.d) Fonctionnalisation du polymère par des fonctions inorganiques	32
I.2. Mode opératoire adopté pour la préparation de films minces hybrides PMMA-SiO ₂	34

II. Caractérisations structurales **36**

II.1. Caractérisation du polymère fonctionnalisé	36
II.1.a) Mise en évidence de la réaction de polymérisation	36
II.1.b) Présence et conservation des groupements triéthoxysilane	39
II.1.c) Autres caractérisations	40
II.2. Caractérisation des matériaux hybrides	40
II.2.a) Nature de l'interface	40
II.2.b) Propriétés thermiques	44
II.2.c) Répartition des phases	47

III. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation **48**

III.1. Mise au point d'une procédure de test	48
III.1.a) Principe général	48
III.1.b) Instrumentation	52
III.1.c) Mise au point d'une procédure de test	53
III.1.d) Correction de Tang et Ngan : séquence palier/décharge rapide	56
III.2. Résultats obtenus sur des hybrides de classe II	59
III.2.a) Effet de la composition des matériaux	59
III.2.b) Effet du substrat	62
III.2.c) Détermination des caractéristiques mécaniques des films minces hybrides	63
III.3. Modèle VEP	69
III.3.a) Présentation du modèle	70
III.3.b) Application du modèle aux matériaux hybrides	71
III.4. Caractérisation de l'adhésion par microscopie optique	74
III.4.a) Comparaison entre un oxyde et un polymère	75
III.4.b) Matériaux hybrides PMMA-SiO ₂	76
III.5. Abrasion Taber	78
III.5.a) Principe du test	78
III.5.b) Résultats	79
III.6. Conclusions	81

Références bibliographiques **81**

Ce chapitre a pour but la présentation des résultats obtenus sur des matériaux hybrides PMMA-gel de silice préparés par voie sol-gel. Ces matériaux ont représenté pour nous un **système de référence** dans la mesure où ils nous ont permis de nous familiariser avec la technique de nanoindentation instrumentée ; nous avons en effet voulu montrer que cette technique est appropriée à la caractérisation de couches minces hybrides organiques-inorganiques de type PMMA-silice élaborés par voie sol-gel. Ce chapitre décrira donc, outre le protocole de synthèse et les caractérisations structurales des matériaux étudiés, l'application de la technique de nanoindentation à des matériaux hybrides organiques-inorganiques PMMA-SiO₂.

I. Préparation de matériaux hybrides PMMA-gel de silice

Les premiers matériaux que nous avons étudiés par nanoindentation ont été élaborés par hydrolyse-condensation de précurseurs inorganiques, de type alcoxyde de silicium (par exemple le tétraéthoxysilane – TEOS), et d'un polymère préformé, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Nous allons donc, dans un premier temps, dresser un bilan des principaux travaux relatés dans la littérature qui traitent de ce type de matériaux ; puis, les procédures expérimentales de synthèse et de caractérisations structurales mises en œuvre dans le cadre de notre étude seront détaillées.

I.1. Littérature traitant de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ « sol-gel »

On dénombre **trois principales méthodes** de préparation de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ par voie sol-gel :

- L'imprégnation d'une matrice poreuse inorganique par une solution de monomère organique que l'on polymérise in situ
- La réalisation simultanée de la polymérisation du monomère organique et de la condensation des espèces inorganiques
- La condensation de la composante inorganique en présence d'un polymère préformé

I.1.a) Imprégnation d'une préforme silicée par un polymère

Pope et coll. ont synthétisé des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ constitués d'une matrice d'accueil qui est un gel de silice poreux élaboré par voie sol-gel (volume poreux $\approx$ 30% et $\langle \phi \rangle = 10$ nm) ; ce dernier présente le double avantage d'être transparent et stable après imprégnation dans une solution de méthacrylate de méthyle (MMA) qui est ensuite polymérisé au sein de la matrice minérale [1]. Klein et coll. [2], [3] ont également élaboré de nombreux matériaux hybrides transparents de ce type dans le cadre d'applications optiques. Ces nanocomposites PMMA-SiO₂ présentent des propriétés mécaniques supérieures au

PMMA massif : l'imprégnation de PMMA augmente le module d'élasticité et induit une dureté trois à cinq fois supérieure. Seule la température de transition vitreuse du PMMA au sein du nanocomposite est inférieure à celle d'un matériau massif ; selon Pope et coll., ce phénomène serait induit par un faible taux de conversion car la polymérisation est effectuée en milieu confiné. Cependant, un manque de données subsiste quant à l'efficacité de la réaction de polymérisation.

I.1.b) Formation simultanée des composantes organique et inorganique

Dans le but d'accroître les propriétés mécaniques du PMMA, Novak et coll. [4] ont évoqué la possibilité de le polymériser (par un processus radicalaire initié thermiquement) au sein de la composante inorganique, elle-même en formation (par hydrolyse-condensation d'un alcoxyde de titane). Dans le but d'obtenir des matériaux hybrides de classe II, un monomère méthacrylate possédant des groupements trialkoxysilanes est également introduit dans le mélange réactionnel. La composante inorganique du matériau hybride est par conséquent une matrice sol-gel mixte $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. La résistance en traction du PMMA s'en trouve alors augmentée d'environ 40% (3 MPa pour le PMMA et 5 MPa pour le nanocomposite).

I.1.c) Condensation inorganique au sein d'une matrice polymère

Landry et coll. [5], [6] ont choisi de polymériser in situ un alcoxyde de silicium (le TEOS) au sein de différents polymères commerciaux vitreux (poly(méthacrylate de méthyle) - PMMA, poly(acétate de vinyle) - PVAc...) en introduisant directement l'alcoxyde silicium et l'eau acidifiée dans la solution de polymère. Ainsi un renfort vitreux est aisément introduit au sein d'une matrice organique ; la silice transmet au polymère des caractéristiques plus élevées en termes de dureté, résistance à la compression, résistance chimique face aux solvants.

Les auteurs ont en particulier montré que les propriétés morphologiques et physiques des matériaux hybrides dépendent des conditions de préparation des échantillons et notamment du catalyseur utilisé pour l'hydrolyse-condensation du TEOS ; le choix d'un milieu acide ou basique détermine en effet la taille et la dispersion des particules de silice formées [7] :

- Une catalyse *acide* favorise une hydrolyse rapide des groupements éthoxy Si-OEt du TEOS et développe de nombreux sites de nucléation : la solution s'épuise rapidement en monomères et de petites espèces sont formées (leur taille est évaluée par SAXS et se situe entre 2 et 4 nm) ; la condensation s'effectue plus lentement, empêchant ainsi l'aggrégation des oligomères et favorisant l'obtention de structures ramifiées et étendues.

- Une catalyse *basique* favorise la condensation ; les structures obtenues sont, par conséquent, compactes et branchées. Le mûrissement d'Ostwald conduit à des particules de tailles plus élevées (supérieures à 100 nm) mais stabilisées par répulsion électrostatique du fait de la charge négative portée par la surface des particules de silice qui supprime les

possibilités d'agrégation. Néanmoins, une séparation de phases est observée dès l'obtention du film mince : des particules micrométriques sont dispersées dans la matrice de PMMA.

Les résultats des analyses mécaniques dynamiques (DMA) effectuées sur ces différents matériaux peuvent également être corrélés à leur homogénéité. L'augmentation de la largeur du pic du coefficient de perte ($\tan\delta$), observée pour des matériaux élaborés en *milieu acide*, témoigne d'un mélange à l'échelle moléculaire des composantes organique et minérale (séparation de phases minimale). De plus, l'existence d'un plateau caoutchoutique jusqu'à 250°C témoigne également d'un renforcement du polymère par la silice lorsqu'elle est présente sous forme de petites particules dispersées. La quantité minimale de silice nécessaire pour établir une bonne cohésion entre la matrice organique et le réseau d'oxyde est d'environ 30% molaire de silice. Ainsi, **le choix du catalyseur s'avère primordial dans la mesure où aucun plateau caoutchoutique n'est observé au-delà de la température de transition vitreuse en catalyse basique malgré la présence de charges de silice.**

La polycondensation du TEOS au sein d'une matrice organique qui ne présente pas de fonctions trialcoxysilanes conduit à des matériaux hybrides de classe I (aucune liaison covalente n'est créée entre les composantes organique et inorganique). Le développement du réseau de liaisons hydrogène va déterminer l'homogénéité du nanocomposite. Lors d'une *synthèse en milieu acide*, de nombreux sites Q_2^1 et Q_3 sont observés par RMN ^{29}Si ; cela confirme la présence de groupements silanols Si-OH résiduels au sein de la silice acide (tandis qu'une silice préparée en présence d'un catalyseur basique est majoritairement constituée d'espèces Q_4). Ces groupements silanols favorisent l'établissement de liaisons hydrogène entre les deux composantes du matériau hybride. Les propriétés mécaniques sont alors renforcées au-dessus de la température de transition vitreuse ; de plus, les matériaux sont transparents (sous réserve que le polymère ne cristallise pas). En revanche, la synthèse de matériaux hybrides en milieu basique a pour conséquence l'obtention d'une composante inorganique très dense qui ne favorise pas de forte adhésion entre le PMMA et la silice (illustrée par extraction de gel dans le THF).

La quantité de PMMA adsorbée sur la silice augmente lorsque les domaines de silice sont petits c'est-à-dire lorsque la surface de la silice augmente. L'augmentation de la transition vitreuse, la présence d'un plateau caoutchoutique au-dessus de la température de transition vitreuse ainsi que l'élargissement du pic de $\tan\delta$ observés pour les systèmes PMMA-TEOS et PVAc-TEOS en catalyse acide, déposés à 30°C suggèrent un mélange intime entre les chaînes de polymère et le réseau de silice.

¹ **Notation des différents sites observés en RMN ^{29}Si** : les différents types d'environnement des atomes de silicium sont dénommés Q_i où i renvoie au nombre d'atomes d'oxygènes pontant un autre atome de silicium. Q_0 : $\text{Si}(\text{OR})_4$, Q_1 : $\text{SiO}(\text{OR})_3$, Q_2 : $\text{SiO}_2(\text{OR})_2$, Q_3 : $\text{SiO}_3(\text{OR})$, SiO_4 où R est un groupement alkyl.

I.1.d) Fonctionnalisation du polymère par des fonctions inorganiques

La nature des interactions mises en jeu est décisive quant au pouvoir renforçant de la silice. En particulier, une catalyse acide permet de promouvoir l'établissement de liaisons hydrogène (entre les groupements silanols de la surface du réseau de silice et les fonctions carbonyles des polymères utilisés) au sein des nanocomposites PMMA-SiO₂ dont la présence a pour conséquences directes une forte diminution de la séparation de phases accompagnée d'une augmentation des propriétés mécaniques. *Quels avantages peut donc offrir la réticulation des espèces minérales et organiques ?* Coltrain et coll. ont entrepris de fonctionnaliser le polymère par un trialcoxysilane [8]. Les auteurs ont étudié des polymères (méth)acrylates fonctionnalisés ou non : leur choix s'est porté sur le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(acrylate de méthyle) (PMA) et le poly(méthacrylate de butyle) (PBMA). Ces trois polymères présentent l'avantage de conduire à des matériaux homogènes avec ou sans liaisons covalentes au sein du nanocomposite.

La synthèse des polymères fonctionnalisés a été adaptée à partir d'un mode opératoire mis en œuvre par Varma et coll. [9] qui consiste à copolymériser par voie thermique le monomère organique avec environ 5% molaire d'un organosilane adapté : il s'agit d'un alcoxyde modifié par une fonction organique susceptible de polymériser avec le monomère organique introduit (Figure II-1). Puis, deux types de matériaux hybrides sont préparés selon que le polymère est fonctionnalisé ou non dans le but de déterminer l'influence de la présence de liaisons covalentes (entre les composantes organique et inorganique) sur la morphologie et les propriétés physiques de ces matériaux. Les nanocomposites de classe II préparés à partir de PBMA fonctionnalisé présentent une augmentation des propriétés mécaniques avec la teneur en silice tandis que les matériaux hybrides de classe I, préparés à partir de PBMA non fonctionnalisé ne présentent pas d'amélioration des propriétés mécaniques par rapport au polymère pur. Pour le PMMA et le PMA, la principale modification concerne la transition vitreuse : la fonctionnalisation du polymère par un trialcoxysilane a pour effet d'augmenter la température du début de la transition lorsqu'on augmente la teneur en silice au sein du matériau hybride contrairement aux matériaux préparés avec un polymère non fonctionnalisé pour lesquels cette température est indépendante de la composition du matériau hybride.

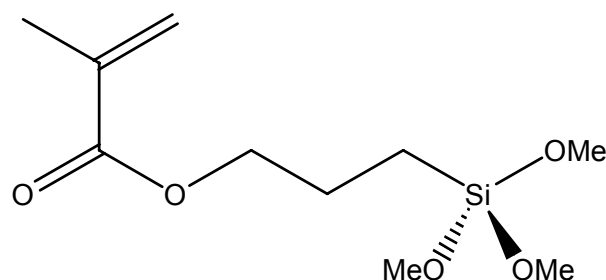


Figure II-1 : Un agent de couplage : le méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Les groupements Si-OEt peuvent, après hydrolyse, condenser avec des alcoxydes de silicium (comme le TEOS) tandis que le groupement méthacryloxy peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle.

Il est donc possible d'optimiser certaines propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, température de transition vitreuse) par une fonctionnalisation du polymère avec un trialkoxysilane. Néanmoins, des modules comparables (à l'état vitreux comme caoutchoutique) sont obtenus pour des composites formés à partir de polymères non fonctionnalisés ; ces derniers présentent les avantages de ne pas exiger de synthèse spécifique, ni de présenter de problèmes de stockage.

Depuis, de nombreuses caractérisations structurales, principalement par le biais d'analyses thermiques, ont montré l'avantage d'utiliser un agent de couplage pour préparer des matériaux hybrides (Figure II-1). Ainsi, Huang et coll. [10], [11] ont étudié les propriétés thermiques de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ synthétisés en réalisant simultanément la polymérisation organique et la polycondensation inorganique. Ils ont en particulier montré que le taux d'hydrolyse du TEOS, la teneur en silice ainsi que celle en amorceur thermique (pour la polymérisation organique) n'induisent pas d'augmentation significative des propriétés thermiques de tels matériaux. L'introduction de MPTMS ou méthacryloxypropyltriméthoxysilane (Figure II-1) a permis d'obtenir des verres monolithiques transparents alors que le simple mélange du PMMA et de la silice conduit à des matériaux opaques (la fraction molaire de MPTMS introduite est comprise entre 10% et 50%). Le caractère hybride de l'agent de couplage permet un mélange intime des espèces organiques et minérales et évite ainsi la séparation de phases.

Wei et coll. [12] ont synthétisé un poly(méthacrylate de méthyle) fonctionnalisé par 10% de méthacryloxypropyltriméthoxysilane en présence duquel est effectuée par la suite la polycondensation inorganique du TEOS. La composition chimique expérimentale finale est en bon accord avec celle expérimentale initiale comme le montrent les analyses chimiques effectuées sur les matériaux obtenus par extraction de solvant. Si les auteurs observent une nette augmentation de la température de transition vitreuse des matériaux hybrides par rapport

au PMMA pur, aucune conclusion n'a pu être dégagée quant à son évolution au sein d'un nanocomposite en fonction de la composition PMMA/SiO₂. La densité et la dureté des matériaux peuvent être ajustées par la composition initiale des matériaux. Le module élastique ainsi que la stabilité thermique de nanocomposites de classe II sont supérieurs à ceux du PMMA seul.

I.2. Mode opératoire adopté pour la préparation de films minces hybrides PMMA-SiO₂

L'analyse des travaux relatés dans la littérature et traitant de matériaux PMMA-SiO₂ élaborés par voie sol-gel montre clairement l'impact de la fonctionnalisation du polymère par un trialkoxysilane sur l'homogénéité des matériaux et ce, en dépit des inconvénients présentés par certains auteurs : tout d'abord la synthèse d'un PMMA fonctionnalisé, alors que de nombreux PMMA sont commercialisés, puis la conservation de ce polymère fonctionnalisé dans des conditions destinées à éviter l'hydrolyse-condensation des groupements alcoxy introduits. L'introduction de fonctions trialkoxysilanes le long des macromolécules de polymère permet de créer des liaisons covalentes entre les deux composantes qui vont améliorer la cohésion du matériau hybride, assurée alors par le réseau de liaisons hydrogène.

Nous avons choisi, pour la première partie de ce travail, de synthétiser des matériaux hybrides dits de **classe II** selon le mode opératoire qui sera détaillé dans ce paragraphe. Un matériau hybride de classe II est caractérisé par l'existence d'interactions fortes (covalentes) entre les composantes organiques et inorganiques. Afin de créer ce type de liaisons entre la silice et le polymère, nous avons choisi de synthétiser un polymère fonctionnalisé par des groupements triéthoxysilane selon les modes opératoires décrits dans la littérature [9], [8], [12].

Nous avons synthétisé un **poly(méthacrylate de méthyle) fonctionnalisé par des groupements triéthoxysilane** par polymérisation radicalaire dans l'acétonitrile (24h, 70°C, sous flux continu d'argon) du méthacrylate de méthyle (MMA) et du méthacryloxypropyltriéthoxysilane (MPTES) en présence de l'amorceur thermique azobisisobutyronitrile (AIBN), (5% molaire de MPTES, 1% en masse d'AIBN par rapport aux monomères organiques). Le polymère est ensuite purifié par précipitation dans le méthanol avant d'être séché à l'étuve (100°C, 12h à 15h) puis broyé. Cet échantillon sera par la suite désigné comme « PMMA fc^é ».

La composante inorganique est obtenue par pré-hydrolyse en milieu acide d'un sol de TEOS (H₂O/TEOS = 4/1 molaire, pH=1 par ajout de HCl). L'utilisation d'un acide est destinée à favoriser l'hydrolyse de l'alcoxyde et d'éviter une condensation trop rapide ; on forme ainsi des espèces peu condensées et davantage susceptibles de se lier au polymère. Le

taux d'hydrolyse est quant à lui ajusté de telle sorte que tous les groupements triéthoxysilane Si-OEt soient susceptibles d'être hydrolysés en groupements silanols Si-OH. Un ajout d'éthanol est effectué de manière sélective de telle sorte que tous les systèmes aient des viscosités similaires au moment de la mise en forme des matériaux.

Les solutions hybrides sont alors obtenues par addition du sol de TEOS pré-hydrolysé à une solution de PMMA fonctionnalisé dissous dans du tétrahydrofurane (concentration 1 g.L^{-1}) ; plusieurs compositions sont réalisées.

Les solutions hybrides sont laissées sous agitation magnétique pendant 48 h. Les couches minces sont alors élaborées par spin-coating (5000 tours/mn) sur substrat de verre float standard fourni par Saint-Gobain (dimensions : $3 \times 3 \text{ cm}^2$). Les substrats sont préalablement nettoyés de telle manière que la surface soit parfaitement hydrophile. Les films sont alors séchés 24 h à température ambiante puis 8 h à 100°C afin de condenser davantage le réseau de silice tout en préservant la phase organique. Le vieillissement d'un gel synthétisé en milieu acide s'effectue par synérèse : un rapprochement des bras morts est induit par la poursuite des réactions de condensation puis le renforcement du gel est accompagné de l'expulsion du liquide des pores ; on observe une contraction du matériau qui se traduit par une éventuelle fissuration du film mince.

II. Caractérisations structurales

Les techniques de caractérisation ainsi que les conditions d'expérimentations sont explicitées dans l'annexe I.

II.1. Caractérisation du polymère fonctionnalisé

II.1.a) Mise en évidence de la réaction de polymérisation

La réaction de polymérisation s'accompagne de la transformation des atomes de carbone vinyliques ^1C et ^3C en, respectivement, un carbone quaternaire ^{3p}C ainsi qu'un groupement méthylène $^{1p}\text{CH}_2$. Le schéma de la réaction de polymérisation radicalaire est explicité sur la figure II-2 tandis que des informations mécanistiques complémentaires sont placées en annexe (Cf. Annexe n°II). L'efficacité de la réaction de polymérisation est mise en évidence par spectroscopie Infrarouge et RMN ^{13}C .

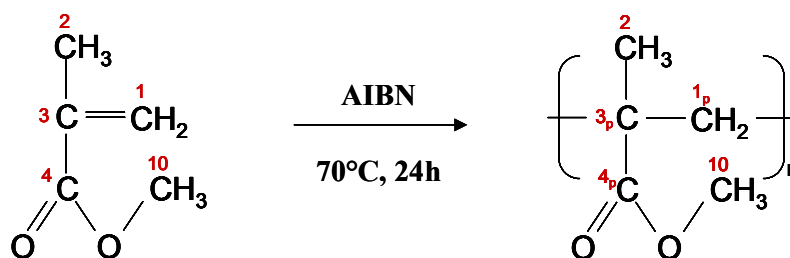


Figure II-2 : Bilan de la réaction de polymérisation du MMA et indexation des atomes de carbone du MMA et du PMMA

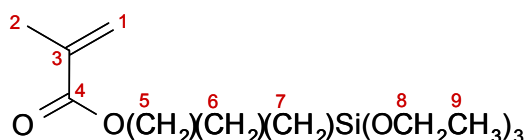


Figure II-3 : Indexation des atomes de carbones du méthacryloxypropyltriéthoxysilane

- Spectroscopie Infrarouge

La figure II-4 présente le spectre d'une poudre de PMMA fonctionnalisé par des groupements triéthoxysilane (synthétisé au laboratoire).

Les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ des monomères organiques MMA et MPTES ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1639 \text{ cm}^{-1}$) sont entièrement consommées au cours du processus de polymérisation. Par contre, on n'observe que très légèrement le déplacement significatif de la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ est déplacée de 1730 à 1735 cm^{-1}) qui accompagne généralement la perte

de la conjugaison des liaisons C=C et C=O ; on remarque néanmoins un certain élargissement de cette bande vers les nombres d'onde élevés.

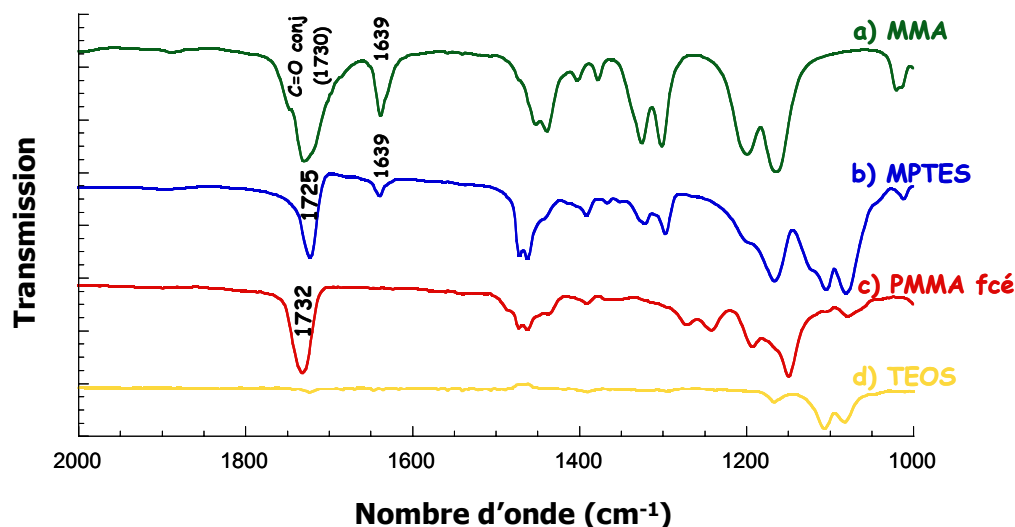


Figure II-4 : Spectres Infrarouge de a) MMA, b) MPTES, c) PMMA *fcé*, d) TEOS

- La RMN 1H en phase liquide permet de vérifier qu'aucune trace de monomère MMA ne subsiste par la disparition des deux triplets attribués aux protons vinyliques vers 5,4 et 6,0 ppm. De nombreuses modifications sont également observées sur les spectres de RMN ^{13}C .

- RMN ^{13}C

Les spectres des monomères sont réalisés en solution (dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$) tandis que celui du PMMA fonctionnalisé est réalisé à l'état solide.

La réaction de polymérisation est à l'origine de plusieurs modifications des spectres :

- disparition des pics correspondants aux atomes de carbone vinyliques à 136 ppm ($^3C=CH_2$) et 125 ppm ($C=^1CH_2$).
- apparition d'un pic à 45 ppm attribué à la formation des atomes de carbone quaternaires 3pC formés suite à la réaction de polymérisation.
- déplacement du pic attribué aux atomes de carbone des groupes $^4pC=O$ au sein de la chaîne macromoléculaire (de 166 ppm à 177 ppm).
- apparition d'un pic à 56 ppm attribué aux atomes de carbone des groupements 1pCH_2 formés par la saturation de la liaison vinylique. Dans cette région, on observe également des pics correspondant aux groupements alcoxy non hydrolysés. On observe tout particulièrement la bande correspondant au groupement méthyle caractéristique de la fonction ester du méthacrylate ^{10}C (52 ppm).

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS du PMMA fonctionnalisé est représenté sur la figure II-5 tandis que les positions des principaux pics sont résumées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Attribution des pics observés par RMN ^{13}C CP-MAS sur des poudres de matériaux hybrides contenant du PMMA fonctionnalisé

MPTES		TEOS	
Attribution	δ (ppm)	Attribution	δ (ppm)
$^7\text{CH}_2\text{-Si}$	7	$\text{O-}^{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$	59
$^2\text{CH}_3\text{-C}$	18	$\text{O-CH}_2\text{-}^{\text{CH}_3}$	18
$^6\text{CH}_2$	22		
$^{\text{3p}}\text{C}$ (quaternaire)	45		
$^{\text{1p}}\text{CH}_2$	56		
$\text{O-}^5\text{CH}_2$	67		
$^1\text{CH}_2=\text{C}$	125		
$^3\text{C}=\text{CH}_2$	136		
$^4\text{C}=\text{O}$	168		
$^{\text{4p}}\text{C}=\text{O}$	177		

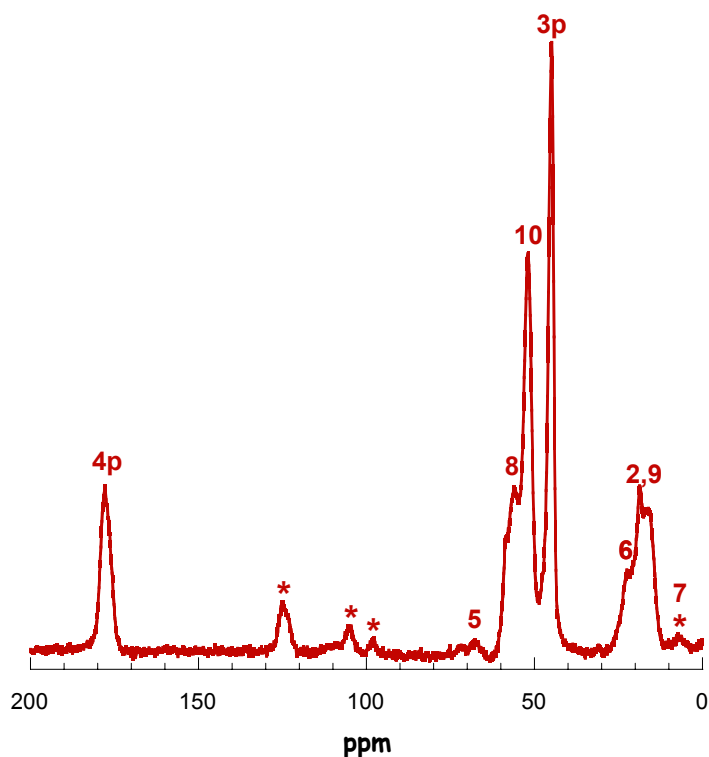


Figure II-5 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du PMMA fonctionnalisé. * : bandes de rotation

II.1.b) Présence et conservation des groupements triéthoxysilane

La présence des atomes de silicium trifonctionnels T^2 est tout d'abord mise en évidence par analyse chimique élémentaire des éléments carbone et silicium : le rapport massique Si/C expérimental est proche de celui correspondant aux pesées initiales et valent respectivement $Si/C_{exp} = 0,0205$ et $Si/C_{th} = 0,0226$.

Puis la RMN ^{29}Si nous a permis de caractériser l'état de condensation de ces unités T. L'existence d'un pic unique T_0 à -46 ppm (Figure II-6a), identique à celui obtenu pour l'agent de couplage MPTES seul (RMN ^{29}Si du méthacryloxypropyltriéthoxysilane à l'état liquide dans $CDCl_3$), montre la conservation des groupements triéthoxysilane le long de la chaîne de PMMA fonctionnalisé ; ceux-ci ne sont pas condensés ni même hydrolysés.

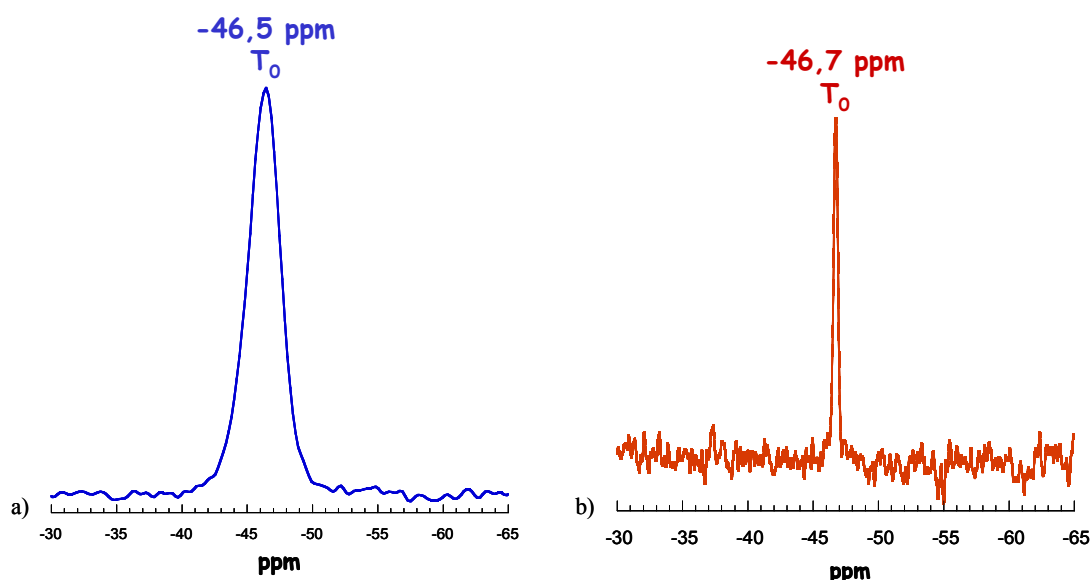


Figure II-6 : Spectres RMN ^{29}Si CP-MAS a) du PMMA fonctionnalisé par 5% de MPTES et b) d'un copolymère constitué de 30% de MPTES et de 70% de PMMA (composition molaire)

Il est également intéressant de noter que, contrairement à certaines observations relatées dans la littérature, les groupements triéthoxysilane du PMMA synthétisé au Laboratoire sont stables pendant plusieurs mois (stockage d'environ 10g de PMMA dans des piluliers en polyéthylène). La copolymérisation de 30% en moles de MPTES (contre 5% au sein du PMMA fonctionnalisé utilisé pour préparer les échantillons de nanoindentation) avec 70% de MMA conduit à un polymère stable au sein duquel les groupements triéthoxysilane sont conservés non hydrolysés comme en atteste le spectre de RMN ^{13}C (en phase liquide) effectué 9 mois après la synthèse (Figure II-6b).

² Notation des sites trifonctionnels : les différents types d'environnement des atomes trifonctionnels sont dénommés T_i où i renvoie au nombre d'atomes d'oxygènes pontant un autre atome de silicium. T_0 : $XSi(OR)_3$, T_1 : $XSiO(OR)_2$, T_2 : $XSiO_2(OR)$, T_3 : $XSiO_3$ où R est un groupement alkyl et X est un atome d'hydrogène, une fonction organique polymérisable ou non.

II.1.c) Autres caractérisations

La masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ du polymère obtenu ainsi que l'indice de polymolécularité I_p ont été déterminés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC ou GPC) dans le THF ; nous avons ainsi obtenu $\overline{M}_w = 55\,000\text{ g.mol}^{-1}$ (éq. PMMA) et $I_p < 2$.

La température de transition vitreuse est déterminée par analyse enthalpique différentielle (DSC) et vaut $T_g = 115^\circ\text{C}$.

II.2. Caractérisation des matériaux hybrides

Les films minces hybrides sont réalisés par enduction centrifuge (5000 tours/mn pendant 40s) des solutions hybrides obtenues par addition du sol de TEOS préhydrolysé à une solution de PMMA fonctionnalisé dissous dans du THF dans les proportions *molaires* suivantes : PMMA fc^é/TEOS = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 (les échantillons sont nommés PMMAX où X représente la fraction molaire de PMMA). Par analyse chimique élémentaire des éléments carbone et silicium ainsi que par analyse thermogravimétrique (sous flux d'oxygène), nous avons vérifié que les compositions expérimentales correspondent à celles attendues par les pesées (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Compositions des matériaux hybrides synthétisés

Echantillon	Si/C th massique	Si/C exp massique	% PMMA fc ^é th massique	% PMMA fc ^é exp massique
PMMA fc ^é	0,0246	0,0208	100%	100%
PMMA75	0,1883	0,1652	75%	78%
PMMA50	0,5158	0,4578	50%	53%
PMMA25	1,4982	1,3050	25%	28%

Remarque : le pourcentage massique d'oxyde présent au sein du matériau est calculé en supposant que la condensation de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en SiO_2 est totale. Cette condition n'est pas remplie, comme le montre les spectres RMN ^{29}Si CP-MAS (Figure II-8) mais permet une première estimation de la composition des matériaux.

II.2.a) Nature de l'interface

La RMN liquide du ^{29}Si nous a permis, dans un premier temps, de caractériser l'état de condensation des espèces présentes en solution au moment du dépôt des films. Les atomes de silicium présents en solution au moment du dépôt sont principalement situés dans des environnements de type Q_2 et Q_3 comme le montrent les spectres réalisés sur les matériaux hybrides de composition PMMA75, PMMA50 et PMMA25 (Figure II-7).

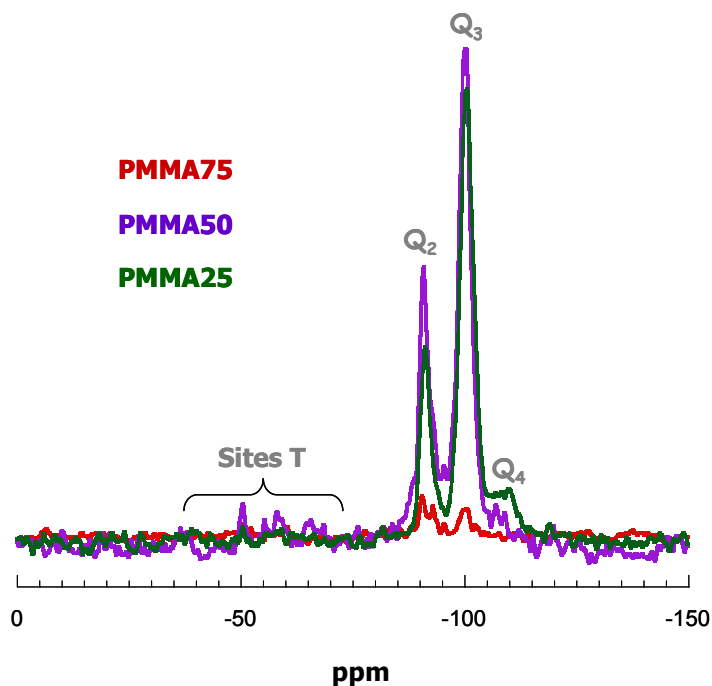


Figure II-7 : Spectres RMN ^{29}Si des solutions hybrides avant le dépôt par spin-coating

- Existence d'une liaison covalente

Notre objectif était de synthétiser des matériaux hybrides de classe II. Nous avons par conséquent vérifié que les composantes organique et inorganique sont bien liées par une liaison covalente et que les fonctions triéthoxysilane du PMMA ont bien cocondensé avec le TEOS préhydrolysé.

Dans le but d'obtenir une référence concernant l'hydrolyse des unités T, nous avons hydrolysé le PMMA fonctionnalisé ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3$, $\text{pH}=1$ – HCl) ; l'hydrolyse conduit à la formation d'espèces T_1 et T_2 caractérisés par un déplacement du pic initial T_0 (-46 ppm) vers les champs forts : on observe ainsi deux pics à -50 et -57 ppm tandis que le pic situé à -46 ppm a disparu (Figure II-8).

L'analyse, dans les mêmes conditions, des compositions hybrides PMMA75 et PMMA50 conduit à deux spectres similaires (Figure II-8). Deux massifs sont obtenus dans les deux cas : le premier correspond aux unités trifonctionnelles T du polymère (-40 ; -80 ppm) tandis que le second correspond aux unités tétrafonctionnelles Q du gel de silice (-80 ; -120 ppm). Les unités T sont difficilement observables du fait de la faible abondance naturelle du silicium et de la faible quantité de silicium au sein du polymère (en particulier pour l'échantillon PMMA25). Lors de la formation du matériau hybride, des espèces T_2 et T_3 sont formées ; la présence d'espèces T_3 , non observée pour un PMMA fonctionnalisé hydrolysé, traduit certainement la formation d'une liaison covalente entre les groupements triéthoxysilane du polymère et la silice amorphe.

La RMN ^{29}Si CP-MAS à l'état solide nous a donc permis, sur des films épais réalisés dans les mêmes conditions que les films minces, de mettre en évidence la présence d'interactions chimiques fortes.

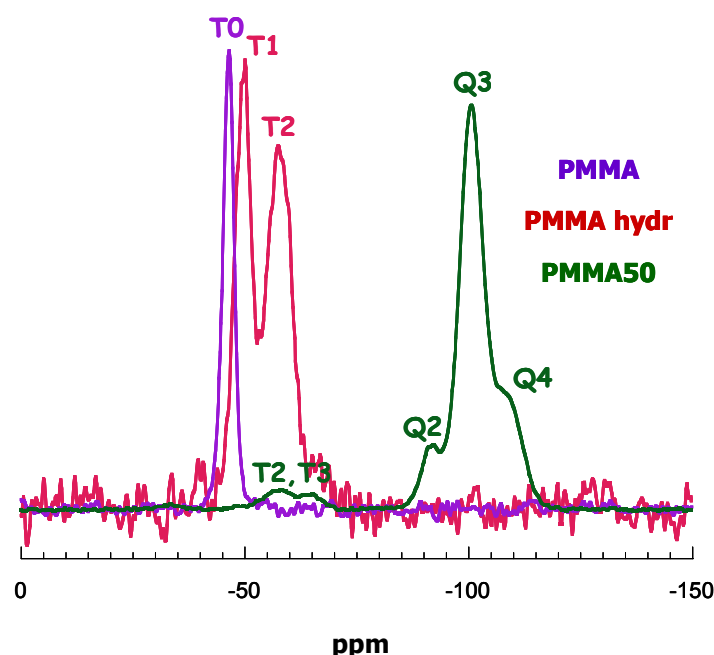


Figure II-8 : Spectres RMN ^{29}Si CP-MAS de : a) PMMA fonctionnalisé, b) PMMA fonctionnalisé hydrolysé, c) Hybride PMMA50

De plus, des expériences de RMN ^{29}Si MAS nous ont permis de quantifier la répartition des différents sites de silicium tétrafonctionnels au sein des matériaux hybrides PMMA75, PMMA50 et PMMA25. Les résultats des simulations effectuées sont reportés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Proportions des différentes unités Q d'après les spectres RMN ^{29}Si MAS

Echantillon	Q ₂		Q ₃		Q ₄	
	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%
PMMA75	-91,5	14	-100,5	47	-108,8	39
PMMA50	-90,9	12	-100,5	47	-109,3	41
PMMA25	-91,5	10	-100,7	45	-110,0	45

- Réseau de liaisons hydrogène

Les matériaux hybrides de classe II sont caractérisés par le fait qu'une fraction des composantes organique et inorganique sont liées de manière covalente mais cela n'exclut en rien la présence d'un réseau de liaisons hydrogène qui permettra de renforcer davantage la cohésion du matériau tout en évitant des ségrégations de phase locales. Ces interactions acide-base sont favorisées par les propriétés basiques (au sens de Brønsted) du groupement

carbonyle du PMMA ainsi que par la nature acide de la silice. Dans le cas des matériaux considérés dans ce chapitre, il est mentionné dans la littérature [13], [14] que de telles interactions peuvent être mises en évidence par spectroscopie Infrarouge. Delattre [15] a également étudié les effets de l'hydrolyse sur les pics observables par spectroscopie Infrarouge.

Deux régions sont intéressantes pour la caractérisation de matériaux hybrides PMMA-SiO₂. La première [1800 – 1150 cm⁻¹] est relative aux groupements méthacrylates tandis que la seconde [1150 – 600 cm⁻¹] est constituée de bandes de vibration mettant en jeu des atomes de silicium ainsi que quelques bandes relatives à la partie organique.

Le dédoublement (ou élargissement par la présence d'un épaulement) de la bande qui correspond à la vibration d'étirement de la liaison $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720 cm⁻¹ (apparition d'une deuxième composante à 1705 cm⁻¹) résulte de l'existence de liaisons hydrogène qui s'établissent entre les groupements carbonyles du PMMA et les groupements hydroxyles Si-OH de la silice, l'éthanol ou l'eau. On observe également la disparition de la bande intense à 1086 cm⁻¹ attribuée aux groupements Si-O-C (après hydrolyse) et l'apparition de bandes à 915 cm⁻¹, 1024 cm⁻¹ et d'un massif compris entre 1050 et 1120 cm⁻¹. Ces dernières bandes sont respectivement attribuées aux déformations de groupements Si-OH, au méthanol et aux liaisons Si-O-Si. L'analyse du massif correspondant aux liaisons Si-O-Si s'avère cependant délicate dans la mesure où le pic correspondant se présente sous la forme d'une unique bande large, due à une forte distribution d'entités polymères par la multitude de structures, d'angles de liaison...qui contribuent à la largeur de bande. Les principales bandes infrarouge sont résumées dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Principales bandes d'absorption des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ en spectroscopie infrarouge

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1719	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1705	$\nu(\text{C}=\text{O}---\text{H})$
1639	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1086	$\nu_a(\text{Si-O-C})$
1120-1050	$\nu_a(\text{Si-O-Si})$
1024	$\nu(\text{C-O})$ éthanol
915	$\nu(\text{Si-OH})$

II.2.b) Propriétés thermiques

- *Les analyses thermogravimétriques* des matériaux hybrides sont réalisées sous deux atmosphères différentes : inerte (N_2) ou oxydante (O_2). Les pertes de masse mesurées sont quasiment égales quelque soit l'atmosphère imposée ; tout le PMMA se dégrade donc sous atmosphère inerte.

La dégradation du PMMA présent au sein du nanocomposite s'effectue, sous atmosphère inerte, au travers de plusieurs pertes de masse successives. De nombreux travaux [16], [17], [18] traitent de la tenue thermique du PMMA obtenu par voies radicalaire et ionique ; dans le cas d'un PMMA radicalaire, la présence d'enchaînements T-T (formés au cours de la réaction de terminaison par dismutation de la polymérisation) diminue sa stabilité thermique en promouvant des scissions homolytiques le long des chaînes. Les extrémités insaturées sont également responsables d'une dégradation initiée par la propagation d'un radical (induit par la présence des T-T) d'un groupe vinyle le long de la chaîne de polymère. Enfin, la dégradation finale du matériau se déroule par des ruptures aléatoires le long de la macromolécule [16], [17].

Varma et coll. [9] ont montré que des PMMA fonctionnalisés par du MPTMS sont stables jusqu'à $160^\circ C$; la dégradation du polymère est cependant lente à cette température et les pertes de masse sont encore peu marquées. La dérivée de la courbe de perte de masse présente trois à quatre maxima, signes d'une dégradation en plusieurs étapes successives qui ne devient totale qu'aux alentours de $420^\circ C$. Le comportement thermique du PMMA n'est pas modifié de manière significative par l'introduction de MPTMS le long de la macromolécule. La spectroscopie de masse couplée aux analyses thermogravimétriques montre la dépolymérisation du PMMA au cours du chauffage (conduisant à la formation de MMA et de MPTMS) bien que le MPTMS ne soit pas détecté par spectroscopie de masse du fait de la fragmentation probable de la chaîne alkyle [9].

L'hydrolyse des fonctions trialkoxysilane du PMMA fonctionnalisé entraîne la condensation des groupements silanols Si-OH formés qui équivaut à la réticulation des chaînes de PMMA. Le PMMA fonctionnalisé hydrolysé n'est pas soluble dans le THF et une dégradation plus tardive est attendue suite à la réticulation réalisée. L'ampleur de la réticulation dépend de la teneur en agent de couplage au sein du copolymère et le taux d'hydrolyse. Pour de faibles teneurs en organosilane, les pertes de masse mesurées pour les copolymères hydrolysés sont similaires à celles des copolymères non hydrolysés. Cependant dès l'introduction de 30% molaire de MPTMS, le polymère hydrolysé se dégrade en une seule étape à partir de $250^\circ C$ (alors que le PMMA se dégrade généralement à partir de $200^\circ C$) [9].

Les analyses que nous avons effectuées sous atmosphère oxydante (O_2) conduisent à la formation de silice sans résidu carboné et nous permettent par conséquent de confirmer l'adéquation des rapports massiques expérimentaux polymère/silice avec ceux prévus obtenus par pesée. Dans les deux cas, on observe sur la figure II-9 que l'introduction de silice au sein du polymère permet de gagner $50^\circ C$ de tenue thermique (PMMA75 vs PMMA fc^é). En revanche, l'augmentation de la teneur en silice ne permet pas d'augmenter davantage la tenue thermique du matériau.

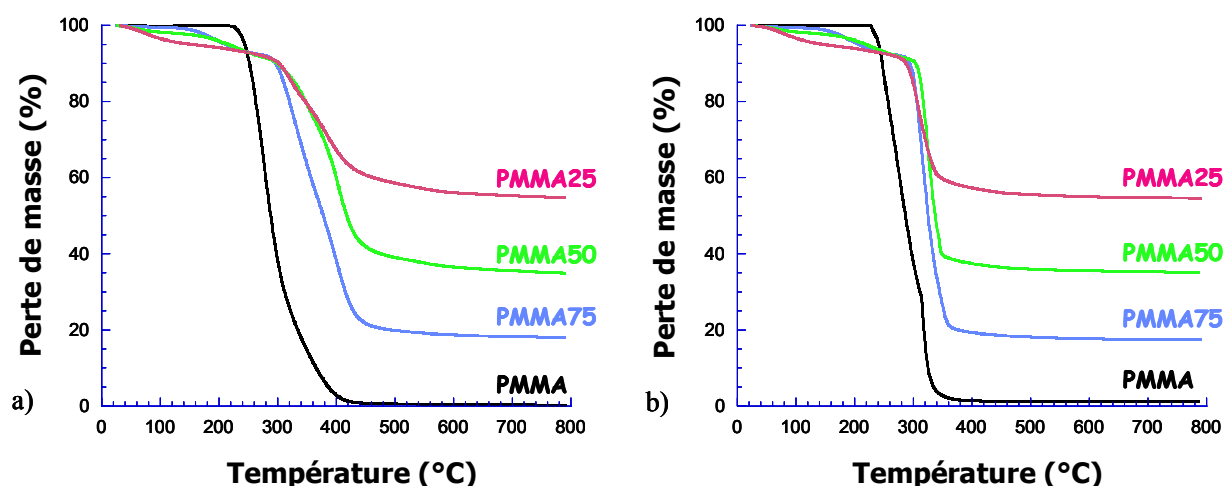


Figure II-9 : Analyses thermogravimétriques du PMMA fonctionnalisé et des matériaux hybrides sous atmosphère a) inerte (N_2) et b) oxydante (O_2)

La tenue thermique d'un matériau hybride organique-inorganique résulte de la compétition entre les deux effets suivants :

- La synthèse de silice en milieu acide conduit à la présence de nombreux groupements silanols en surface des objets formés ; cela permet d'augmenter les interactions entre la silice et le PMMA (via les liaisons hydrogène $Si-OH \cdots O=C$). La modification de la densité électronique autour des macromolécules permet de stopper le phénomène de dépolymérisation tandis que les particules de silice jouent un rôle de barrière qui prévient le relargage des produits de la dégradation : les résidus sont plus stables thermodynamiquement [19].
- Néanmoins, le PMMA présent au sein d'un nanocomposite peut être moins stable que le matériau massif dans la mesure où la conductivité thermique de la silice ($1,2$ à $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est supérieure à celle du PMMA ($0,17$ à $0,19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; le confinement du polymère ajoute à sa fragilité thermique (concentration d'énergie thermique) [20].

La combinaison de ces deux effets entraîne une tenue thermique quasi-similaire quelque soit la composition organique/inorganique du matériau ; en effet, l'introduction de

silice induit simultanément une protection des espèces organiques tout en favorisant la propagation de l'énergie thermique.

- *L'analyse enthalpique différentielle* (DSC classique et modulée) nous a permis de mesurer les températures de transition vitreuse ainsi que les variations de capacités calorifiques des matériaux hybrides. Une augmentation de la température de transition vitreuse est observée pour le matériau hybride de composition PMMA fc^é/TEOS = 75/25 ($T_g = 125^\circ\text{C}$ et $T_g = 115^\circ\text{C}$ pour le PMMA fonctionnalisé) tandis qu'aucune transition vitreuse n'est observée pour les échantillons dont la teneur en composante organique est inférieure à 50% (resp. 50%, 25% et 0%). L'augmentation de la température de transition vitreuse (accompagnée d'une diminution de la variation de capacité calorifique) puis la disparition de la transition vitreuse peut être expliquée par une diminution de la mobilité des chaînes due à une augmentation progressive du confinement du polymère par le réseau de silice (Figure II-10 et Tableau II-5).

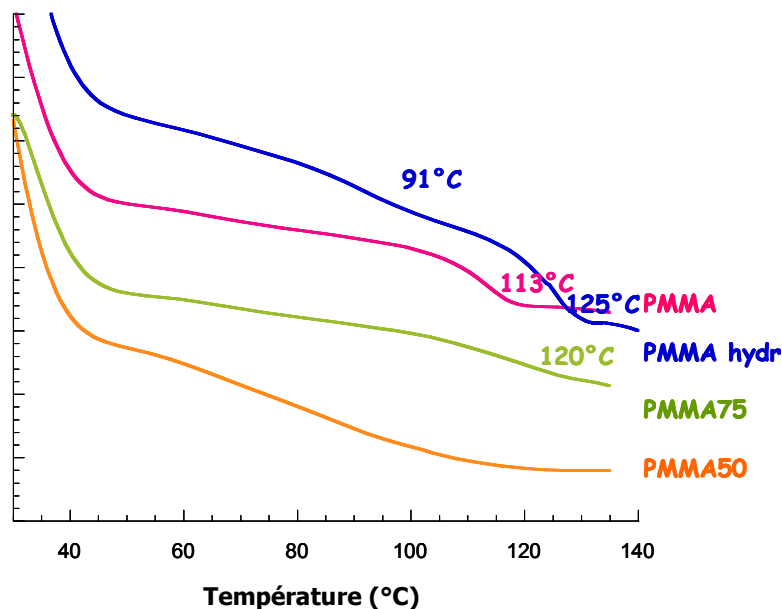


Figure II-10 : Courbes DSC des matériaux hybrides

Tableau II-5 : Résultats des analyses DSC effectuées sur les matériaux hybrides

Echantillon	T_g ($^\circ\text{C}$)		ΔC_p ($\text{J.g}^{-1}\text{C}^{-1}$)
	DSC classique	DSC modulée	
PMMA fc ^é	115	105	0,290
PMMA fc ^é hydrolysé	125		
PMMA75	120	111	0,220
PMMA50	-	156	0,037
PMMA25	-	-	

II.2.c) Répartition des phases

La **transparence optique** est un critère d'homogénéité des phases organique et inorganique. Le matériau hybride est transparent lorsque la taille des différents domaines est inférieure à 400 nm ; il n'y a alors pas de diffusion de la lumière. Tous les films minces hybrides de classe II préparés dans ce chapitre sont transparents. L'observation en quatre points de la section des revêtements par **microscopie électronique à balayage** à effet de champ révèle en effet des matériaux homogènes (Figure II-11).

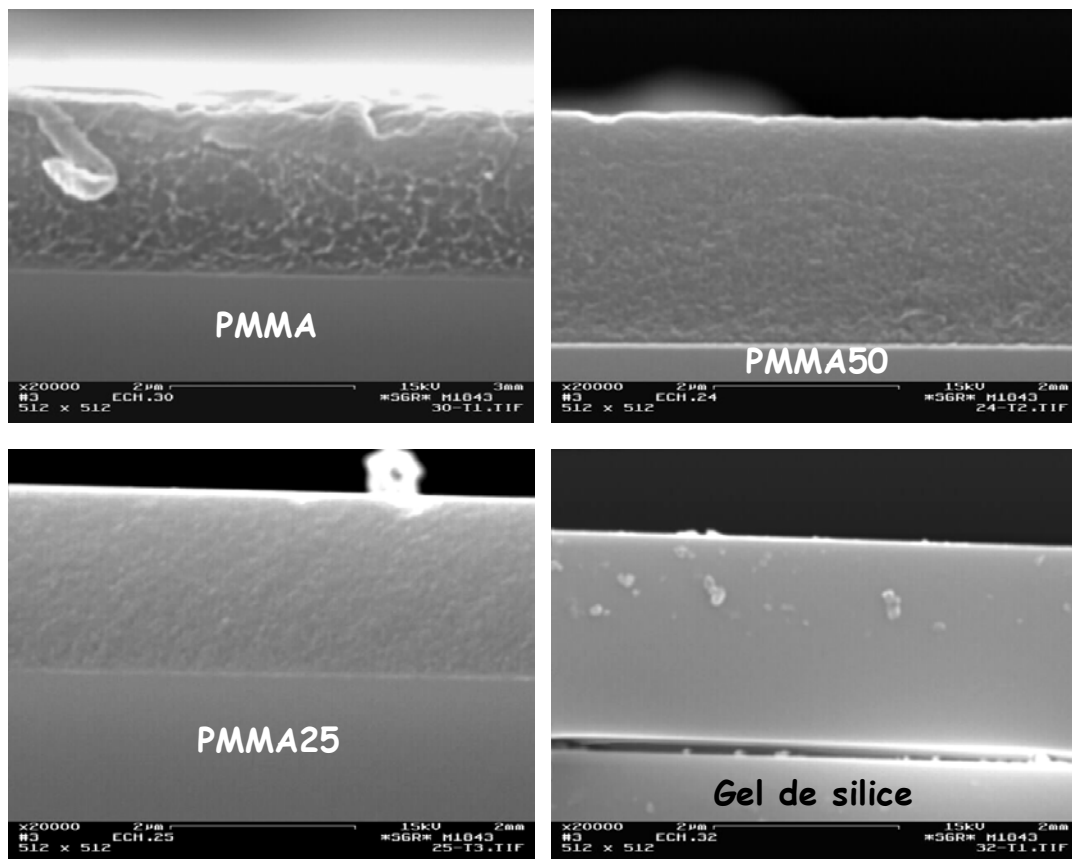


Figure II-11 : Observation par microscopie électronique à balayage en mode d'électrons secondaires de la tranche de a) PMMA f_c^c , b) PMMA75, c) PMMA50 et d) PMMA25

III. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation

L'objectif du test de nanoindentation est la détermination des propriétés mécaniques locales d'un matériau. Cette technique est appropriée à l'étude des couches minces dans la mesure où elle ne nécessite qu'une très faible quantité de matière. Malgré la simplicité de la mise en œuvre d'un tel essai, l'exploitation des résultats s'avère néanmoins délicate. Nous nous sommes en effet heurtés à deux principaux obstacles :

- la sensibilité de la réponse mécanique à l'histoire du chargement
- la détermination des propriétés mécaniques du film mince et non pas celles du complexe {substrat-film}

Avant de présenter les solutions que nous avons envisagées pour pallier à ces deux difficultés, nous allons dans un premier temps, expliciter le principe général d'un essai d'indentation ainsi que son application à des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

III.1. Mise au point d'une procédure de test

III.1.a) Principe général

Un essai d'indentation consiste à mesurer, sous charge, la pénétration d'un poinçon dans un échantillon dans le but de mesurer ses propriétés élastoplastiques (Figure II-12a). Lorsque la charge appliquée par l'indenteur est très faible (quelques centaines de milliNewton au maximum), on parle d'essai de nanoindentation. La charge est contrôlée très précisément tout en mesurant continûment le déplacement du poinçon ; on obtient alors une courbe charge-déplacement caractéristique du matériau étudié qui représente le cycle de charge-décharge effectué (Figure II-12a). La charge correspond à une déformation élasto-plastique du matériau tandis que la décharge rend compte de la restitution de l'énergie élastique au matériau. Des grandeurs telles que la profondeur de l'empreinte résiduelle h_f (dans le cas où une déformation plastique apparaît), la profondeur de pénétration totale du poinçon h_m ou la raideur de l'échantillon S sont directement mesurables sur cette courbe. Enfin, h_s caractérise l'affaissement de la surface au cours d'un essai de nanoindentation et sera définie plus précisément par la suite (Figure II-12b).

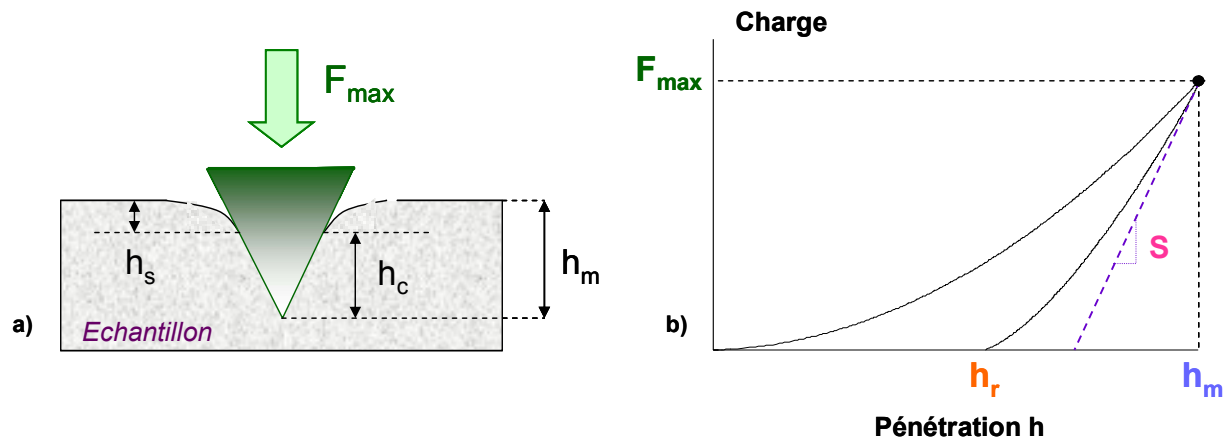


Figure II-12 : a) Schéma en coupe de l'empreinte d'indentation sous charge, b) Allure d'une courbe charge-déplacement

Diverses méthodes de traitement des données tentent de déduire de la courbe de décharge la surface de contact A_c entre l'indenteur et l'échantillon car l'obtention de cette grandeur permet ensuite de déterminer la **dureté H** ainsi que le **module d'indentation E** du matériau.

- Détermination de la dureté H

Les essais classiques d'indentation consistent en l'application d'un indenteur soumis à une force donnée sur la surface plane et polie d'un matériau, puis à mesurer la taille de l'empreinte (à partir d'une observation optique) dont on déduira la dureté recherchée ; cette dernière est définie comme le rapport entre la force appliquée et l'aire mesurée de l'empreinte (de tels rapports peuvent être consignés dans des abaques).

En nanoindentation instrumentée, il convient de modifier légèrement cette définition. La surface à considérer est cette fois la surface de contact entre l'indenteur et l'échantillon au lieu de l'aire de l'empreinte résiduelle d'indentation et la dureté est alors exprimée comme suit :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (1)$$

F_{max} est la charge maximale appliquée et $A_c = 24,56 \cdot h_c^2$ pour un indenteur Berkovitch parfait (pyramide à base triangulaire).

Un avantage de la nanoindentation instrumentée est de ne pas nécessiter d'image de la surface pour mesurer la dureté du matériau dans la mesure où A_c est déterminée directement à partir de la courbe charge-déplacement.

- Détermination du module d'indentation E

Le **module d'Young** (appelé également **module d'élasticité**) peut être déterminé à partir de la courbe de décharge d'un test de nanoindentation [21] ; en effet, même les matériaux qui subissent une déformation plastique au cours de la charge présentent une décharge élastique.

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \text{ est le module d'indentation composite matériau-indenteur} \quad (2)$$

☞ $S = \partial F / \partial h$ représente la rigidité au contact du matériau (pente de la tangente à la courbe de

décharge au maximum de charge $F_{\max}$).

☞ ν représente le coefficient de Poisson du matériau.

☞ β est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Berkovitch, $\beta = 1,034$.

$$\text{Le module composite } E^* \text{ vaut : } \frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_D^2}{E_D} + \frac{1 - \nu_E^2}{E_E}$$

où les indices E et D représentent respectivement l'échantillon et le diamant constitutif de l'indenteur. De la connaissance des caractéristiques du diamant ($E_D = 1141$ GPa et $\nu_D = 0,07$), il est possible de déterminer le **module d'indentation réduit E_r du matériau** (Eq.3).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_E^2}{E_E} \quad (3)$$

Bien que controversé, l'ensemble de ces relations est unanimement utilisé dans la mesure où aucune autre solution analytique n'existe pour l'instant.

- Détermination de l'aire de contact A_c

La principale difficulté réside dans l'évaluation de l'aire de contact, à charge maximale, entre l'indenteur et l'échantillon. Deux méthodes principales (Doerner & Nix, Oliver & Pharr) permettent de déterminer la profondeur d'indentation à charge maximale h_c et par conséquent l'aire de contact A_c .

- **La méthode de Doerner et Nix** [22] assimile la courbe de décharge à sa tangente au point de charge maximale ; h_c représente alors l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses (déplacement du poinçon). Cette méthode suppose un poinçon plat asymétrique et pour lequel la surface de contact ne varie pas au cours du processus de charge-décharge. La pénétration vraie h_c est alors donnée par la formule :

$$h_c = h_t = h_m - \frac{F_{\max}}{S}$$

Des résultats satisfaisants sont obtenus pour des matériaux très plastiques qui présentent une courbe de décharge quasi-verticale mais la relaxation de l’empreinte n’est absolument pas prise en compte.

- **La méthode d'Oliver et Pharr** [23] consiste à approcher la courbe de décharge par une loi puissance : $F = A \cdot (h - h_r)^m$ où $1 < m < 2^3$ et h_r est la profondeur résiduelle de l’empreinte d’indentation. La profondeur vraie d’indentation est alors définie comme suit : $h_c = h_m - h_s$ h_s représente l’enfoncement de la ligne de contact par rapport à la surface initiale et h_m la profondeur d’indentation au maximum de charge. D’après les travaux de Sneddon [24] sur le comportement des indenteurs coniques, les auteurs ont quantifié l’enfoncement de la surface initiale par la relation :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S}$$

ε dépend de la géométrie de l’indenteur. La pénétration vraie est alors donnée par la relation :

$$h_c = h_m - \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S} \quad (4)$$

La forme de l’indenteur Berkovitch est assimilée à celle d’un paraboloïde de révolution ; on fixe alors la valeur de ε comme étant $\varepsilon = 0,75$. Ce coefficient permet de prendre en compte la variation de la surface de contact pendant la décharge (conséquence de la relaxation de l’empreinte). Dans le cas où $\varepsilon = 1$, on retrouverait l’expression de Doerner et Nix.

- **Woigard et Dargenton** [25] ont montré que ε pouvait être déterminé à partir de m :

$$\varepsilon = m \cdot (1 - \gamma)$$

$$\text{et } \gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\Gamma\left[\frac{1}{2}n + \frac{1}{2}\right]}{\Gamma\left[\frac{1}{2}n + 1\right]} \text{ et } n = \frac{1}{m - 1}$$

L’évolution de $\varepsilon=f(m)$ est tracée sur la figure II-13 et permet d’illustrer les cas particuliers présentés précédemment. Le logiciel utilisé dans cette étude permet de déterminer $\varepsilon(m)$.

³ L’exposant de la loi puissance (proposé par Oliver et Pharr) pour décrire la courbe de décharge est noté m . **m est compris entre $m=1$** ($\varepsilon = 1$, poinçon plat, pas de variation de l’aire de contact) **et $m=2$** ($\varepsilon = 0,725$, poinçon conique) [24]. Les résultats expérimentaux montrent que $m \sim 1,5$ pour un indenteur Berkovitch (soit $\varepsilon = 0,75$, poinçon paraboloïde d’après Oliver et Pharr). ε peut être directement calculé à partir de m , comme l’ont montré Woigard et Dargenton [25].

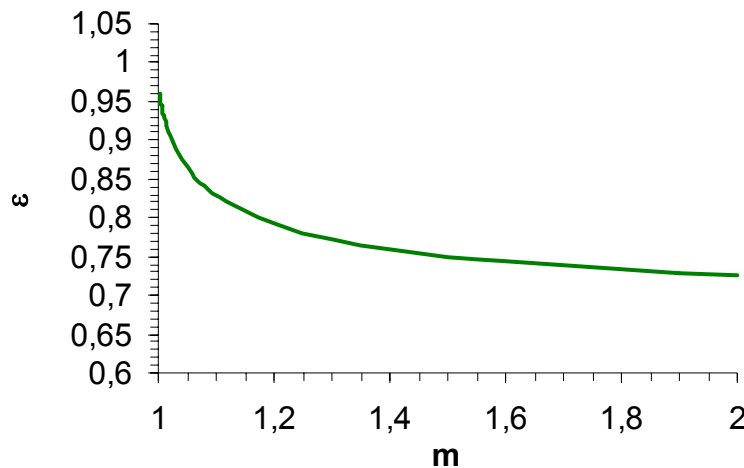


Figure II-13 : Variation de ε en fonction de m

II.1.b) Instrumentation

Les propriétés mécaniques des matériaux sont mesurées avec un nanoindenteur NHT commercialisé par CSEM (Suisse). L'indenteur utilisé est un diamant Berkovitch tétraédrique.

Lors de l'indentation, la tête de mesure est amenée au contact de la surface de l'échantillon ; la bague sur laquelle repose la tête sert de référence au déplacement de l'indenteur, lequel est ensuite amené très lentement au contact (Figure II-14). Le système détecte alors une variation de pente de la droite déplacement–temps, ce qui permet à posteriori de localiser la surface de l'échantillon, puis l'indentation commence.

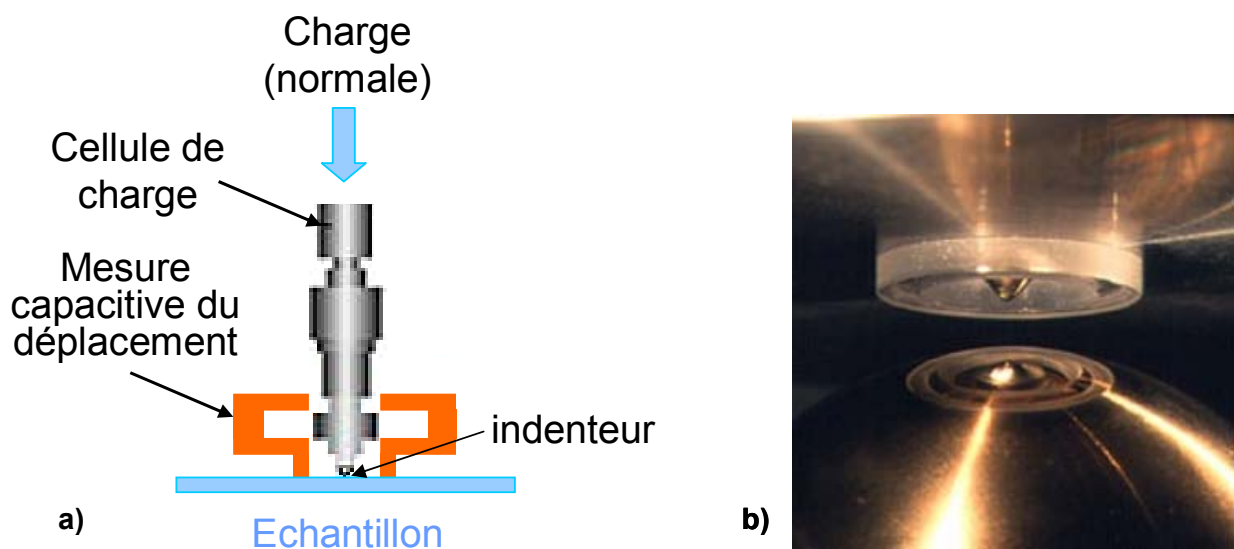


Figure II-14 : a) Schéma de l'appareil ; b) Photo de la bague et du poinçon.

Une calibration préalable de l'appareil est nécessaire afin de compenser la complaisance machine et de déterminer l'aire réelle de contact ; pour ce faire, on utilise un

matériau dont le module d'Young est connu : la silice par exemple ($E = 72,5$ GPa et $\nu = 0,17$). On réalise alors une série d'indentations sur ce matériau afin de déterminer l'aire de contact A_c , calculée à partir du module d'Young supposé indépendant de la charge appliquée, en fonction des valeurs de h_c déterminées expérimentalement ; on ajuste alors A_c en fonction de h_c par un polynôme de degré 2 dans notre cas :

$$A_c = 21,48 \cdot h_c^2 + 1087 \cdot h_c + 3000$$

Cet appareil permet de programmer une série d'empreintes géométriques et d'appliquer différentes charges successives comprises entre 0,25 et 300 mN (les conditions d'expérimentation sont décrites dans l'annexe III). Il est également muni d'un microscope optique destiné à observer la zone indentée.

III.1.c) Mise au point d'une procédure de test

- Référence : essai sur le substrat

Nous avons, dans un premier temps, appliqué une procédure de test classique pour déterminer les propriétés mécaniques du substrat. Il s'agit de faire subir au matériau un simple cycle de charge/décharge dans les conditions suivantes : plusieurs charges comprises entre 0,25 mN et 300 mN sont appliquées de telle façon que **chaque essai dure une minute**.

Cette étude préliminaire a permis de confirmer une prédiction du modèle d'Oyen et Cook : la réponse du poly(méthacrylate de méthyle) est déterminée par la durée totale du test (Figure II-15) [26].

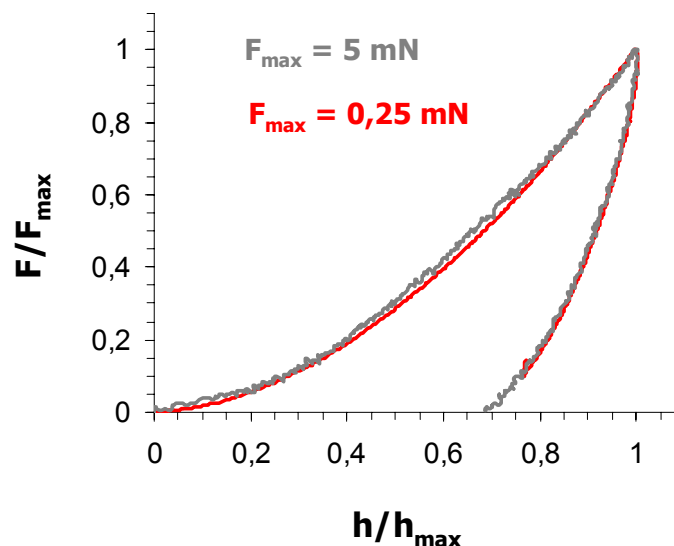


Figure II-15 : Effet de la durée du test d'indentation sur les effets viscoélastiques pour le substrat de PMMA

Pour chaque essai, on obtient une courbe charge – déplacement de laquelle on déduit le module d'indentation E et la dureté H par la méthode d'Oliver et Pharr [23]. Chaque propriété est tracée en fonction de la profondeur vraie de pénétration h_c .

Nous avons ainsi obtenu la dureté et le module d'indentation du substrat : $E = 80$ GPa et $H = 8090$ MPa. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues par des techniques plus classiques (déformation uniaxiale, microindentation) et dépendent légèrement de la charge appliquée (**ISE – Indentation Size Effect**). De nombreuses études ont tenté d'élucider cette dépendance.

- Film de PMMA

Il est bien connu que le comportement mécanique d'un polymère est dominé par l'ampleur des déformations et l'intensité de la contrainte mais également par le rapport entre le temps d'observation et le temps d'application de la contrainte ou de la déformation. De précédents travaux [14] concernant l'indentation de matériaux hybrides de type polymère-silice font mention de certaines précautions à prendre avant d'effectuer le test : cycles de charge-décharge afin de limiter l'effet d'hystérésis lié à la déformation plastique, palier de charge pour s'affranchir du fluage de l'échantillon qui pourrait perturber la décharge finale, utilisée pour le calcul de la dureté H et du module d'indentation E ...

Afin de décider d'une procédure de test adaptée, nous avons effectué des tests de fluage sur le substrat de verre et sur un film de PMMA fonctionnalisé. Une charge constante (2 mN dans notre cas) est maintenue pendant une durée variable (3s, 30s et 300s), pendant laquelle on enregistre le déplacement du poinçon. Tandis que la position de l'indenteur reste stable dans le cas du verre, elle varie fortement dans le cas du PMMA ; la profondeur de pénétration maximale augmente jusqu'à 12% comme l'illustre la figure II-16 !

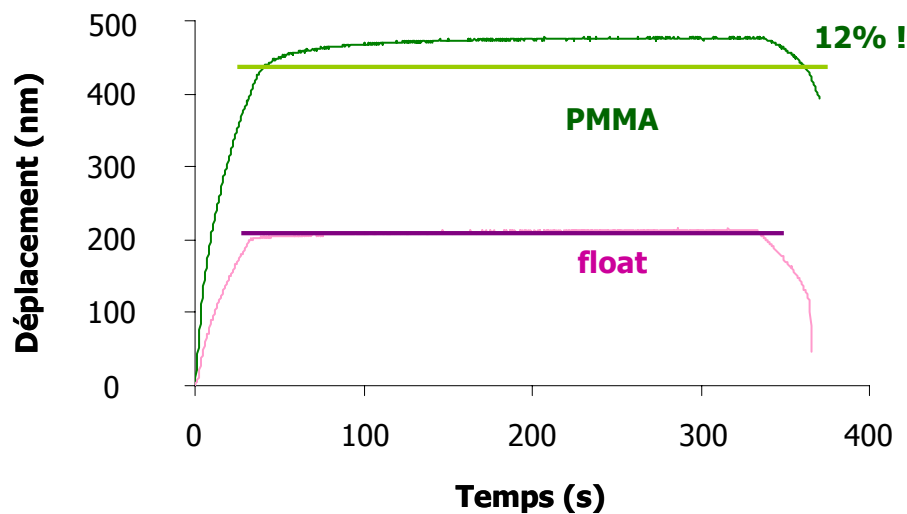


Figure II-16 : Essai de fluage sur un film de PMMA et sur le substrat de verre float par l'application d'une charge de 2 mN pendant 300s. La profondeur maximale de pénétration du poinçon est tracée en fonction du temps

Nous avons de plus observé que la pente de la tangente à la courbe de décharge au maximum de charge (qui n'est autre que la rigidité du contact) est négative ! Il est par conséquent nécessaire d'améliorer la procédure de test afin de corriger la présence de ce « nez » (Figure II-17) qui fausse la détermination du module d'indentation E .

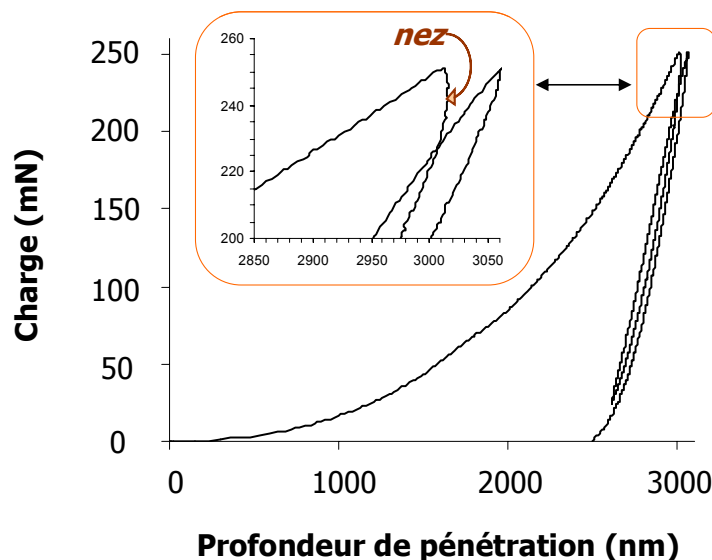


Figure II-17 : Illustration du « nez » présent sur la première courbe de décharge lors d'une procédure de test simple (charge-décharge) sur un film de PMMA75.

Afin de s'assurer que la décharge est élastique, certains expérimentateurs [27], [23] ont choisi de répéter le cycle d'indentation cinq fois ; chaque décharge intermédiaire est stoppée à

10% de la charge maximale avant d'effectuer une nouvelle charge. Si le comportement du matériau est purement élastique, la seconde courbe de décharge (et sq.) est similaire à la première. Frings [27] a appliqué cette procédure à des matériaux hybrides polyester-silice préparés par voie sol-gel ; les conclusions de son étude montrent qu'un second cycle de charge-décharge suffit à corriger de manière satisfaisante les effets viscoélastiques induits par la présence du polymère et qu'il est par conséquent inutile d'en effectuer davantage. Le module d'indentation est calculé à partir de la dernière courbe de décharge mais sous certaine réserve : bien que la forme des courbes des derniers cycles d'indentation soit la même, la profondeur de pénétration de l'indenteur augmente après chaque cycle du fait du fluage. Par conséquent, les valeurs de module obtenues ne sont pas absolues ; néanmoins, en supposant que tous les matériaux étudiés présentent un comportement viscoélastique voisin, les résultats obtenus pourront être comparés.

Suite à ces conclusions, **nous avons choisi d'adopter la procédure de charge-recharge illustrée par la figure II-18 dans le but de limiter les effets viscoélastiques et nous l'avons appliquée à tous les échantillons testés mécaniquement au cours de cette étude.** La durée totale du test est indépendante de la valeur de la charge maximale.

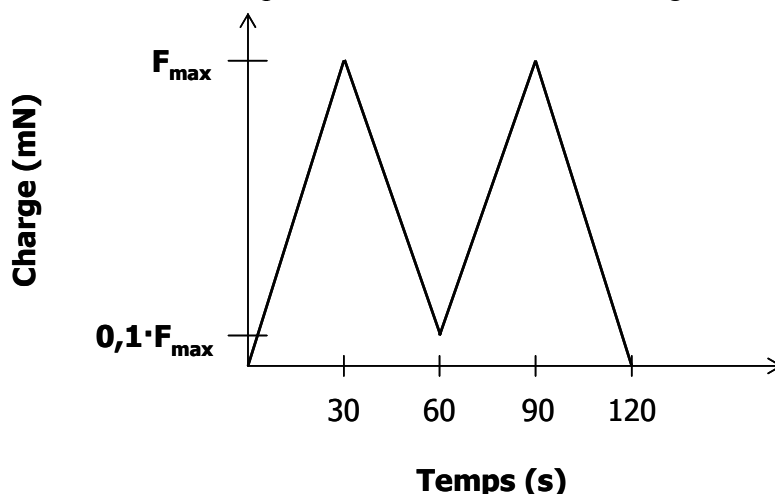


Figure II-18 : Procédure de charge-recharge.

III.1.d) Correction de Tang et Ngan : séquence palier/décharge rapide

Cependant, nous avons également, dans un contexte plus exploratoire, appliqué une autre procédure de test à un nombre limité d'échantillons.

Il s'agit de maintenir la charge maximale durant 30s, après son application progressive (réalisée en 30s comme précédemment), puis de réaliser une décharge 10 fois plus rapide que dans le cas de la première procédure (soit 3s au lieu de 30s) ; cette procédure de test, représentée sur la figure II-19, a été établie afin de stabiliser le matériau durant le palier de charge et de limiter la déformation visqueuse du matériau lors de la décharge.

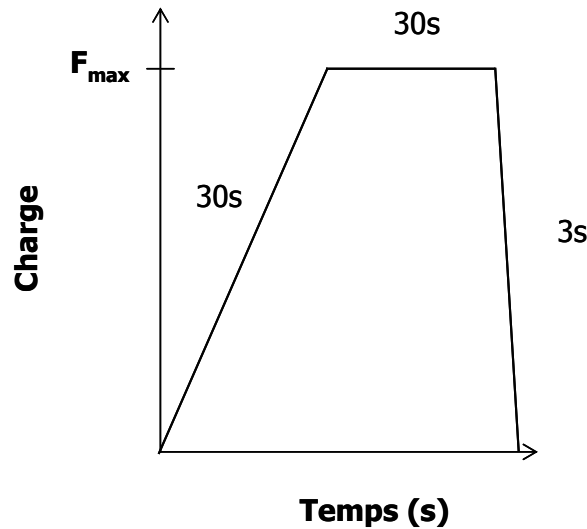


Figure II-19 : Procédure de charge avec palier.

La Figure II-20 présente les courbes obtenues par les deux procédures mentionnées pour l'échantillon PMMA75 (*préparé à Saint-Gobain, $e = 360$ nm*). Un léger « nez » est observé sur la courbe de décharge malgré la réalisation d'un deuxième cycle ; la décharge n'est, par conséquent, pas totalement élastique mais viscoélastique. Dans ce cas, le maximum de pénétration de l'indenteur est atteint après l'application de la charge maximale ce qui entraîne une rigidité négative. Ce « nez » n'est pas observé lors d'une décharge rapide (3s).

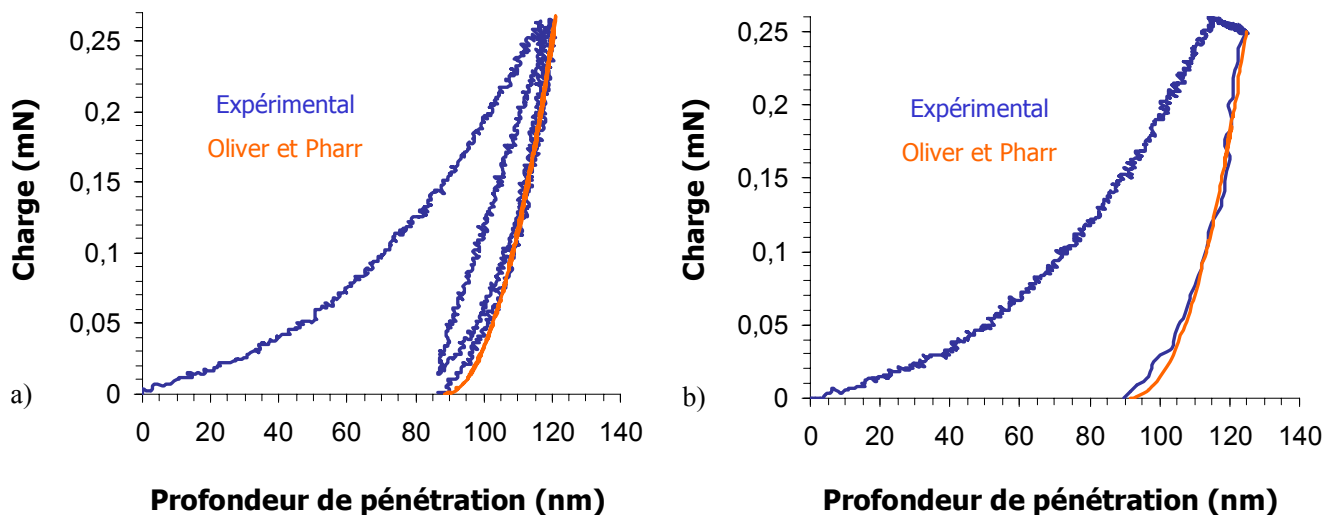


Figure II-20 : Ajustements d'Oliver et Pharr des courbes de décharge obtenue a) par la procédure cyclique et b) par la procédure palier-décharge rapide.

Cependant, une analyse plus détaillée de la courbe de décharge montre que malgré le palier de charge, la décharge de ce type de matériau n'est pas purement élastique. En effet, la courbe de décharge est ajustée selon la loi puissance suivante [23]:

$$P = A \cdot (h - h_r)^m$$

A et m sont deux constantes et h_r est la profondeur d'indentation résiduelle. Dans le cas d'une décharge purement élastique, l'exposant m est inférieur à 2 ; or nous avons obtenu des valeurs de m supérieures à 2 dans le cas des deux procédures employées. Par conséquent, un temps de décharge de 3s est encore insuffisant pour s'affranchir des effets viscoélastiques et ce, malgré la disparition du « nez ». Notons que des expériences effectuées à Saint-Gobain Recherche (en collaboration avec E. Barthel, unité mixte SGR-CNRS, à l'aide du nanoindenteur MTS permettant des mesures dynamiques) ont montré que les effets viscoélastiques disparaissent pour une sollicitation de fréquence de 45 Hz (soit des temps d'expérience de 1/45 s). Il est donc capital de maîtriser le temps d'expérimentation par rapport au temps de relaxation du matériau.

La procédure palier-décharge rapide permet de déterminer le fluage du matériau durant le palier et d'en évaluer l'influence lors de la décharge. **Tang et Ngan [28] proposent de corriger la rigidité du fluage subi par le matériau (Eq.5) :**

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{S} + \frac{\dot{h}_h}{\dot{P}_u} \quad (5)$$

S_c est la rigidité corrigée et S, celle mesurée ; $\dot{h}_h$ représente le taux de pénétration de l'indenteur durant le palier de charge et $\dot{P}_u$ est la vitesse de décharge.

Pour l'échantillon PMMA75 (SGR), la correction représente environ 8% de la complaisance de l'échantillon ($1/S = 60 \text{ nm/mN}$ et $\dot{h}_h/\dot{P}_u = 5 \text{ nm/mN}$). Le module d'indentation est diminué du même taux ; en effet, la profondeur d'indentation (donc l'aire de contact) est peu modifiée. Par conséquent la dureté est très peu affectée par les effets viscoélastiques (Figure II-21).

Les échantillons plus riches en silice (PMMA50 et PMMA25) ressentent également les effets du temps durant le palier de charge bien que le module, la dureté et le temps de relaxation augmentent du fait d'une réticulation plus marquée du polymère par la silice amorphe (la transition vitreuse du polymère est occultée par la rigidité du réseau de silice). Les nanocomposites organiques-inorganiques présentent donc l'ensemble des comportements mécaniques qui dépendent du temps lorsque le temps de mesure est comparable au temps de relaxation du matériau.

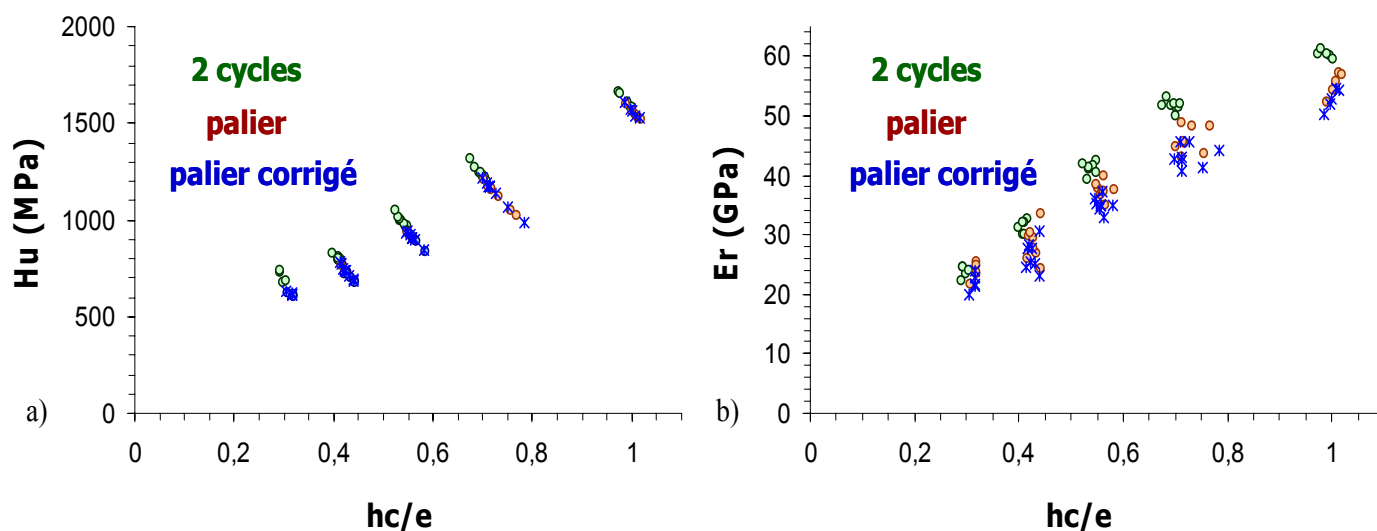


Figure II-21 : Evolution a) de la dureté du matériau hybride PMMA75 (SGR), b) du module d'indentation en fonction de la profondeur relative d'indentation h_c/e pour différentes procédures de charge : cyclique, palier, palier corrigé par la fonction de Ngan

III.2. Résultats obtenus sur des hybrides de classe II

III.2.a) Effet de la composition des matériaux

La contrainte résiduelle moyenne du film mince est estimée à partir de la modification de la courbure d'un substrat. La courbure du substrat est mesurée au centre du substrat dans deux directions orthogonales avant et après réalisation du dépôt. Robertson et coll. [29] ont effectué ce type de mesure sur des films hybrides époxy-silice (d'épaisseurs comprises entre 1,0 et 1,5 μm) préparés par la cocondensation de glycidoxypropyltriméthoxysilane et de tétraéthoxysilane (GPTMS/TEOS = 20/80 massique). Ces matériaux, riches en silice, sont durs et cassants et présentent une contrainte à la rupture élevée ; dans le cas d'un traitement thermique modéré ($T < 250^\circ\text{C}$), les contraintes résiduelles sont évaluées entre 40 et 80 MPa mais peuvent atteindre des valeurs proches de 110 MPa lorsque les films sont soumis à des traitements thermiques plus élevés (de l'ordre de 350°C). Ces valeurs sont toutefois inférieures à celles reportées dans la littérature concernant des films purement constitués de silice préparés par voie sol-gel (200 MPa pour des gels de silice traités à 400°C) ; la présence d'une composante organique entraîne la formation d'un gel de silice moins dense au sein du film en gênant la condensation des espèces silicées. Le traitement thermique imposé aux matériaux permet de parfaire la condensation du gel de silice et d'augmenter ainsi la dureté du matériau ; une augmentation des contraintes résiduelles (110 MPa soit le cinquième de la dureté mesurée par nanoindentation) est également observée.

Les mesures des contraintes résiduelles des matériaux hybrides PMMA100, PMMA75, PMMA50 et PMMA25 ont été réalisées en collaboration avec D. LeBellac à Saint-Gobain Recherche (Service Couches Minces). Ces mesures ont été réalisées sur des substrats de verre avant et après le dépôt par spin-coating ; les contraintes sont déterminées à partir des rayons de courbure par la méthode de Stoney (Cf. Annexe I). Les valeurs obtenues sont toutes inférieures à 25 MPa ; elles sont donc très faibles. Cela signifie que ces couches sont très faiblement contraintes en tension, voire quasiment sans contrainte. Néanmoins, nous n'avons pu dégager aucune tendance quant à leur évolution en fonction de la composition ; il faudrait pour cela multiplier les mesures et améliorer la sensibilité de la méthode.

Nous avons alors testé chaque film mince à l'aide de la procédure de charge-décharge décrite dans la partie précédente en utilisant la grille de charges décrite dans l'annexe I. La Figure II-17 illustre la suppression du « nez », induit par la présence du polymère au sein d'un matériau

Par la suite, nous avons déduit de chaque essai d'indentation, par une analyse d'Oliver et Pharr [23], la profondeur de pénétration h_c , le module d'indentation réduit E_r ainsi que la dureté universelle H_u . La Figure II-22 illustre l'évolution des caractéristiques du matériau en fonction de la pénétration de l'indenteur (normalisée par l'épaisseur de chaque film) pour les différents matériaux hybrides de classe II (les épaisseurs sont de l'ordre de 1,5 μm pour cette série de films).

Pour un rapport h_c/e constant, on observe que les propriétés mécaniques augmentent avec la teneur en silice ; **la nanoindentation rend donc bien compte de la composition organique/inorganique**. Par ailleurs, on observe également une augmentation du module et de la dureté lorsqu'on augmente la charge imposée au cours du test (c'est-à-dire la profondeur de pénétration) ; ce phénomène peut être attribué à **une forte influence du substrat** qui complique la détermination des propriétés de la couche mince (dans la mesure où le verre a des propriétés bien supérieures à celles des matériaux hybrides). Cela signifie que les propriétés du film seront prépondérantes à faible profondeur de pénétration mais que le substrat déterminera celles mesurées à des profondeurs plus élevées. Cet effet, cité dans la littérature traitant des films *dits minces* [30], est observé dès que la profondeur d'indentation atteint 10 à 15 % de l'épaisseur du revêtement en ce qui concerne les valeurs de dureté. Par contre, il est déjà observé pour de plus faibles profondeurs de pénétration en ce qui concerne la mesure du module d'indentation : le champ de contraintes élastique englobe en effet plus rapidement le substrat que la zone déformée plastiquement.

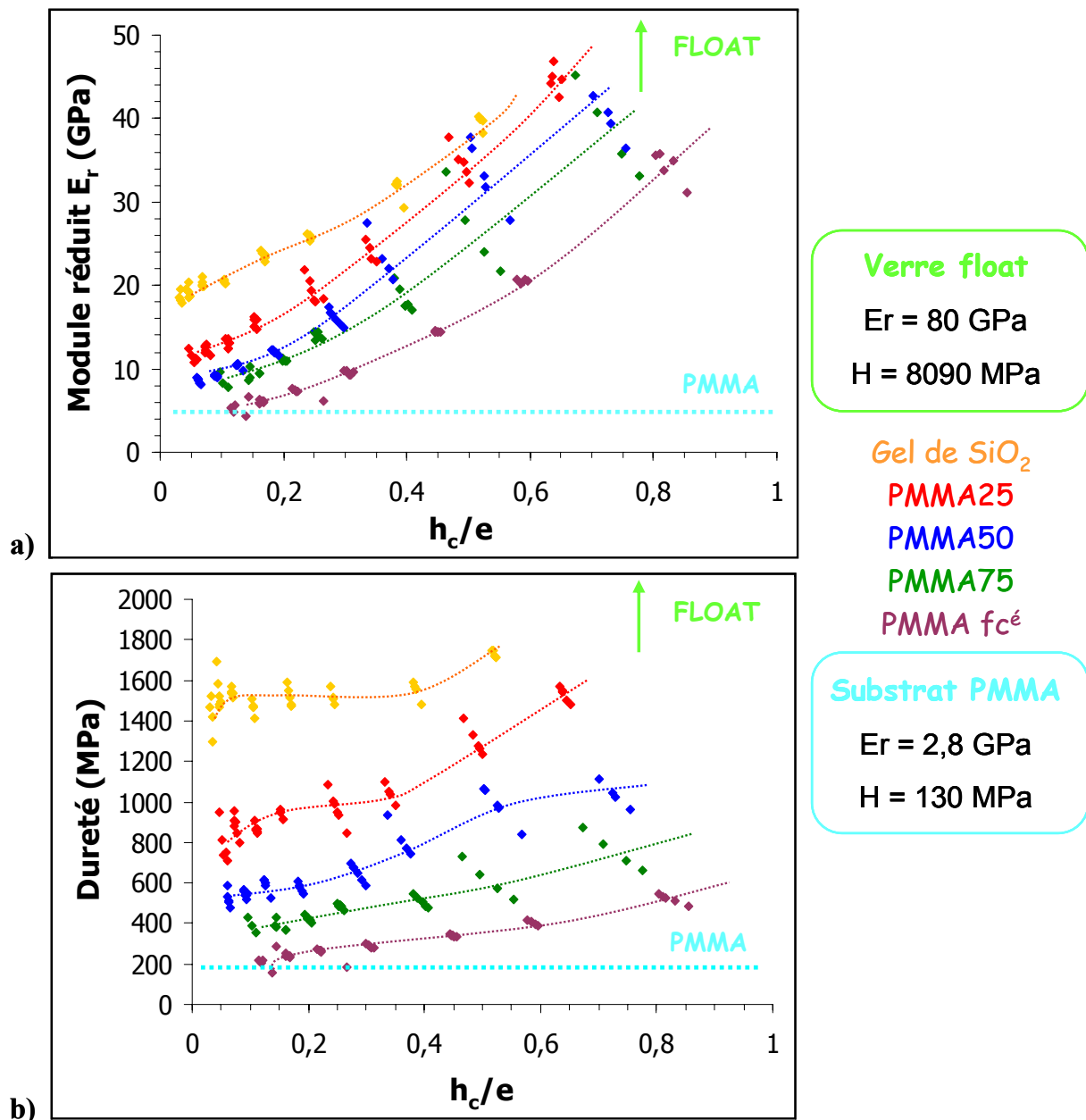


Figure II-22 : Influence de la composition sur a) le module d'indentation, b) la dureté pour des matériaux hybrides de classe II. Les propriétés mécaniques sont tracées en fonction de la profondeur de pénétration normalisée par l'épaisseur des couches minces (pénétration relative d'indentation). Les courbes en pointillés sont des guides d'œil.

III.2.b) Effet du substrat

En vue d'étudier plus finement les effets du substrat, nous avons réalisé des films minces de mêmes compositions chimiques (PMMA75 et PMMA50) sur des substrats de verre float et de PMMA massif (dans les mêmes conditions de dépôt). Nous avons tout d'abord testé les substrats seuls avant de mesurer les propriétés des films minces.

Le substrat de PMMA présente un module d'indentation $E_r = 2,8$ GPa et une dureté $H_u = 130$ MPa ; ces propriétés sont inférieures à celles mesurées pour les matériaux hybrides étudiés précédemment (Figure II-23). De ce fait, les expériences de nanoindentation montrent une diminution des propriétés mécaniques lorsque le poinçon pénètre dans le matériau ce qui traduit finalement l'effet d'un substrat plus mou que le revêtement (cet effet est similaire à celui observé sur un substrat de verre bien que plus nuancé).

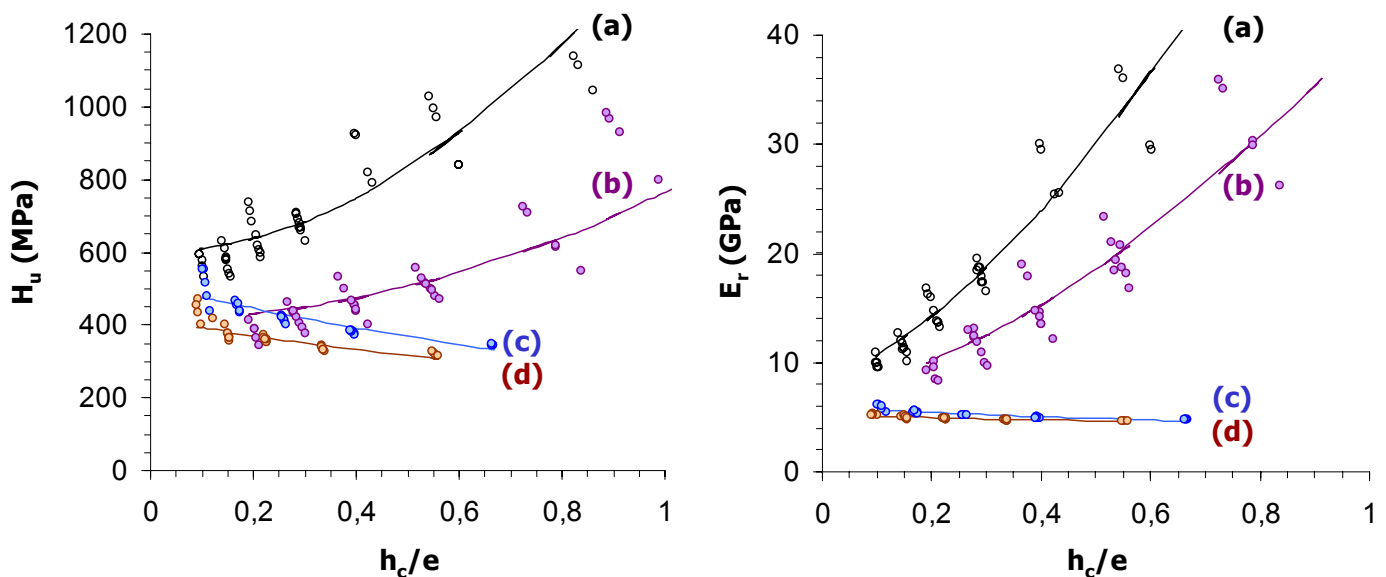


Figure II-23 : Influence du substrat : (a) PMMA50 déposé sur verre, (b) PMMA75 déposé sur verre, (c) PMMA50 déposé sur PMMA, (d) PMMA75 déposé sur PMMA

Ces résultats montrent que la réponse à l'indenteur des films minces hybrides dépendent fortement des caractéristiques mécaniques du substrat dès de très faibles valeurs de h_c/e . **Dès lors se pose la question suivante : comment extraire les caractéristiques mécaniques d'un film mince de celles obtenues pour le complexe {substrat-film} ?**

III.2.c) Détermination des caractéristiques mécaniques des films minces hybrides

Nous avons vu dans les précédents paragraphes que le module d'indentation peut être déduit simplement des courbes charge-déplacement de nanoindentation. Mais la valeur obtenue est en fait une complexe combinaison des modules du substrat et du film et la contribution du substrat devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on augmente la charge appliquée. En effet, le volume de matériau déformé élastiquement englobe davantage le substrat. La profondeur d'indentation à laquelle le substrat commence à fortement influencer est fonction des caractéristiques mécaniques du film et du substrat mais aussi de l'épaisseur du revêtement et de la forme de l'indenteur. Cela implique que la détermination des propriétés mécaniques d'un film mince doit être envisagée uniquement pour de faibles profondeurs d'indentation devant l'épaisseur de l'échantillon.

En l'absence d'un palier à faibles charges, on peut envisager, dans un premier temps, l'extrapolation des courbes $E = f(h_c)$ et $H = f(h_c)$ obtenues pour le complexe {substrat-film} lorsque $h_c/e \rightarrow 0$.

Cette hypothèse est motivée par les résultats mentionnés dans le paragraphe précédent (effet du substrat) : les réponses mécaniques d'un matériau déposé sur deux substrats différents convergent vers la même valeur lorsque la pénétration d'indentation relative tend vers 0.

Le Tableau II-6 résume les propriétés obtenues pour les matériaux de classe II que nous avons présentés dans cette partie.

Tableau II-6 : Propriétés des matériaux hybrides de classe II. ^{a)}Composition théorique, ^{b)}Composition expérimentale déterminée par analyses chimiques, ^{c)}Epaisseur déterminée par MEB à effet de champ, ^{d), e)}Module d'indentation et dureté extrapolées à $h_c/e \rightarrow 0$

Echantillon ^{a)}	Composition (%massique PMMA) ^{b)}	e (nm) ^{c)}	E _r (GPa) ^{d)}	H _u (MPa) ^{e)}
PMMA100	100%	1790	5	250
PMMA75	78%	1680	7	400
PMMA50	53%	2030	9	540
PMMA25	28%	1890	12	840
Gel de silice	0%	2190	18	1400

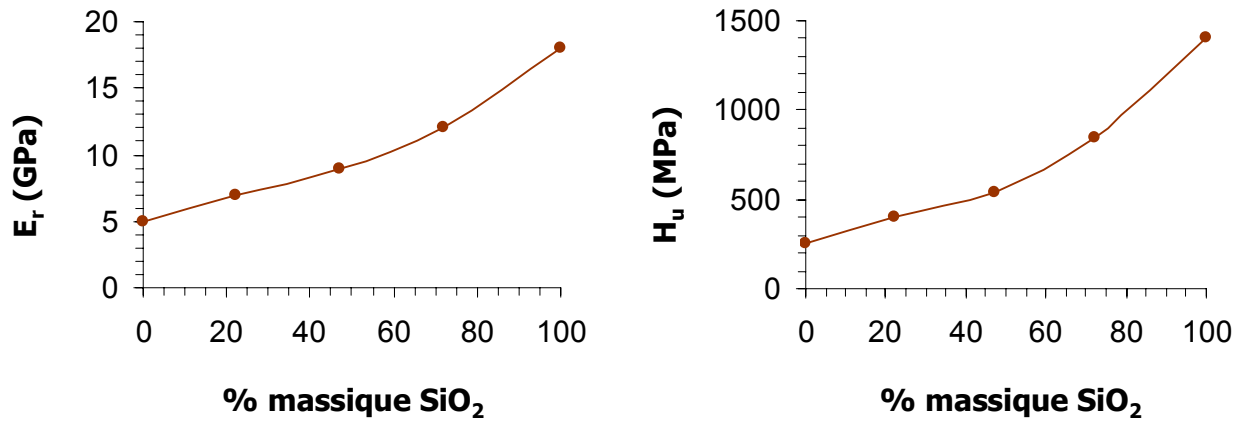


Figure II-24 : Evolution a) du module d'indentation, b) de la dureté en fonction de la fraction massique de PMMA fonctionnalisé à partir des valeurs extrapolées.

Remarque : compte tenu des considérations précédentes, il va de soi que ce critère de comparaison n'est valable que si les couches sont d'épaisseurs comparables.

Par ailleurs, Mencik et coll. [31] ont recensé les nombreux modèles proposés dans la littérature et destinés à déconvoluer les **modules d'élasticité** du substrat et du film mince en testant leur validité. Suivant leurs recommandations, nous avons choisi d'appliquer une *loi comportementale de type exponentielle réciproque*, qui s'est révélée la loi la plus adaptée à nos matériaux ; son expression analytique est définie selon l'équation n°6 :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_s} + \left(\frac{1}{E_f} - \frac{1}{E_s} \right) \cdot \exp\left(-\beta \cdot \frac{h_c}{e}\right) \quad (6)$$

β est une constante qui peut être déterminée très simplement à partir de la régression obtenue sur le graphe représentant $\ln\left(\frac{1}{E_s} - \frac{1}{E^*}\right) = f\left(\frac{h_c}{e}\right)$

dont elle représente l'opposé de la pente. La valeur du module d'indentation est calculée à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine de cette même régression : nous avons ainsi obtenu les valeurs E_f « calculé » qui sont les valeurs des modules élastiques calculés des films minces étudiés.

Il est important de noter que cette loi (ainsi que les autres lois présentées dans la littérature) ne prennent pas en compte les éventuels phénomènes de fissuration. Dans notre cas, le matériau ne présente ce type de phénomènes qu'au-delà de certaines charges situées au-delà de notre zone de calibration ($A(h_c)$) ; en conséquence, nous avons pu appliquer le modèle ci-dessus. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-7 et concordent entre eux à l'image des ajustements présentés sur la Figure II-25.

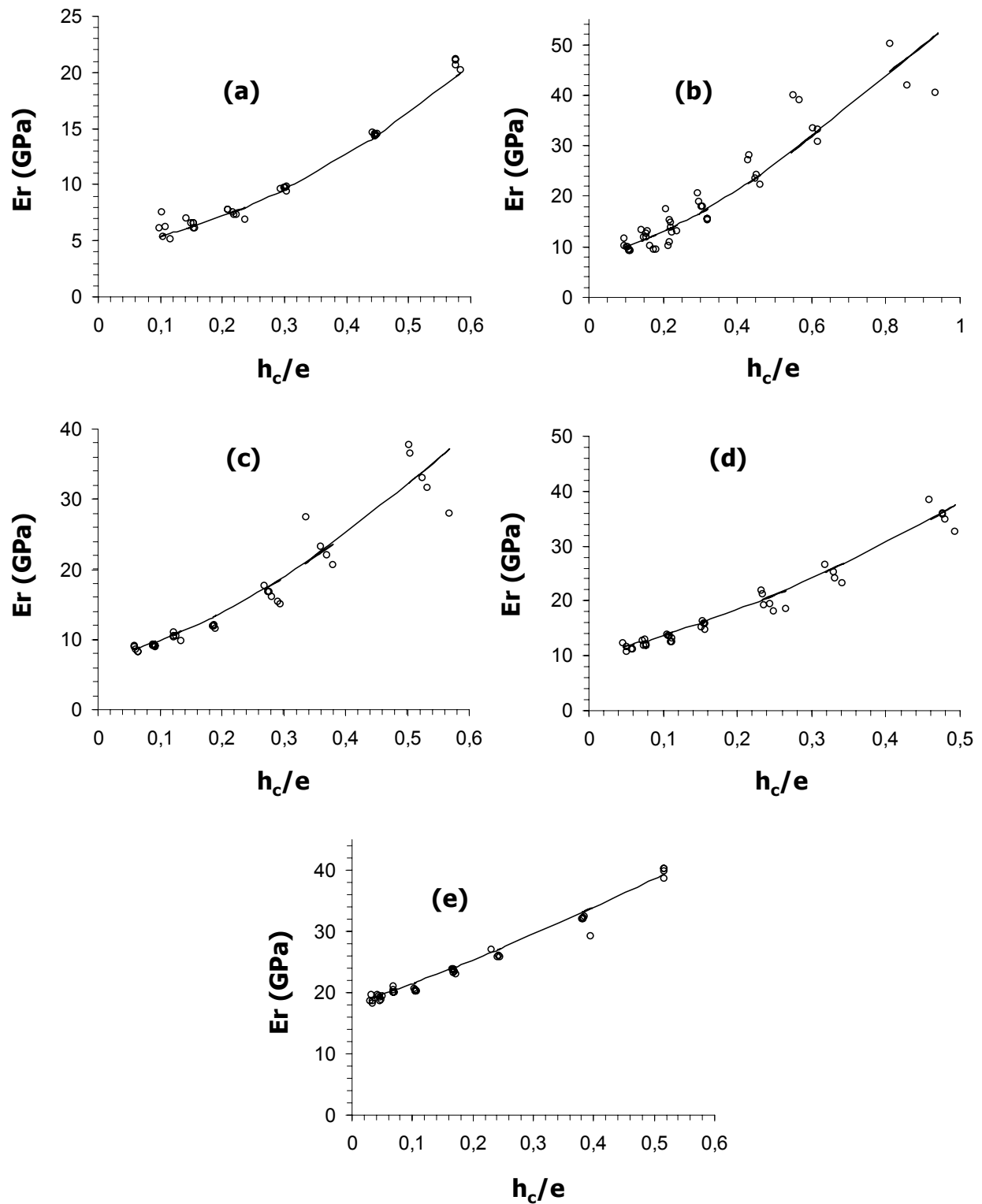


Figure II-25 : Evolution du module d'indentation des matériaux hybrides a) PMMA fonctionnalisé, b) PMMA75, c) PMMA50, d) PMMA25, e) Gel de silice en fonction de la profondeur relative de pénétration. Les courbes calculées sont représentées en trait continu.

Tableau II-7 : Valeurs du module d'indentation des matériaux hybrides obtenues a) par nanoindentation et b) par simulation (loi de comportement « exponentielle réciproque »).

Echantillon	E_r nano (GPa) ^{a)}	E_f calculé (GPa) ^{b)}
PMMA100	5	4,1
PMMA75	7	7,6
PMMA50	9	6,6
PMMA25	12	9,5
Gel de silice	18	17,5

Il en va de même pour la mesure de la **dureté** : nous avons jusqu'alors mesuré la dureté du complexe {substrat-film} par nanoindentation car le volume de matériau déformé plastiquement sous l'indenteur (et par conséquent l'indenteur) pénètre davantage dans le substrat. Généralement, l'influence du substrat sur la dureté est inférieure à celle observée pour le module d'indentation pour la même profondeur d'indentation car la zone déformée plastiquement est inférieure à celle déformée élastiquement. Bhattacharya et Nix [32] ont proposé la loi suivante (Eq. 7) :

$$H^* = H_s + (H_f - H_s) \cdot \exp \left[-\alpha \cdot \left(\frac{h_c}{e} \right)^n \right] \quad (7)$$

$n = 1$ si le film est plus dur que le substrat et sinon $n = 2$; α est un paramètre d'ajustement. Il faut noter que, comme pour les lois de module, celle de Bhattacharya ne considère pas l'éventuelle fissuration du matériau.

Cette loi de comportement exponentielle peut être appliquée à l'ensemble des matériaux hybrides étudiés. Les valeurs de dureté obtenues par l'ajustement des courbes expérimentales s'accordent à celles extrapolées et nous permettent d'extraire les propriétés mécaniques de la couche mince indépendamment de celles du substrat. Les valeurs de dureté sont résumées dans le Tableau II-8.

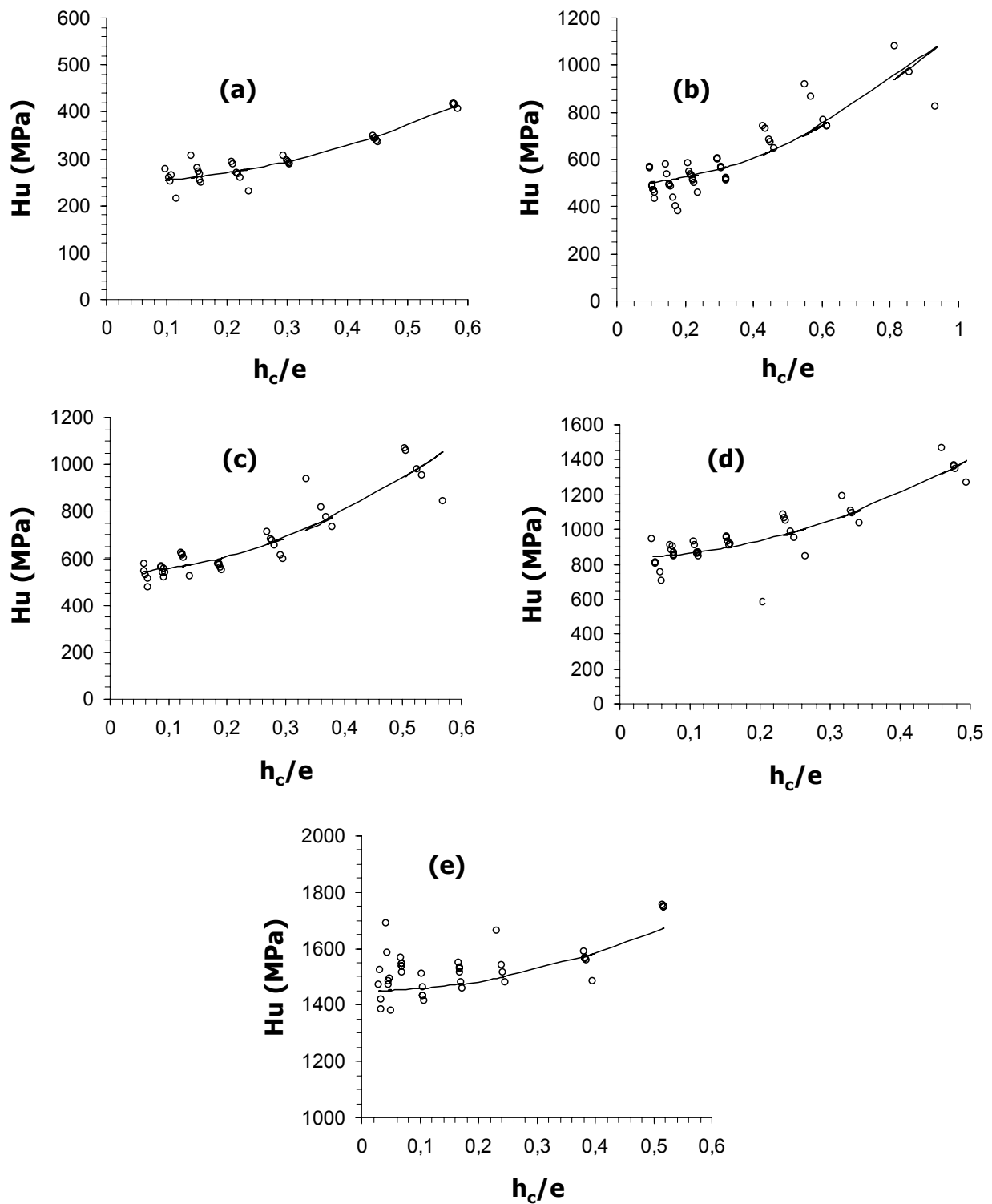


Figure II-26 : Evolution de la dureté des matériaux hybrides a) PMMA, b) PMMA75, c) PMMA50, d) PMMA25, e) Gel de silice en fonction de la profondeur relative de pénétration. Les courbes calculées sont représentées en trait continu.

Tableau II-8 : Valeurs de dureté des matériaux hybrides obtenues a) par nanoindentation et b) par simulation (loi de comportement « exponentielle »).

Echantillon	H _u nano (MPa) ^{a)}	H _u calculée (MPa) ^{b)}
PMMA100	250	250
PMMA75	400	496
PMMA50	540	538
PMMA25	840	846
Gel de silice	1400	1488

Divers modèles de lois de mélanges sont proposés dans la littérature dans le but de « vérifier » la validité des valeurs de module d'indentation et de dureté obtenus. Une approche de simulation intéressante a été réalisée par Etienne et coll. [33] par l'application de trois lois de mélange visant à retracer les courbes $E = f(\% \text{vol SiO}_2)$ obtenues pour des matériaux hybrides époxy-silice (synthétisés à partir de silice sol-gel ou sous forme de nanoparticules et de GPTMS). Pour cela, il est nécessaire de supposer que tout le TEOS est converti en silice SiO_2 . Les modules élastiques de la silice et du GPTMS polymérisé valent respectivement 70 GPa et 1,9 GPa tandis que leurs densités valent respectivement $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ et $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$.

La figure II-27 présente les résultats de ces simulations en même temps que les courbes expérimentales obtenues par nanoindentation sur les matériaux GPTMS-TEOS et GPTMS-silice colloïdale ; bien qu'aucun modèle n'arrive à vraiment refléter le comportement de ces matériaux hybrides, il est possible d'encadrer la réponse expérimentale par les modèles de Reuss et de Voigt (Eqs. 8 et 9) [33].

- *Modèle de Voigt* [34]

$$E = \tau_m \cdot E_m + \tau_r \cdot E_r \quad (8)$$

où τ représente une fraction volumique et E un module d'indentation ; les indices « m » et « r » dénominent la matrice et l'inclusion.

- *Modèle de Reuss* [35]

$$E = \left(\frac{\tau_m}{E_m} + \frac{\tau_r}{E_r} \right)^{-1} \quad (9)$$

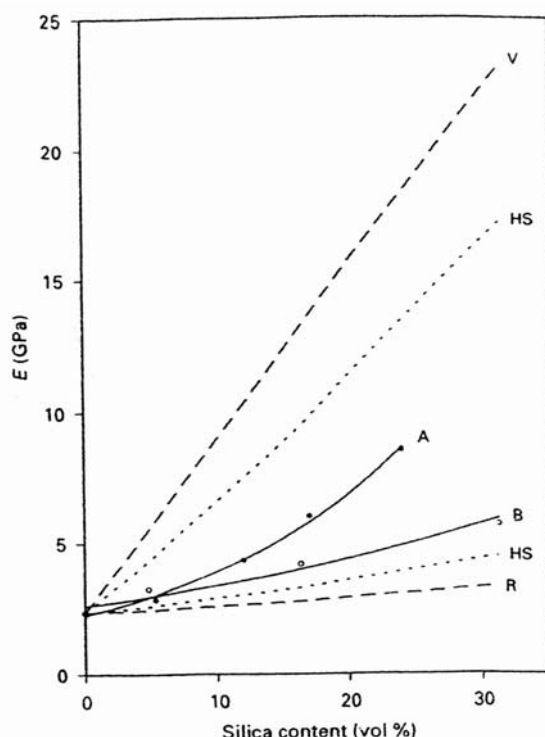


Figure II-27 : Evolution du module d'indentation d'un matériau hybride époxy-silice en fonction de la fraction volumique de silice. A : silice formée par l'hydrolyse-condensation du TEOS et B : silice sous forme de nanoparticules préformées. Comparaison avec différentes lois de mélange : Voigt (V) et Reuss (R) [33].

Un inconvénient majeur de ces modèles est de nécessiter la connaissance précise de la densité du film mince considéré ; cette mesure demeure délicate à réaliser. De plus, les valeurs de module d'indentation calculées demeurent d'autant plus éloignées des valeurs réelles que l'on augmente la fraction volumique de silice et ce, quelque soit la nature de la source de silice employée.

III.3. Modèle VEP

Les réponses mécaniques obtenues pour des revêtements hybrides présentent la particularité d'être dépendantes du temps [36]. Nous avons déjà montré l'adéquation de la nanoindentation pour mesurer les propriétés élasto-plastiques d'un revêtement hybride bien que la réponse obtenue est souvent la combinaison complexe des caractéristiques du substrat et de celles du film mince ; un choix judicieux de la gamme de charges appliquées au film mince testé permet de réduire ce phénomène. De plus, la procédure de dépouillement des données la plus utilisée est celle d'Oliver et Pharr [23] ; elle suppose que la décharge de l'indenteur est purement élastique. Or cette hypothèse devient fautive dans le cas de revêtements hybrides comportant une composante polymère. D'autres procédures de test

peuvent être envisagées afin de limiter la dépendance du temps de la réponse mécanique (Cf. III.1.d) ; nous montrerons dans cette partie qu'une analyse prudente des courbes charge-déplacement est indispensable dès que la durée du test est du même ordre de grandeur que le temps de relaxation du matériau et permet de valider l'ordre de grandeur des caractéristiques mécaniques mesurées ; pour cela, il convient d'introduire un terme de déformation visqueuse dans l'expression de la déformation totale comme le montrent de très récents travaux [26], [28].

Pour illustrer ce modèle, nous avons choisi de nous placer à une profondeur de l'ordre de 10% de l'épaisseur du film mince (*en supposant que l'influence du substrat y est encore peu marquée*). Nous avons ensuite recalculé les courbes d'indentation par le modèle d'Oyen et Cook, qui est en fait une extension de la représentation d'un matériau élasto-plastique de Sakai [37].

III.3.a) Présentation du modèle

Les modèles les plus simples pour exprimer la dépendance du temps de la réponse mécanique d'un polymère sont les modèles linéaires de Maxwell et Voigt-Kelvin dont la résolution est aisée. Le modèle d'Oyen et Cook [26], plus phénoménologique, permet de travailler directement avec les fonctions *charge* F et *déplacement* h plutôt qu'avec les fonctions *contrainte* σ et *déformation* ε comme le proposent Shimizu et coll. [38]. Le déplacement total de l'indenteur (h) est défini comme étant la somme de trois contributions : élastique (h_e), plastique (h_p) et visqueuse (h_v) :

$$h = h_e + h_p + h_v$$

Du fait de la géométrie de l'indenteur (qui n'est pas un poinçon plat), les modèles linéaires sont transposés en modèles quadratiques (adaptés aux géométries pointue, conique ou pyramidale) comme suit :

$$F = A \cdot E \cdot h_e^2 \quad (10)$$

$$F = B \cdot H \cdot h_p^2 \quad (11)$$

$$F = C \cdot \eta \cdot \left(\frac{\partial h_v}{\partial t} \right)^2 \quad (12)$$

A , B , C sont des facteurs dépendants de la géométrie de l'indenteur et E , H et η sont respectivement le module composite (qui prend en compte la déformation élastique de l'indenteur), la dureté « vraie » et la viscosité quadratique.

L'expression du déplacement du poinçon est obtenue par la dérivation des équations 10 et 11 :

$$\dot{h} = \frac{dh}{dt} = \left(\frac{1}{\sqrt{A \cdot E}} + \frac{1}{\sqrt{B \cdot H}} \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{F}} \cdot \frac{dF}{dt} + \frac{\sqrt{F}}{C \cdot \eta} \quad (13)$$

Cette équation différentielle se résout aisément lorsque la vitesse de charge est constante (cas de la procédure expérimentale présentée dans ce chapitre) ou nulle (cas d'un palier de charge).

Dans le cas d'un simple cycle charge-décharge, les solutions de l'équation 13 s'expriment de la manière suivante :

$$h^{\text{charge}} = \dot{F}^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{t}{(C \cdot \eta)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{(B \cdot E)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{(A \cdot H)^{\frac{1}{2}}} \right) \text{ pour } t < t_R$$

$$h^{\text{décharge}} = \dot{F}^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{t_R^{\frac{3}{2}} - (2t_R - t)^{\frac{3}{2}}}{(C \cdot \eta)^{\frac{3}{2}}} + \frac{(2t_R - t)^{\frac{1}{2}} - t_R^{\frac{1}{2}}}{(B \cdot E)^{\frac{1}{2}}} \right) + h^{\text{charge}}(t_R) \text{ pour } t > t_R$$

$\dot{F}$ est la vitesse de charge et t_R est la durée de la charge (et donc de la décharge dans le cas de notre procédure de test).

Cependant, on notera que la déformation irréversible est ici constituée de deux composantes, plastique et visqueuse. Par conséquent, la dureté vraie calculée à partir de ce modèle sera supérieure à celle déterminée expérimentalement à l'aide du dépouillement par la méthode d'Oliver et Pharr ; en effet, seule la composante plastique de la déformation irréversible sera considérée dans le calcul (au lieu de la déformation irréversible totale). Néanmoins, l'introduction du terme de déformation visqueuse h_v (dépendant du temps) permet de prédire un fluage durant un palier de charge (Figure II-31). De plus, si le temps de décharge est comparable au temps de relaxation du matériau, l'écoulement visqueux perdure au cours de la décharge et affecte la rigidité S du matériau ; c'est pourquoi il doit être considéré lors de l'ajustement de la courbe de décharge selon la méthode d'Oliver et Pharr. Il est à ce titre intéressant de définir le temps de relaxation τ du solide VEP à partir des paramètres d'ajustement du modèle (Eq. 14).

$$\tau = \sqrt{\frac{C \cdot \eta}{A \cdot E}} \quad (14)$$

III.3.b) Application du modèle aux matériaux hybrides

Nous savons que la présence de polymère induit des effets viscoélastiques au sein des nanocomposites. Lorsque ces derniers fluent au cours du test, la rigidité du matériau augmente et par conséquent le module d'indentation est surestimé tandis que la dureté est

sous estimée (Cf. éqs. 1 et 2). Nous allons donc dans un premier temps, via ce modèle, vérifier l'ordre de grandeur de nos résultats.

Nous nous sommes placés à une profondeur d'indentation de l'ordre du dixième des épaisseurs des échantillons considérés afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Les courbes simulées (un exemple est présenté sur la Figure II-28) sont obtenues par l'ajustement, dans l'équation du modèle, du module élastique, de la dureté « vraie » et du terme de viscosité.

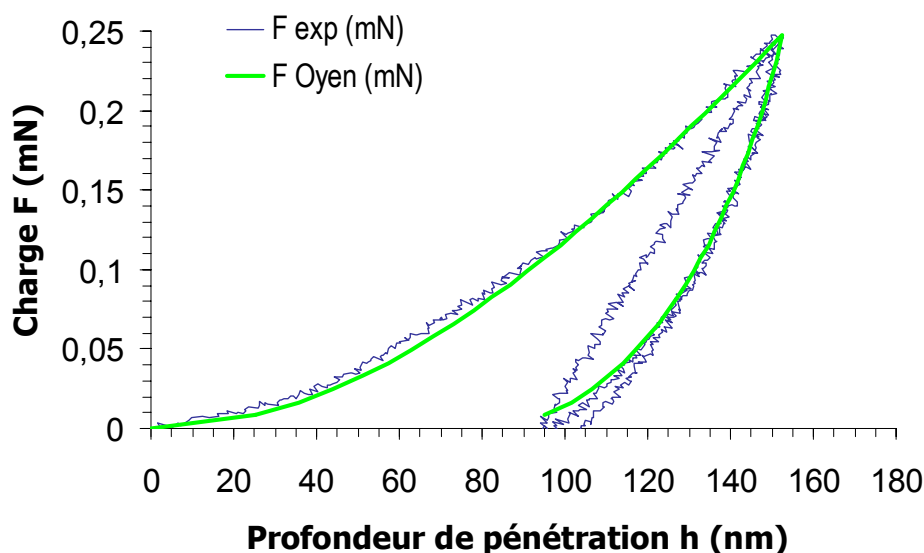


Figure II-28 : Simulation d'une courbe de nanoindentation obtenue sur un échantillon de composition PMMA75 par le modèle VEP.

Afin de discuter de la pertinence de ces simulations, nous avons superposé les valeurs de dureté et de module d'indentation obtenues par le calcul avec celles mesurées par nanoindentation (Figure II-29).

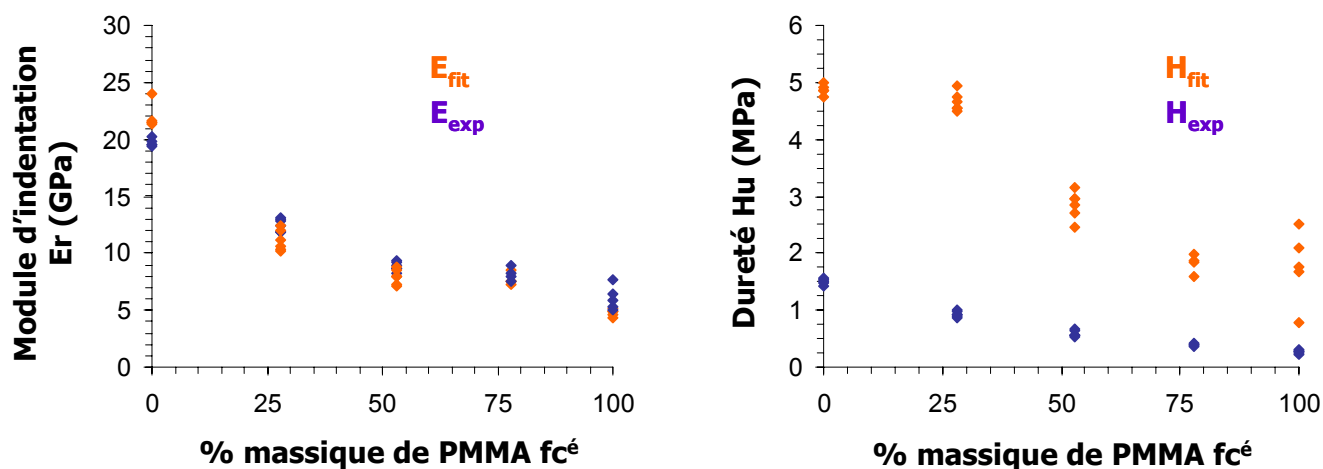


Figure II-29 : Evolution du module d'indentation et de la dureté des matériaux hybrides en fonction de la fraction massique en PMMA fonctionnalisé (valeurs expérimentales et calculées)

Pour ce qui est du module d'indentation, on remarque que les valeurs simulées sont proches des valeurs expérimentales. En revanche et **comme prévu, les valeurs de dureté simulées sont supérieures d'un facteur 3 à 5 aux valeurs obtenues par l'expérience**. Une décroissance est observée dans les deux cas lors de l'augmentation de la fraction massique de PMMA. Nous pouvons par conséquent conclure que nous corrigeons correctement les phénomènes de fluage qui se produisent au début de la décharge par une procédure cyclique.

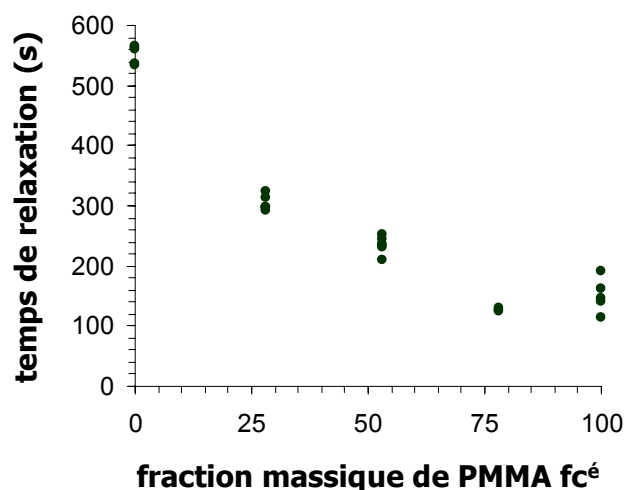


Figure II-30 : Evolution du temps de relaxation des matériaux hybrides en fonction de la fraction massique en PMMA fonctionnalisé.

Nous avons également tracé l'évolution du temps de relaxation (défini par l'éq. 10) en fonction de la fraction massique de PMMA au sein du nanocomposite. On observe, sur la figure II-30, une augmentation du temps de relaxation des nanocomposites lors de l'introduction croissante de composante inorganique. Il faut également noter que la valeur attribuée au gel de silice (c'est-à-dire pour une fraction massique de PMMA nulle) est une valeur limite « imposée » par le modèle dans le sens où l'augmentation du terme de viscosité ne produit plus aucun effet sur la forme des courbes simulées à partir de cette valeur.

L'évolution du temps de relaxation en fonction de la composition PMMA/SiO₂ est à relier à la mobilité des chaînes de polymère au sein du nanocomposite. Malgré la dispersion des valeurs obtenues pour le PMMA seul, l'évolution est très nette pour les matériaux hybrides ; lorsqu'on augmente la teneur en silice au sein du matériau, les deux composantes organique et inorganique sont davantage enchevêtrées (nous avons précédemment observé une augmentation puis une disparition de la température de transition vitreuse lorsque la teneur en composante inorganique augmente). Les chaînes sont, par conséquent, de moins en moins mobiles (comme le montre l'augmentation du temps de relaxation – Figure II-30) ; le gel de silice, qui est un réseau tridimensionnel, posséderait ainsi un temps de relaxation « infini ».

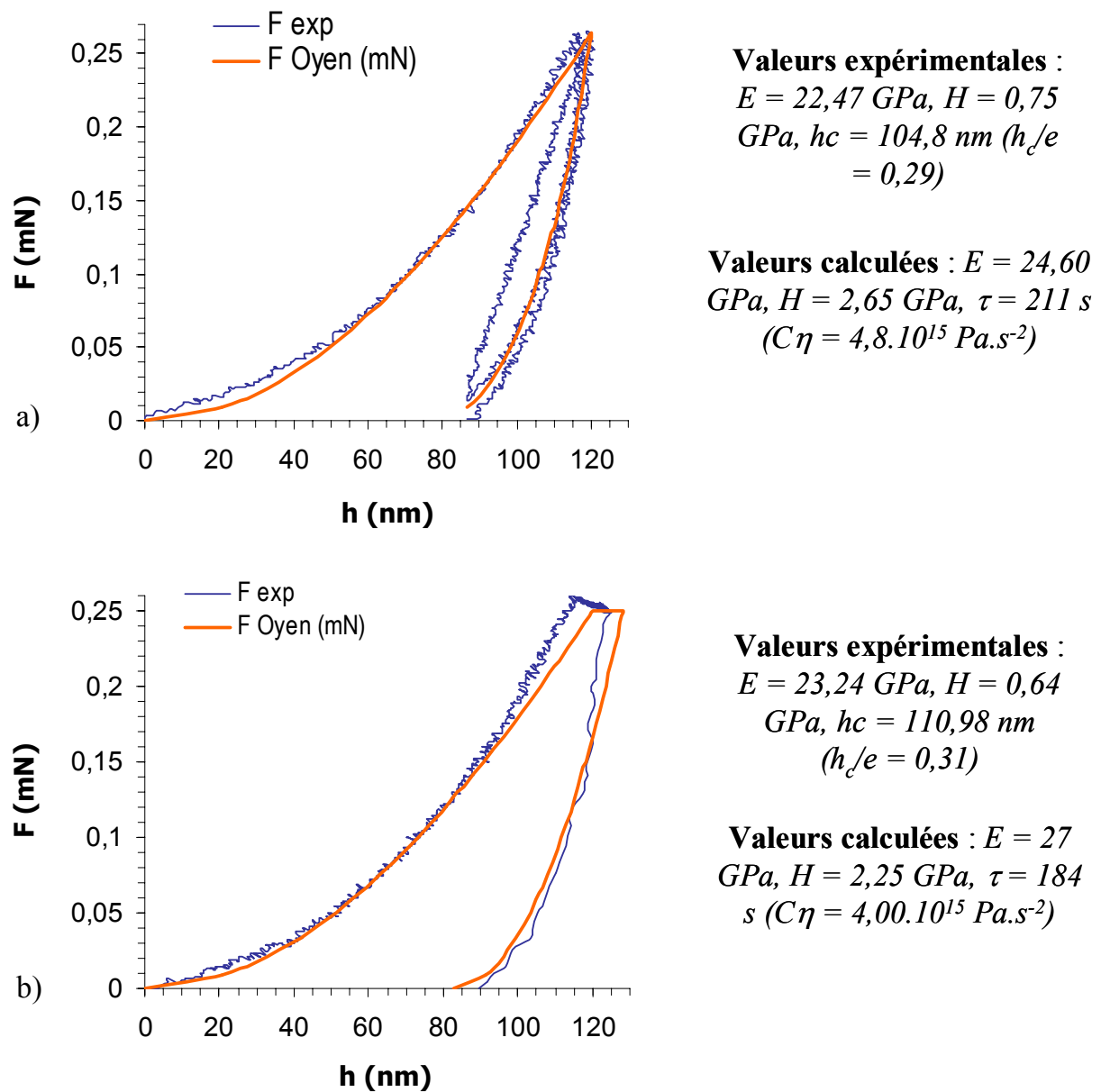


Figure II-31 : Courbes d'indentation de PMMA75 (SGR) obtenues par a) la procédure charge-recharge et b) par la procédure palier-décharge rapide. F_{exp} représente la courbe expérimentale et F_{Oyen} représente la courbe calculée par le modèle VEP.

III.4. Caractérisation de l'adhésion par microscopie optique

L'étude des empreintes résiduelles des indentations effectuées au cours d'un test est rendue aisée par la présence d'un microscope optique couplé au nanoindenteur. Différents comportements mécaniques ont ainsi pu être mis en évidence selon la composition PMMA/SiO₂ du nanocomposite. Nous présentons ici les observations effectuées sur les empreintes résiduelles d'indentations réalisées sous **300 mN** (charge maximale disponible sur l'indenteur).

III.4.a) Comparaison entre un oxyde et un polymère (Figure II-32)

- *Gel de silice*

Nous avons volontairement hydrolysé le TEOS en l'absence de solvant afin d'augmenter la viscosité du sol et ainsi obtenir des revêtements plus épais au cours d'un unique dépôt. Il est, dans ces conditions, difficile d'éviter la fissuration d'un revêtement obtenu par l'hydrolyse–condensation du seul TEOS.

Malgré le retrait important subi par cet échantillon durant le traitement thermique (fissuration observable à l'œil nu et confirmée par microscopie optique), les domaines exploitables étaient de taille suffisante pour effectuer un test d'indentation valide (aucune empreinte n'est sur une fissure). La courbe de charge–déplacement correspond à un matériau relativement élastique : l'empreinte résiduelle est concave.

- *PMMA100*

Le poly(méthacrylate de méthyle) est vitreux à température ambiante ($T_g = 115^\circ\text{C}$) ; nous avons néanmoins observé des phénomènes viscoélastiques (de type fluage) qui doivent être pris en compte lors des déterminations du module d'indentation. L'empreinte résiduelle présente une forte convexité, caractéristique d'un matériau ductile (dans le sens où peu d'énergie élastique est restituée au système) ; on observe également qu'à charge égale (300 mN), le poinçon pénètre une fois et demi davantage dans le PMMA par rapport au film de gel de silice.

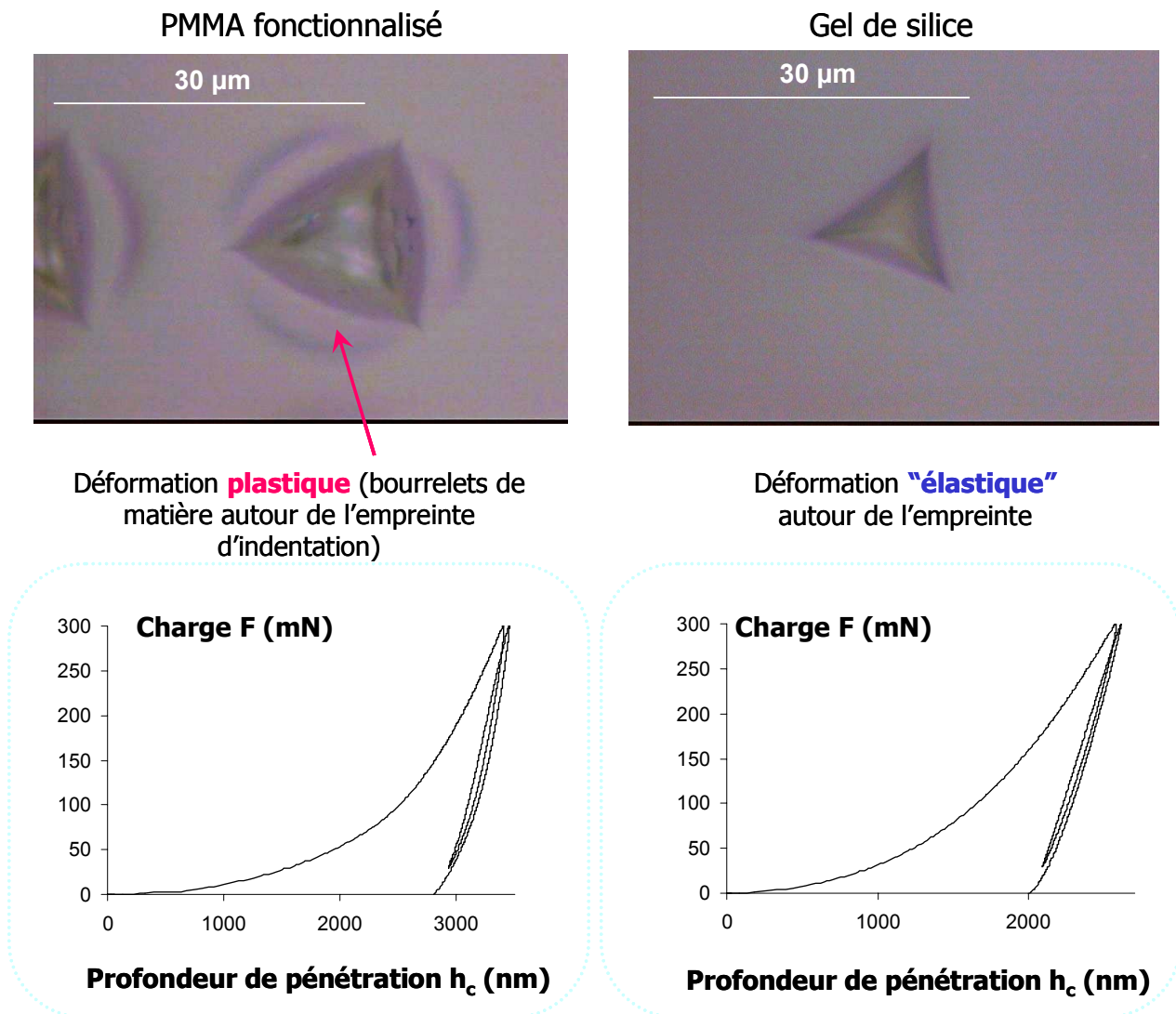


Figure II-32 : Empreintes résiduelles des essais de nanoindentation sous la charge de 300mN et courbes charge-déplacement correspondantes pour les films a) PMMA et b) Gel de silice

III.4.b) Matériaux hybrides PMMA-SiO₂ (Figure II-33)

Nous avons évoqué précédemment que l'introduction progressive de silice au sein du PMMA induit une augmentation des propriétés mécaniques des nanocomposites ; la microscopie optique nous a permis de compléter les informations obtenues au cours d'un test de nanoindentation et notamment de caractériser qualitativement l'adhésion de la couche mince sur le substrat.

- *PMMA50 et PMMA75*

Ces deux compositions de revêtements présentent des résultats similaires tant pour l'allure de la courbe de charge-déplacement que pour l'aspect et les caractéristiques des empreintes résiduelles d'indentation.

Tout d'abord, on remarque dans les deux cas une légère discontinuité de la courbe de charge tandis que des irisations apparaissent autour des empreintes. Ces manifestations traduisent un phénomène de délamination c'est-à-dire un décollement du film du substrat ; la présence d'une lame d'air induit la formation de franges d'interférences.

Néanmoins, on observe que l'augmentation de la teneur en composante organique (de 50% à 75% molaire) atténue le décollement du film.

- *PMMA25*

L'échantillon de composition PMMA/TEOS = 25/75 (PMMA25) a subi un retrait moindre au cours du traitement thermique par rapport au gel de silice pur ; les fissures sont beaucoup moins profondes et les domaines exploitables beaucoup plus grands. Le comportement mécanique de cet échantillon diffère de celui observé pour le gel de silice malgré sa faible teneur en PMMA. La courbe charge-déplacement présente deux variations de la pente de la courbe de charge. La première, déjà observée pour PMMA75 et PMMA50, est attribuée au début de la délamination tandis que la seconde, beaucoup plus marquée, correspond à la formation d'écailles (émergence d'une fissure autour de l'empreinte qui se traduit par la formation d'écailles) à la surface de l'échantillon ; ces phénomènes sont directement reliés à la propagation d'une fissure formée à l'interface film/substrat et qui se propage vers l'interface film/air. Malzbender et coll. [39], [40] observent le même comportement mécanique sur des matrices sol-gel obtenues par hydrolyse-condensation de méthyltriméthoxysilane renforcée par des nanoparticules de silice, dans lesquels la composante organique non polymérisable est, par conséquent, présente sous forme d'un groupement pendant (rôle de modificateur de réseau).

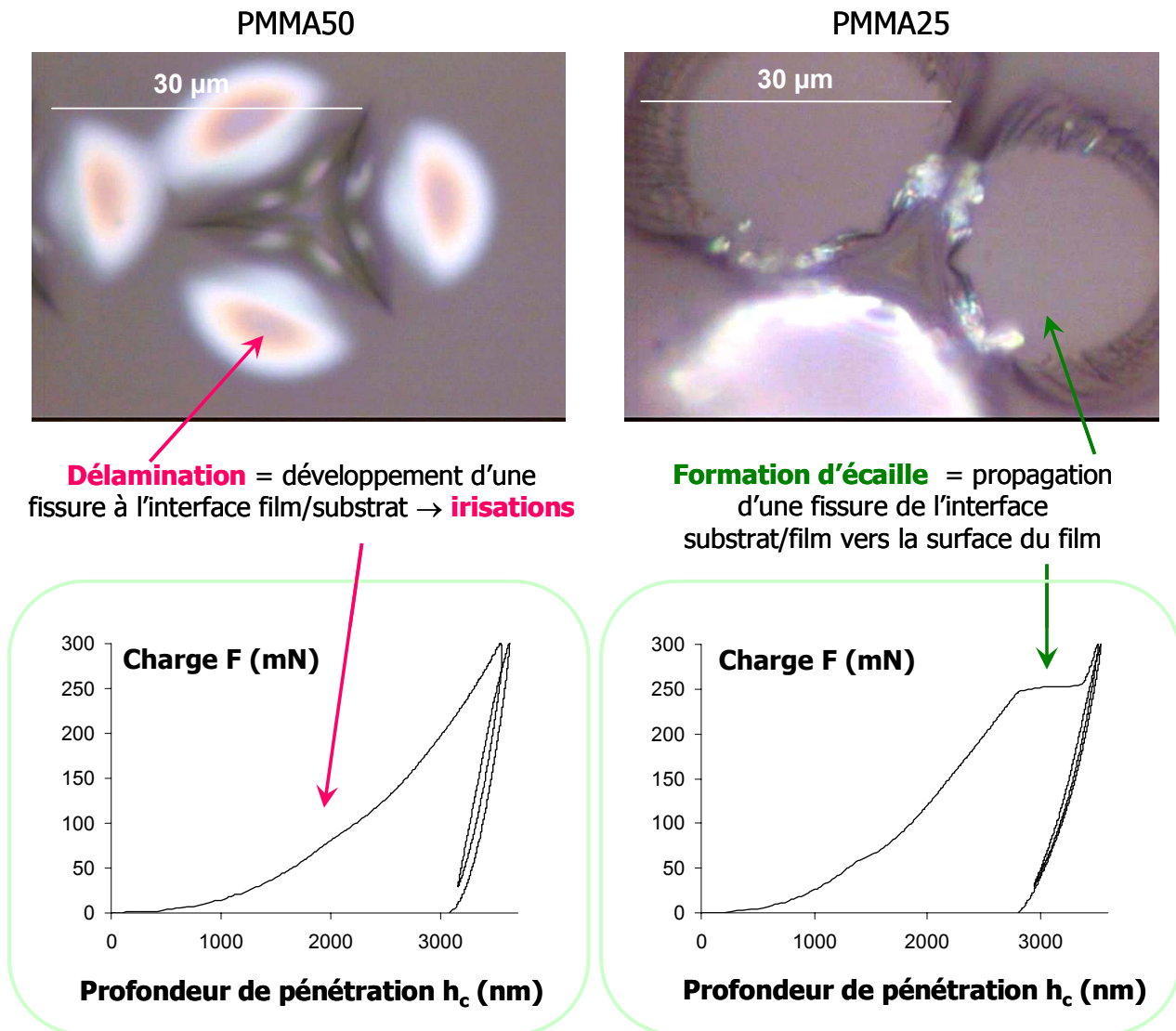


Figure II-33 : Empreintes résiduelles des essais de nanoindentation sous la charge de 300mN et courbes charge-déplacement correspondantes pour les films a) PMMA50 et b) PMMA25

III.5. Abrasion Taber

III.5.a) Principe du test

Le test d'abrasion Taber est un essai industriel et normalisé qui consiste en l'abrasion d'une surface par le frottement contrôlé d'une meule ; la meule abrasive possède une rugosité déterminée tandis que le frottement est réalisé par l'application contrôlée d'une masse de 500g (conditions standard de test).

L'abrasion est suivie par une mesure régulière de la turbidité, dont la « grandeur » associée est le flou = $(1 - I_{\text{transmise}} / I_{\text{incidente}})$, en fonction du nombre de tours réalisés par la meule sur l'échantillon. Un suivi par microscopie optique permet de différencier les problèmes d'adhésion (qui provoquent un délaminage de la couche) des problèmes de résistance intrinsèque à l'abrasion de la couche (qui ne provoquent que de simples rayures).

Ce test ne s'est pas montré très fiable lors de l'étude de nos systèmes du fait de la dispersion des mesures effectuées (inhérente à l'appareil). Une tendance de comportement, illustrée sur la Figure II-34, s'est néanmoins dégagée de ces expérimentations.

III.5.b) Résultats

En vue d'étudier les nanocomposites présentés dans les parties précédentes, nous avons réalisé des films minces sur des substrats de verre de dimensions $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Ces échantillons ont été préparés à Saint-Gobain Recherche dans les mêmes conditions qu'au Laboratoire.

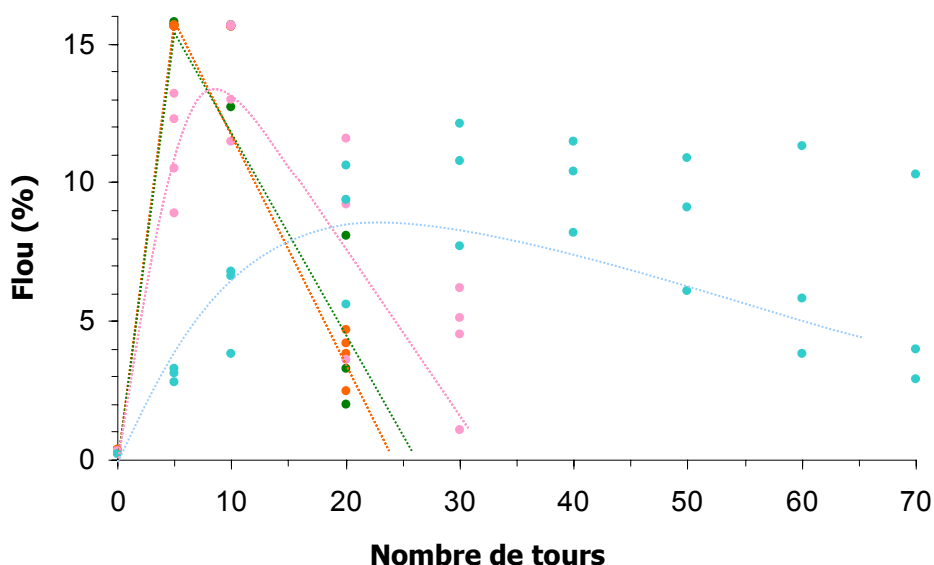


Figure II-34 : Mesure du flou en fonction du nombre de tours de meule abrasive pour des films minces d'épaisseur inférieure à 500 nm. Des expériences complémentaires sur des films plus épais (d'épaisseur moyenne $e \approx 2 \mu\text{m}$) ont montré que PMMA et PMMA75 sont totalement abrasés après 50 tours tandis que PMMA25 peut subir 500 tours de meule abrasive.

Les films réalisés dans de telles conditions sont d'épaisseurs inférieures à ceux étudiés par nanoindentation dans le chapitre II ; les films sont par conséquent totalement abrasés après un faible nombre de tours de meule. Néanmoins, on observe une augmentation de la résistance à l'abrasion lorsque l'on augmente la teneur en silice au sein du nanocomposite. Les échantillons soumis au test Taber ont également été testés par nanoindentation ; les propriétés mécaniques évoluent bien de la même façon en fonction de la composition polymère/silice comme l'atteste la Figure II-35. L'évolution des propriétés mécaniques mesurées par abrasion est semblable à celle mesurée par nanoindentation.

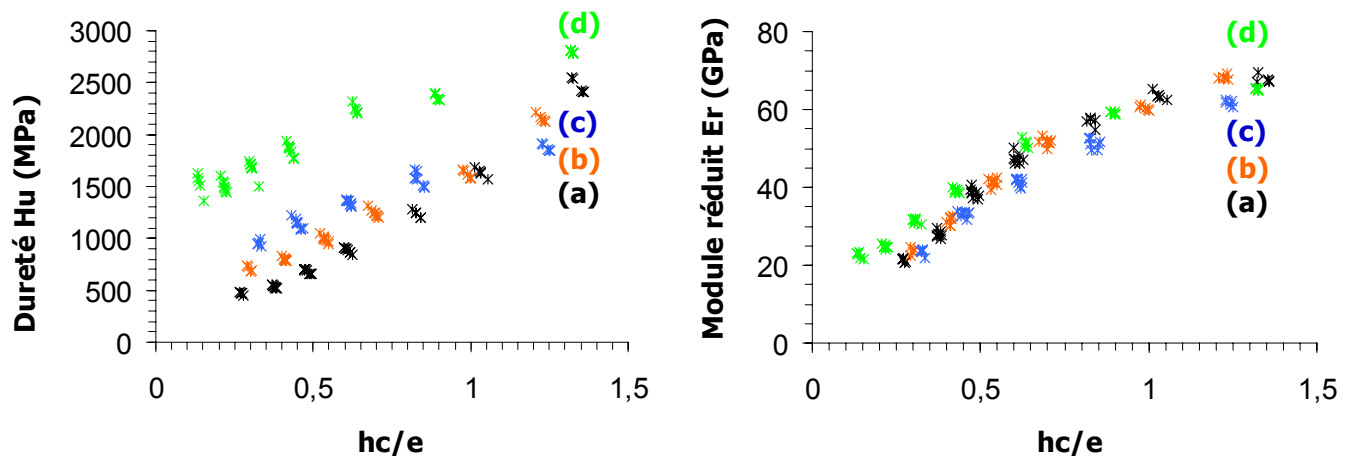


Figure II-35 : Influence de la composition sur la dureté et le module d'indentation pour des matériaux hybrides de classe II (préparés pour le test Taber) : a) PMMA fc , b) PMMA75, c) PMMA50, d) PMMA25.

Nous avons également suivi l'abrasion des matériaux PMMA et PMMA25 par microscopie optique. La principale observation effectuée concerne l'aspect des sillons ; la figure II-36 montre que les rayures formées sur PMMA et PMMA25 sont de formes différentes mais leur interprétation demeure délicate.

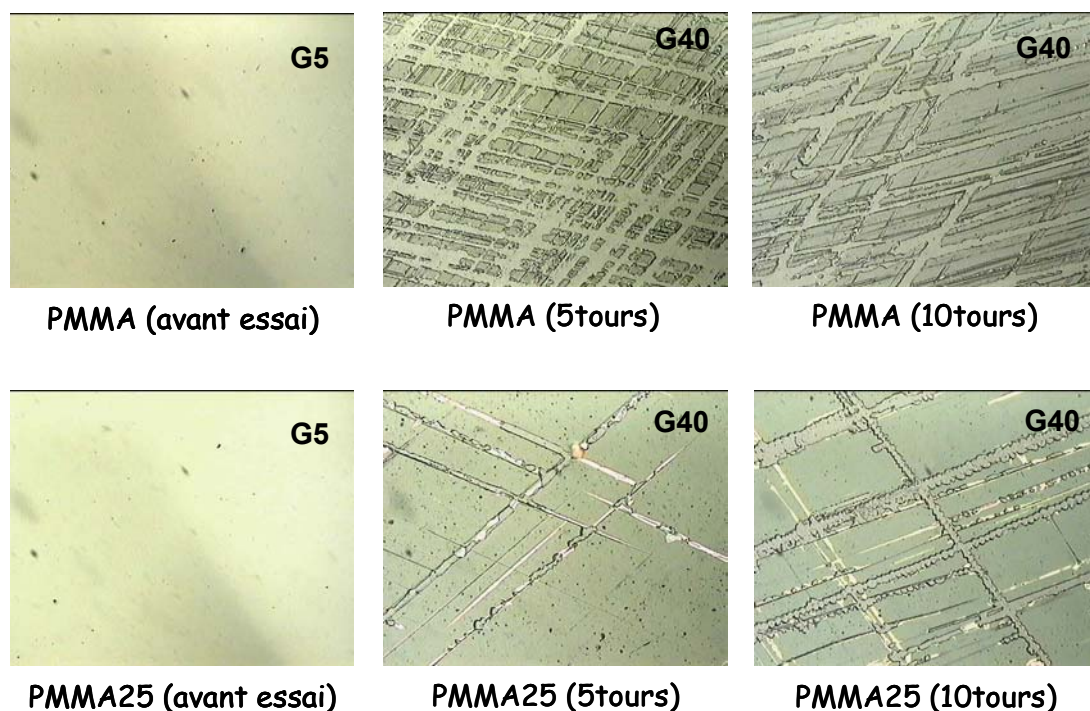


Figure II-36 : suivi par microscopie optique de l'abrasion des films minces hybrides.

6. Conclusions

La nanoindentation est donc une technique tout à fait appropriée à l'étude des propriétés mécaniques de films minces hybrides obtenus par voie sol-gel. La présence de polymères dans de tels revêtements induit des effets viscoélastiques qui peuvent être contrôlés par une procédure de test adaptée. Les premiers résultats obtenus pour des matériaux hybrides de classe II PMMA-SiO₂ sont **reproductibles** et présentent une **augmentation distincte du module d'indentation et de la dureté avec la teneur en silice**.

Nous avons également montré que le **substrat influe considérablement sur les propriétés mécaniques** mesurées ; c'est pourquoi nous avons jugé intéressant d'étudier la réponse mécanique des mêmes couches minces sur un autre substrat (PMMA) afin d'améliorer dans la détermination du module d'indentation E et de la dureté H du film lui-même.

Différents **modèles** existent pour ajuster l'évolution des réponses mécaniques en fonction de la pénétration de l'indenteur et ainsi **déterminer le module et la dureté de la couche mince affranchis de l'effet du substrat**. Ces modèles semblent adaptés à des matériaux hybrides dont la composante organique n'est pas polymérisée [40] ; en revanche, l'introduction d'un polymère, même vitreux à température ambiante, est plus complexe à modéliser : seules deux lois de comportement se sont révélées adaptées à la détermination du module d'indentation et de la dureté de films minces PMMA-SiO₂.

En outre, la nanoindentation permet de mettre en évidence des **comportements mécaniques variés** par l'observation des empreintes résiduelles d'indentation. Les échantillons enrichis en composante inorganique (25% molaire de PMMA par exemple) présentent de la fissuration, de la délamination voire des écailles en surface ; ces comportements se traduisent par la présence d'accidents visibles le long de la courbe de charge. Lorsqu'on augmente la teneur en composante organique, on observe la disparition des irrégularités, attribuées à la délamination, en même temps que la croissance de bourrelets de matière autour des empreintes. Ces observations vont dans le même sens que la tenue au test Taber (Figure II-36).

Références bibliographiques

- [1] E. J. A. Pope, M. Asami, J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 1018.
- [2] A. Abramoff, L. C. Klein, *SPIE 1328* (1990) 241.

- [3] B. Abramoff, L. C. Klein, in L. L. Hench, J. K. West (Eds.): *Chemical processing of advanced materials*, John Wiley and Sons, Inc., New-York 1992, p. 815.
- [4] B. M. Novak, *Adv. Mater.* 5 (1993) 422.
- [5] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, *Polymer* 33 (1992) 1486.
- [6] C. J. T. Landry, K. C. Bradley, J. A. Wesson, J. L. Lippert, *Polymer* 33 (1992) 1496.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science - The physics and chemistry of sol-gel processing*, San Diego 1990.
- [8] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1445.
- [9] I. K. Varma, A. K. Tomar, R. C. Anand, *J. of Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 1377.
- [10] Z. H. Huang, K.-Y. Qiu, *Polym. Bull.* 35 (1995) 607.
- [11] Z. H. Huang, K. Y. Qiu, *Polymer* 38 (1997) 521.
- [12] Y. Wei, D. Jin, C. Yang, M. C. Kels, K.-Y. Qiu, *Mater. Sci. Eng. C* 6 (1998) 91.
- [13] H. Sakai, Y. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 1749.
- [14] P. Hajji, *Ecole Doctorale Matériaux de Lyon*, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon 1999.
- [15] L. Delattre, *Sciences des matériaux*, Pierre et Marie Curie, Paris6, Paris 1996, p. 211.
- [16] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, *Macromolecules* 19 (1996) 2160.
- [17] L. E. Manring, D. Y. Sogah, G. M. Cohen, *Macromolecules* 22 (1989) 4652.
- [18] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J. L. Mieloszynski, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 271.
- [19] A. Aruchamy, K. A. Blackmore, B. J. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, C. Booth, *Material Research Society*, pp. 353 (1992).
- [20] T. C. Chang, Y. T. Wang, Y. S. Hong, Y. S. Chiu, *J. of Polym. Sci. (A) Polym. Chem.* 38 (2000) 1972.
- [21] M. M. Chaudhri, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 336.
- [22] M. F. Doerner, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601.
- [23] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [24] I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* 3 (1965) 47.
- [25] J. C. Dargenton, J. Woirgard, *J. Physique III* 6 (1996) 1247.
- [26] M. L. Oyen, R. F. Cook, *J. Mater. Res* 18 (2003) 139.
- [27] S. Frings, , Technische Universiteit, Eindhoven 1999, p. 130.
- [28] B. Tang, A. H. W. Ngan, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1141.
- [29] M. A. Robertson, R. A. Rudkin, D. Parsonage, A. Atkinson, *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.* 26 (2003) 291.
- [30] C. M. Chan, G. Z. Cao, H. Fong, M. Sarikaya, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 148.

- [31] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, M. V. Swain, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2475.
- [32] A. K. Bhattacharya, W. Nix, *Int. J. Solids Struct.* 24 (1988) 1287.
- [33] P. Etienne, J. Phalippou, R. Sempere, *J. of Mater. Sci.* 33 (1998) 3999.
- [34] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallophysik*, Berlin 1910.
- [35] W. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [36] F. Mammeri, L. Rozes, E. LeBourhis, C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 26 (2003) 413.
- [37] M. Sakai, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 3630.
- [38] S. Shimizu, T. Yanagimoto, M. Sakai, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4075.
- [39] J. Malzbender, G. de With, J. M. J. denToonder, *Thin Solid Films* 372 (2000) 134.
- [40] J. Malzbender, G. de With, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 51.

Chapitre III

Relation structure-propriétés mécaniques de nanocomposites PMMA-SiO₂

I. Modification de l'interface	84
I.1. Matériaux hybrides « PMMA-TEOS » de classe I	84
I.1.a) Caractérisation structurale des matériaux hybrides	85
I.1.b) Etude des propriétés mécaniques	89
I.2. Matériaux hybrides PMMA-SiO ₂ obtenus à partir de nanoparticules de silice préformées	92
I.2.a) Présentation des nanoparticules de silice utilisées	93
I.2.b) Matériaux hybrides préparés	93
I.2.c) Etude des propriétés mécaniques	97
I.3. Résumé des résultats et discussion sur le rôle de l'interface	103

II. Utilisation de clusters de silicium (POSS) 108

II.1. Présentation des POSS utilisés	108
II.2. Préparation des copolymères PMMA-POSS	110
II.2.a) Caractérisation des clusters	110
II.2.b) Préparation et caractérisation structurale des copolymères PMMA-POSS	110
II.2.c) Préparation des films minces PMMA-POSS	114
II.3. Etude des propriétés mécaniques	115
II.3.a) Mesure du module d'indentation et de la dureté des films minces PMMA-POSS	115
II.3.b) Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique	117
II.4. Conclusion	119

III. Utilisation d'un polymère caoutchoutique 120

III.1. Matériaux étudiés	120
III.1.a) Synthèse des polymères	120
III.1.b) Préparation et caractérisation de matériaux hybrides	121
III.2. Etude des propriétés mécaniques	122
III.2.a) Mesure du module d'indentation et de la dureté des films minces	122
III.2.b) Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique	123
III.3. Conclusion	124

Références bibliographiques 125

Ce chapitre est consacré à l'étude de nanocomposites PMMA-SiO₂ qui vont différer par leur morphologie. Dans un premier temps, nous nous sommes inspirés des matériaux étudiés dans le chapitre II afin de **modifier la taille et la nature de l'interface** ; pour ce faire, nous avons envisagé deux stratégies de synthèse :

- la plupart des polymères susceptibles de pouvoir générer des interactions faibles du type liaisons hydrogène ont représenté des bases organiques de choix pour l'élaboration de matériaux hybrides de classe I. L'utilisation d'un PMMA commercial (sans fonctions triéthoxysilane greffées le long de la chaîne de polymère) ne permet pas l'établissement d'une liaison covalente entre les deux composantes organique et inorganique en l'absence de molécules d'agent de couplage. Cependant, la présence de groupements carbonyles C=O le long de la chaîne de PMMA permet l'établissement de liaisons hydrogène avec les groupements silanols Si-OH de la silice. L'interface hybride est alors uniquement constituée de liaisons faibles.
- nous avons également modifié la nature des charges de silice en remplaçant le réseau amorphe et étendu préparé par hydrolyse-condensation du TEOS par des nanoparticules préformées et de taille contrôlée.

Puis, nous avons synthétisé d'autres matériaux hybrides par copolymérisation de clusters de silicium, à un sommet desquels est greffée une fonction méthacrylate, et du méthacrylate de méthyle. Les charges inorganiques sont alors présentes sous forme de groupes pendants le long de la chaîne de PMMA.

I. Modification de l'interface

I.1. Matériaux hybrides « PMMA-TEOS » de classe I

Cette première partie est consacrée à la synthèse de matériaux hybrides dits de classe I [Sanchez, 1994 #195], dans lesquels les composantes organique et inorganique n'interagissent que par des liaisons hydrogène, électrostatiques ou de Van der Waals.

Pour synthétiser des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ de classe I, nous avons utilisé un poly(méthacrylate de méthyle) non fonctionnalisé par des groupements Si(OEt) (commercialisé par *Aldrich*).

Les matériaux hybrides sont alors obtenus par le **simple mélange du PMMA dissous dans le THF** (concentration de 1 g.L⁻¹) **à une solution de TEOS préhydrolysée** identique à celle préparée dans le chapitre II. Les compositions préparées (exprimées en pourcentages molaires) sont les suivantes : PMMA/SiO₂ = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 et sont nommées ComX où X représente la fraction molaire de PMMA non fonctionnalisé.

La masse molaire moyenne en poids du PMMA non fonctionnalisé que nous avons utilisé est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique : $\overline{M}_w = 90000 \text{ g.mol}^{-1}$ (eq. PMMA). Ce polymère présente une transition vitreuse à 108°C et se dégrade totalement en deux étapes (sous oxygène) à 275°C puis 385°C.

Les films sont préparés rigoureusement dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre II : dépôt par spin coating sur verre float, traitement thermique à température ambiante pendant 24 h puis à 100°C pendant 8 h.

I.1.a) Caractérisation structurale des matériaux hybrides

- Aspect des films préparés

Les films hybrides obtenus par ce procédé de synthèse sont de qualité optique variable en fonction de la composition du matériau ; ainsi Com75 (riche en polymère) est translucide, Com50 est transparent tandis que Com25 (le plus riche en composante minérale) est opaque¹. Nous avons déjà évoqué le critère de transparence comme une bonne évaluation de l'homogénéité des matériaux hybrides organiques-inorganiques (à l'échelle de 0,5 µm environ). La non transparence des films hybrides de classe I témoigne d'une séparation de phases qui se produit lors du dépôt par spin-coating.

Nous avons observé par la tranche les films hybrides préparés par microscopie électronique à balayage à effet de champ afin d'en mesurer l'épaisseur d'une part (mode d'électrons secondaires) mais aussi **afin de vérifier l'homogénéité du film mince** (mode d'électrons rétrodiffusés – Figure III-1). Le mode d'électrons rétrodiffusés est sensible au numéro atomique des atomes étudiés ; plus la différence entre les numéros atomiques des atomes présents dans le matériau sera importante et plus le contraste entre les deux phases, si séparation de phases il y a, sera visible. C'est ainsi que nous avons pu observer une séparation de phases au sein de Com25 : des zones plus claires se distinguent sur la figure III-1e (analyse des électrons rétrodiffusés) que l'on n'aperçoit pas sur la figure III-1f (analyse des électrons secondaires). Com50 (Figure III-1c-d) et Com 75 (Figure III-1b) apparaissent homogènes.

¹ Un matériau **transparent** diffère d'un matériau **translucide** selon le critère suivant : le matériau translucide laisse passer la lumière mais ne permet pas d'apprécier nettement les contours de l'objet observé au contraire du matériau transparent qui, se laissant aisément traverser par la lumière, permet de distinguer nettement les objets à travers son épaisseur (du latin *trans* – au-delà de, et *parens* – apparaissant) [1].

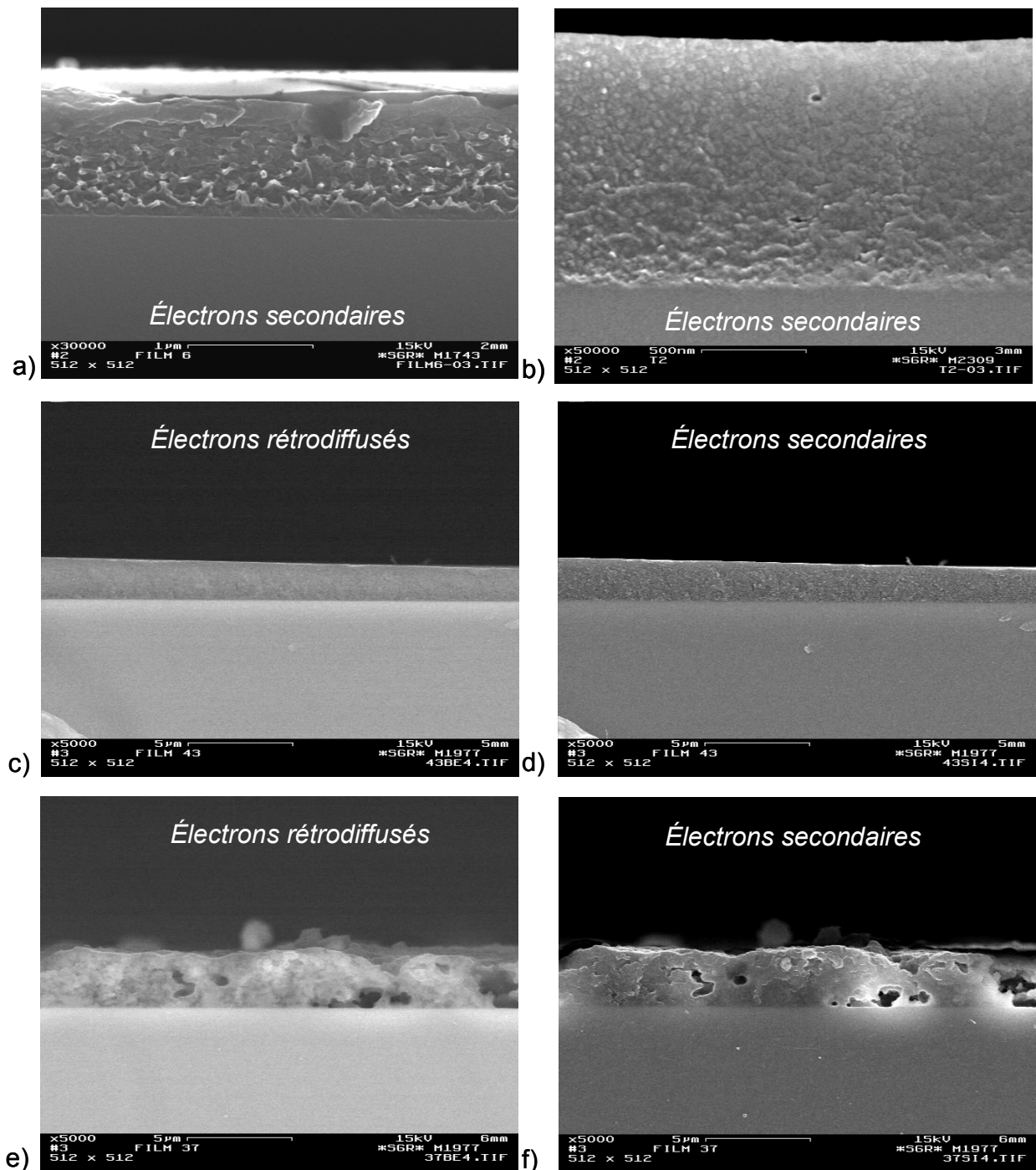


Figure III-1 : Observation par microscopie électronique à balayage (le mode d'électrons est précisé sur l'image) : a) PMMA Com, b) Com75, c, d) Com50, e, f) Com25

- Caractérisation par spectroscopie infrarouge du réseau de liaisons hydrogène

Ce type de matériaux ne présentent pas de liaisons covalentes entre les composantes organique et inorganique ; en revanche, des interactions faibles (liaisons hydrogène) sont développées entre les fonctions carbonyles du PMMA et les groupements silanols Si-OH de la silice imparfaitement condensée. Nous avons déjà évoqué (Cf. chapitre II) la possibilité de caractériser ce type d'interactions par spectroscopie Infrarouge [2],[3]. Nous avons observé à ce sujet un élargissement de la bande associée à la vibration d'étirement de la liaison C=O

vers les plus faibles longueurs d'onde (Figure III-2) ; l'intensité de l'épaulement est à nouveau faible et témoigne de la difficulté d'une caractérisation précise de l'existence des liaisons hydrogène. La figure III-2c représente le spectre infrarouge du 2-hydroxyéthylméthacrylate : de par la structure de cette molécule, de nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires C=O---HO peuvent exister ; on observe, dans ce cas, un épaulement très marqué. Dans le cas de matériaux hybrides de type PMMA-SiO₂, les liaisons hydrogène peuvent donc être observées par spectroscopie infrarouge mais difficilement.

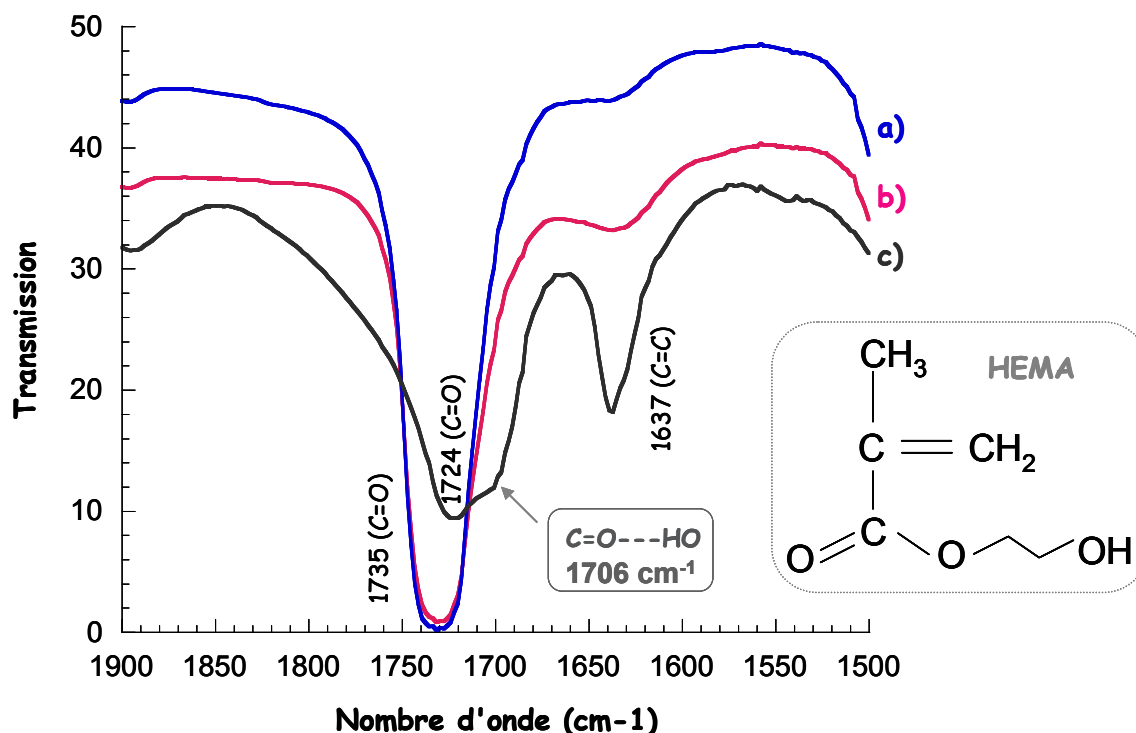


Figure III-2 : Spectres infrarouge de : a) Com75, b) Com50, c) 2-hydroxyéthylméthacrylate

- Analyses thermiques ATG-DSC

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sous courant d'oxygène nous ont permis de vérifier que les compositions expérimentales des matériaux hybrides de classe I correspondent à celles attendues par les pesées puis d'évaluer leur tenue thermique (Figure III-3). Le PMMA se dégrade plus tardivement au sein d'un nanocomposite majoritairement constitué de silice (Com25). Comme dans le cas des matériaux hybrides de classe II, l'augmentation de la tenue thermique est faible lorsque l'on augmente le taux de silice (environ 40°C) ; nous pouvons à nouveau incriminer la conductivité thermique de la silice, légèrement supérieure à celle du PMMA.

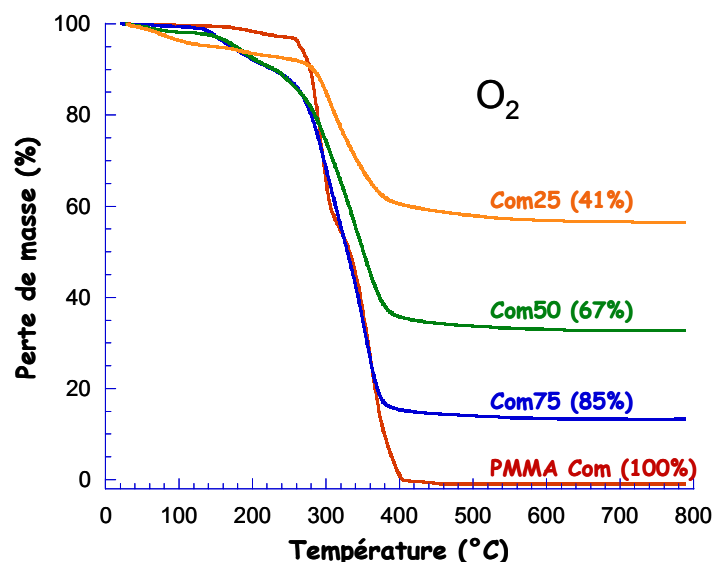


Figure III-3 : Analyses thermiques (ATG) des matériaux hybrides de classe I

Nous avons observé, comme pour les matériaux hybrides de classe II, une perte de masse d'environ 5 à 7% à des températures inférieures à 200°C : la température de traitement thermique choisie (100°C pendant 8h), afin d'éviter la dégradation du polymère et favoriser la conservation de la morphologie développée au sein du matériau (dans la mesure où $T_{\text{TraitementThermique}} < T_{\text{g-PMMA}}$), ne permet de toute évidence pas d'évaporer toutes les molécules de solvant (éthanol, tétrahydrofurane) piégées au sein du matériau. Ces petites molécules ont pour effet de diminuer la température de transition vitreuse du matériau en agissant comme des plastifiants. La figure III-4 représente les thermogrammes des matériaux hybrides de classe I obtenus par analyse enthalpique différentielle (DSC). Com75 et Com50 présentent une température de transition vitreuse (qui vaut respectivement 80°C et 99°C) tandis qu'aucun phénomène thermique n'est observé pour Com25. Dans ce dernier cas, les mouvements des chaînes de polymère sont contraints par le réseau tridimensionnel de silice sol-gel (diminution du volume libre). Comme nous l'avons expliqué au début de ce paragraphe, les températures de transition vitreuse de Com75 et Com50 sont inférieures à celles attendues mais également à celle du PMMA seul en raison de la présence de petites molécules plastifiantes. Néanmoins, nous observons une augmentation d'environ 20°C entre la température de transition vitreuse de Com75 et celle de Com50. Comme ces deux échantillons doivent présenter la même teneur relative de solvants résiduels, nous pouvons malgré tout en conclure que l'augmentation de la fraction de silice ralentit les mouvements des macromolécules.

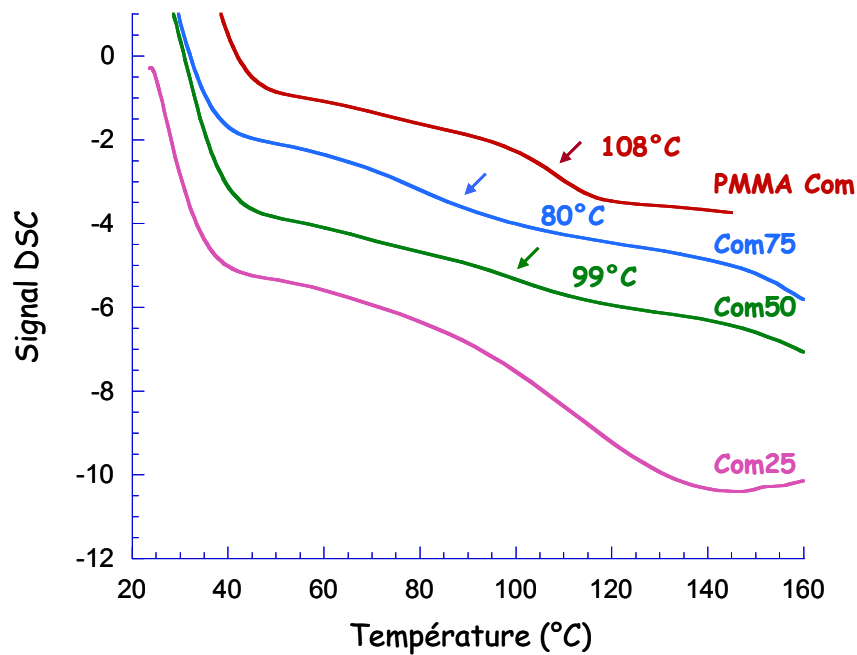


Figure III-4 : Thermogrammes (DSC) des matériaux hybrides de classe I

I.1.b) Etude des propriétés mécaniques

- Détermination du module d'indentation et de la dureté

Nous avons testé ces matériaux par nanoindentation en utilisant le même réseau de charges que dans le chapitre II (Cf. Annexe n°I).

Les courbes charge-déplacement enregistrées au cours des tests de nanoindentation nous ont permis d'accéder aux valeurs de dureté et de module d'indentation. Ces dernières sont reportées en fonction du rapport h/e ; la même augmentation du module et de la dureté est observée lorsque la profondeur d'indentation augmente (Figure III-5) : nous observons donc à nouveau un effet de substrat marqué. Mais dans le présent cas (matériaux hybrides de classe I), la **dispersion** des réponses mécaniques rend encore plus ardue la détermination des propriétés mécaniques des couches minces. Cette dispersion est cependant inégale selon la composition organique/inorganique des matériaux.

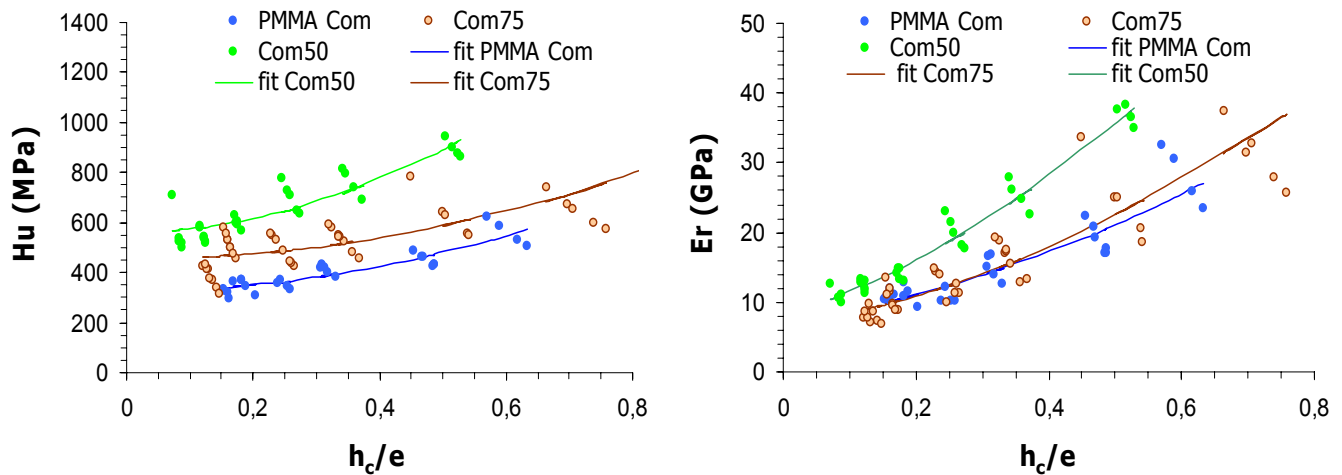


Figure III-5 : Influence de la composition sur a) la dureté, b) le module d'Young pour des matériaux hybrides de classe I. Les propriétés mécaniques sont tracées en fonction de la profondeur de pénétration normalisée par l'épaisseur des couches minces ; les courbes en trait continu représentent les simulations des courbes expérimentales d'après les lois de comportement décrites dans le chapitre II [4],[5]

La dispersion des réponses mécaniques peut être corrélée avec la qualité optique des films hybrides dans la mesure où nous avons obtenu un nuage de points inexploitable pour Com25 (opaque), qui se resserre dans le cas de Com75 (translucide) et nous obtenons une réponse mécanique reproductible pour Com50 (transparent). Sachant que les indentations sont espacées de 50 μm (Cf. Annexe I), nous pouvons en déduire que ces hétérogénéités sont à une échelle inférieure ou égale à 50 μm .

Nous avons appliqué les lois de comportement de Mencik [4] et de Bhattacharya [5] au PMMA non fonctionnalisé ainsi qu'aux matériaux hybrides Com50 et Com75. Il apparaît que, malgré la légère dispersion de la réponse mécanique de ce dernier échantillon, la courbe calculée moyenne les résultats obtenus. Les valeurs calculées du module d'indentation et de la dureté du film mince peuvent donc être utilisées dans le but d'une comparaison entre différents matériaux ; il faut néanmoins être très prudent lors de la manipulation des caractéristiques mécaniques extrapolées (à $h_c/e \rightarrow 0$) lorsque les réponses mécaniques deviennent trop dispersées. C'est pourquoi simuler la courbe de Com25 n'a aucun sens physique comme en témoigne la valeur du coefficient de corrélation de la régression linéaire effectuée ($R^2 = 0,13$!). Le tableau III-1 regroupe les valeurs de module d'indentation et de dureté calculés.

Tableau III-1 : Valeurs du module d'indentation et de la dureté des matériaux hybrides de classe I obtenues par ajustement numérique des courbes expérimentales. L'épaisseur des échantillons est déterminée par observation de la tranche du film par MEB-FG. Les valeurs entre parenthèses n'ont pas de signification physique du fait d'un mauvais coefficient de corrélation.

Echantillon	E _r modèle (GPa)	H _u modèle (MPa)	Epaisseur (nm)
PMMA Com	6,9	325	1490
Com75	6,3	453	1160
Com50	8,2	561	2220
Com25	(7,1)	(437)	2450

- Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique

Nous avons observé, à l'aide du microscope optique, les empreintes résiduelles d'indentation sous la charge maximale de 300mN (Figure III-6). Les empreintes correspondant au PMMA non fonctionnalisé et à Com50 sont similaires à celles de leurs homologues de classe II : des phénomènes de délamination sont observés qui se traduisent par une plus faible amplitude du changement de pente de la courbe de charge (phénomène observé pour les homologues de classe II). Com75 ne présente pas d'irisations mais des bourrelets. Il faut noter que son empreinte est beaucoup moins nette et définie que celle du matériau hybride PMMA75 (son homologue de classe II) voire de celle du PMMA commercial ; cela est le signe de légères inhomogénéités au sein du matériau. Com25 ne présente pas de phénomène de fissuration visible mais des irisations accompagnées d'une très légère variation de la pente de la courbe de charge. On observe de plus sur la figure III-6d que ce matériau n'est pas homogène.

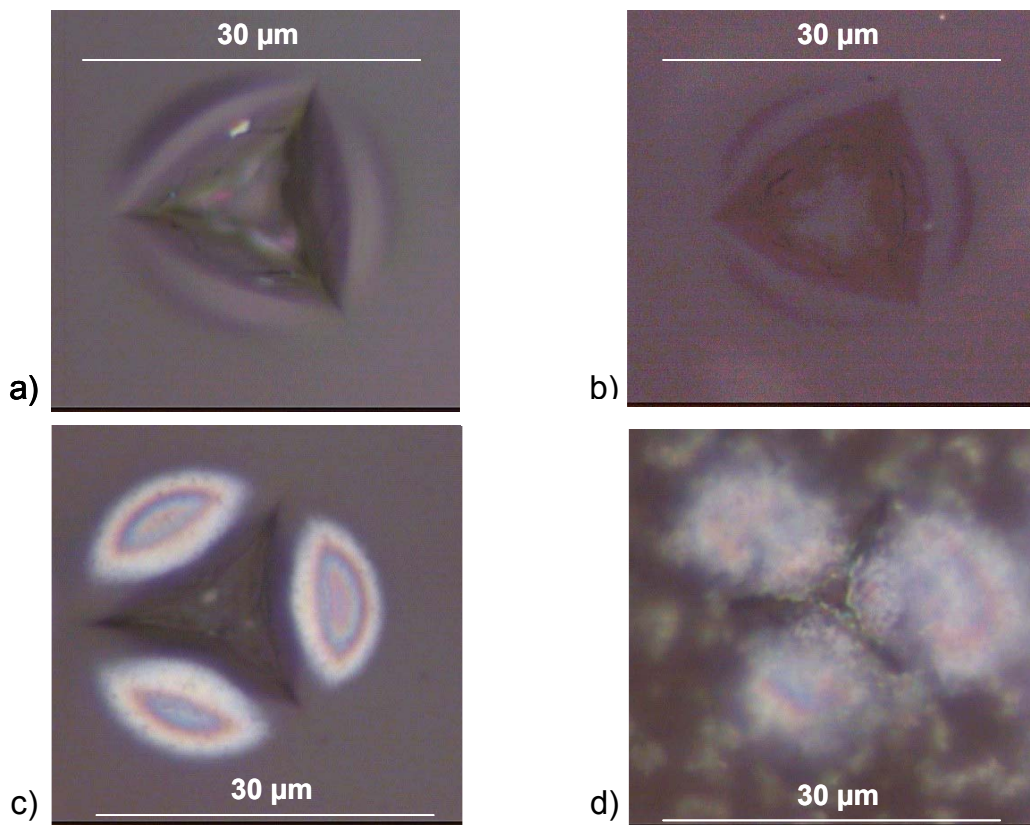


Figure III-6 : Observation, par microscopie optique, des empreintes résiduelles des matériaux hybrides de classe I après l'application d'une charge de 300 mN – a) PMMA commercial, b) Com75, c) Com50, d) Com25

La nanoindentation est par conséquent **sensible à l'homogénéité des échantillons** [6], laquelle découle naturellement de la morphologie qui y est développée au cours de la synthèse. La réponse mécanique est d'autant plus dispersée que la séparation de phases qui se produit au moment du dépôt est importante.

I.2. Matériaux hybrides PMMA-SiO₂ obtenus à partir de nanoparticules de silice préformées

La deuxième stratégie envisagée pour modifier l'interface des matériaux hybrides « PMMA-TEOS » de classe II consiste à utiliser des particules de silice préformées à la place de la silice sol-gel générée précédemment au sein du polymère (Cf. chapitre II). Une interface mieux définie, et donc plus étendue, est attendue et nous pourrions également étudier l'influence de la taille de la composante inorganique sur les propriétés mécaniques de ces matériaux hybrides.

I.2.a) Présentation des nanoparticules de silice utilisées

La silice *Snowtex* se présente sous forme de nanoparticules ($\varnothing \approx 12$ nm) en solution dans l'isopropanol (concentration en silice : 30% en masse) et est commercialisée par Nissan. Afin de caractériser la source de silice utilisée, nous l'avons préalablement séchée par évaporation sous vide. Les analyses chimiques du silicium et du carbone ainsi que les expériences de RMN du ¹³C à l'état solide indiquent la présence d'isopropanol résiduel, adsorbé en surface des particules de silice ; les analyses thermogravimétriques effectuées sous oxygène nous ont permis d'évaluer la teneur de solvant résiduel à environ 5%. La RMN du ²⁹Si MAS nous a ensuite permis de quantifier les proportions des différentes espèces constitutives de la silice *Snowtex* : 77% d'espèces Q₄, 21% d'espèces Q₃ et 2% d'espèces Q₂ indiquent que la silice constitutive des nanoparticules est très condensée ; malgré tout, la présence d'espèces Q₃ (c'est-à-dire de fonctionnalités réactives résiduelles) en quantité non négligeable permet d'envisager la synthèse de matériaux de classe II par greffage à la surface d'un agent de couplage du type MPTMS.

I.2.b) Matériaux hybrides préparés

Alors qu'un matériau hybride de classe I est obtenu par le simple mélange de la composante organique avec la composante inorganique, il est nécessaire d'introduire une molécule de type organosilane pour synthétiser des matériaux hybrides de classe II ; cette molécule va jouer le rôle d'agent de couplage et permettre l'établissement de liaisons covalentes entre les composantes organique et inorganique [7],[8],[9],[10],[11]. Espiard et coll. [12] ont montré que des groupes polymérisables en surface de la silice permettent le greffage d'une quantité significative de polymère. Ils ont ainsi encapsulé des nanoparticules de silice par des latex de poly(acrylate d'éthyle) en utilisant comme agent de couplage le MPTMS ; Bourgeat-Lami et coll. [13] ont démontré que la présence de cet agent de couplage est une condition nécessaire au succès de la réaction d'encapsulation de particules de silice colloïdale ($\varnothing \approx 70$ nm) par des macromolécules de PMMA. En l'absence de MPTMS, les auteurs ont constaté qu'il n'y avait pas de polymère formé autour des nanoparticules de silice tandis qu'une coquille de polymère se forme en présence du MPTMS.

- Préparation des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides PMMA-SiO₂ de classes I et II ont été élaborés à partir de nanoparticules de silice selon le mode opératoire suivant. Nous avons dissous le PMMA (fonctionnalisé ou non par des Si-OEt – Cf. Chapitre II) dans du THF à une concentration de 1g.L⁻¹. Les nanoparticules de silice en solution dans l'isopropanol sont préalablement dispersées sous agitation ultrasonore avant d'être introduites dans la solution de polymère ; les compositions préparées sont cette fois exprimées en pourcentages massiques : PMMA/SiO₂ =

95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25. Dans les deux types de préparation, nous avons ajouté de l'eau acidifiée (pH=1, HCl) afin de promouvoir l'hydrolyse-condensation des groupements triéthoxysilanes portés par le PMMA (*matériaux hybrides de classe II*). Des films minces sont alors réalisés par spin-coating puis séchés dans les mêmes conditions que celles énoncées précédemment (Chapitre II). Les films de classe II de compositions PMMA/SiO₂ = 90/10, 75/25 sont respectivement nommés Nano10 et Nano25.

- Aspect des films préparés

Les films réalisés sont de qualité optique variable selon que le polymère utilisé est un PMMA fonctionnalisé ou non. Les films de classe I présentent un blanchiment progressif lors de l'augmentation de la teneur en silice tandis que ceux de classe II sont tous transparents quelque soit la composition. Nous avons observé la tranche des films minces hybrides par microscopie électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés afin de caractériser l'homogénéité de la composition (Figure III-7). Pour les plus faibles teneurs en silice, les particules se dispersent aisément dans la matrice de PMMA ; lorsqu'on augmente la fraction de silice au sein de matériaux de classe I, les nanoparticules ont tendance à s'agréger et à former des amas dispersés au sein de la matrice organique.

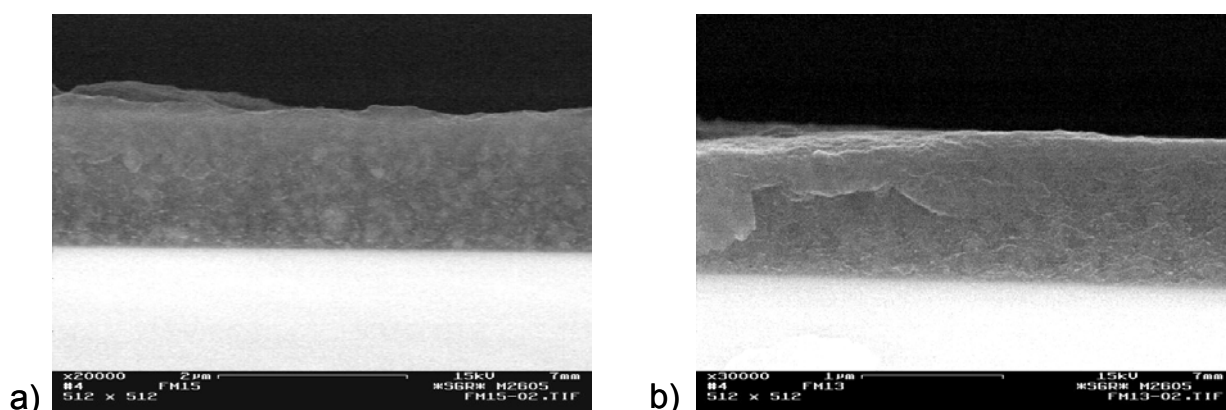


Figure III-7 : Observation par microscopie électronique à balayage (mode d'électrons rétrodiffusés) de la tranche de deux films minces constitués de 20% en masse de silice : a) matériau de classe I, b) matériau de classe II

Au sein des films de classe II coexistent des liaisons hydrogène et covalentes qui contribuent à augmenter l'homogénéité du système.

- Caractérisation de l'interface par spectroscopie infrarouge

La figure III-8 représente les spectres infrarouge de deux matériaux hybrides de classe II et de compositions théoriques respectives (massiques) PMMA/SiO₂ = 90/10 et 75/25 (*respectivement nommés Nano10 et Nano25*). L'épaule qui caractérise la présence de liaisons hydrogène Si-OH---O=C (1706 cm⁻¹) est présent sur le spectre de l'échantillon

Nano25 et apparaît sous la forme d'un élargissement de la bande d'étirement du groupement carbonyle $\nu_{C=O}$ (1735 cm⁻¹) dans le cas de Nano10.

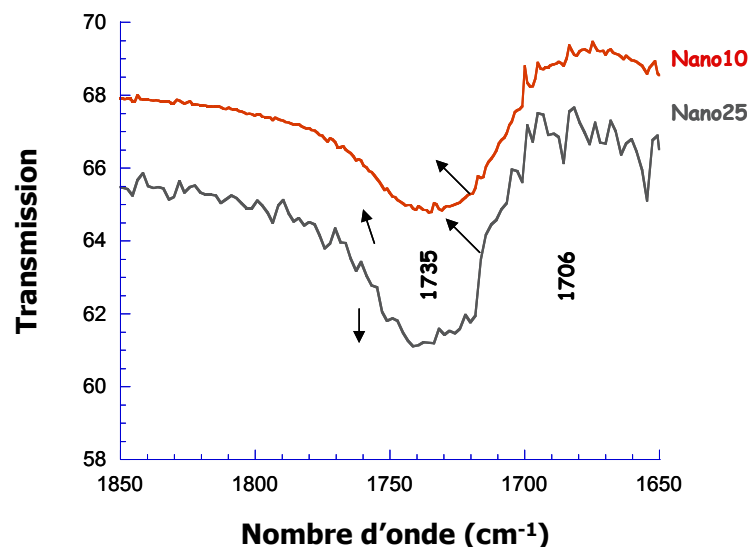


Figure III-8 : Spectres infrarouges des matériaux hybrides Nano10 et Nano25, de compositions théoriques respectives PMMA/SiO₂ = 90/10 et 75/25

- Caractérisation de l'interface par spectroscopie RMN

L'analyse de ces matériaux par spectroscopie RMN ²⁹Si CP-MAS (Figure III-9) nous a permis de caractériser les différents sites d'atomes de silicium (T et Q) présents au sein des nanocomposites. Nous rappelons au lecteur que l'introduction d'espèces T (fonctions triéthoxysilane le long de la chaîne de PMMA) est destinée à synthétiser des matériaux hybrides de classe II.

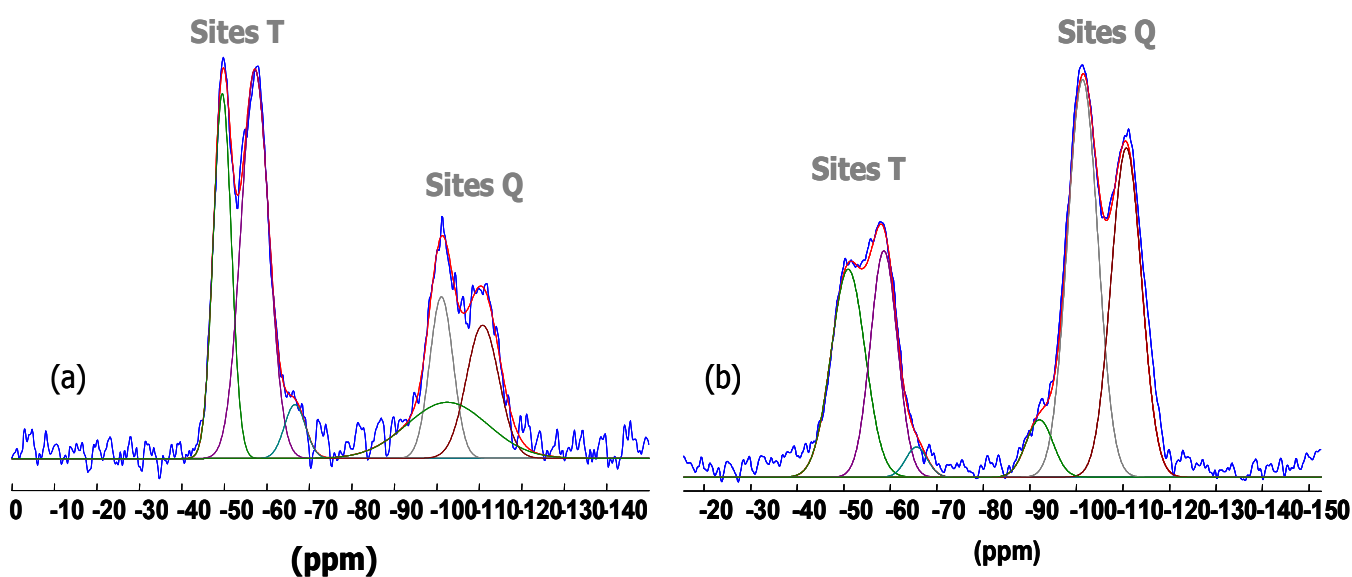


Figure III-9 : Spectres RMN ²⁹Si CP-MAS expérimentaux et simulés de a) Nano10, b) Nano25

Deux massifs de pics distincts sont observés sur les deux spectres. Le massif situé dans la gamme de déplacements chimiques [-80 ; -120 ppm] traduit la présence des nanoparticules de silice de départ au sein du matériau hybride (espèces Q). Cette silice, fortement condensée, est constituée d'espèces Q₃ (-101 ppm) et Q₄ (-110 ppm) ; la présence d'espèces Q₂, caractérisée par la présence d'un épaulement centré sur -93 ppm dans le cas de la silice seule, n'est pas confirmée au sein des nanocomposites. Le second massif est constitué de trois pics compris dans la zone [-40 ; -70 ppm] et nous renseigne sur l'état de condensation des espèces trifonctionnelles (T) présentes le long des chaînes de polymère fonctionnalisé (*matériaux hybrides de classe II*). Les deux principaux pics correspondent aux espèces T₁ (-51 ppm) et T₂ (-58 ppm) ; quelques espèces T₃ sont caractérisées par la présence d'un épaulement centré sur -66 ppm qui nous permet de supposer l'existence de liaisons covalentes entre le PMMA et la silice. Nous avons néanmoins remarqué que cet épaulement, bien visible pour le matériau Nano10, est beaucoup plus discret dans le cas de Nano25 (plus riche en silice et présentant par conséquent davantage de groupements silanols) malgré des conditions identiques de synthèse des matériaux et d'accumulation des spectres RMN.

- Analyses thermiques

Nous avons, au début de ce paragraphe, évoqué nos difficultés à assécher totalement la silice. Les analyses thermogravimétriques effectuées sur les matériaux hybrides confirment ces difficultés à évaporer les molécules de solvants résiduels (l'isopropanol et vraisemblablement le tétrahydrofurane). Nous avons néanmoins observé une dégradation plus tardive du PMMA d'environ 40°C au sein de ce type de nanocomposites dès l'incorporation de 10% en masse de silice tandis qu'aucune amélioration de la tenue thermique n'est observée lors de l'introduction de 15% de silice supplémentaire (Figure III-10).

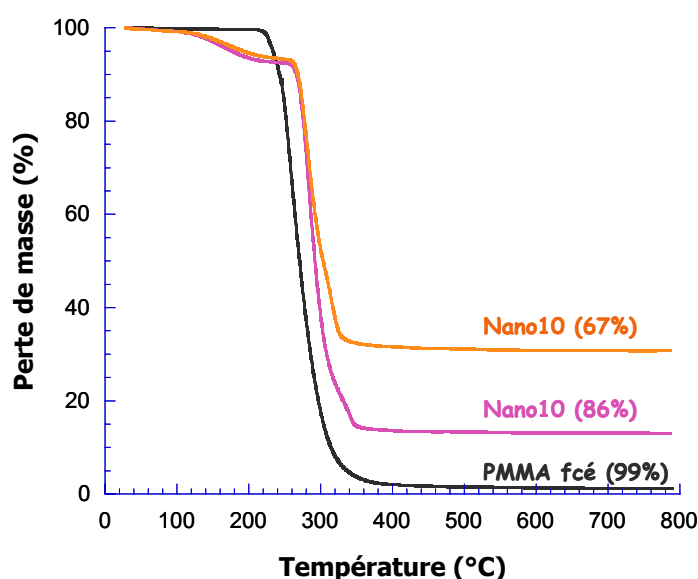


Figure III-10 : Analyses thermogravimétriques (ATG) effectuées sous courant d'oxygène sur les matériaux Nano10 et Nano25

Nous avons mesuré les températures de transition vitreuse de ces deux nanocomposites ; rappelons que le polymère fonctionnalisé présente une transition vitreuse vers 115°C. La présence de solvants résiduels au sein des matériaux abaisse la température de transition vitreuse ; en conséquence de quoi le PMMA présent au sein du matériau hybride présente une température de transition vitreuse inférieure à celle du PMMA seul. Nous avons effectivement mesuré $T_g = 100^\circ\text{C}$ pour Nano10 et $T_g = 95^\circ\text{C}$ pour Nano25 (Figure III-11). En revanche, il semble que la fraction massique de nanoparticules de silice introduite n'ait aucune influence sur les mouvements des chaînes de polymère ; il est vrai que 10 à 25% de silice représentent une faible teneur d'oxyde au sein d'un matériau majoritairement organique. De plus, les températures de transition vitreuse de ces matériaux sont inférieures à celles mesurées sur des matériaux PMMA-TEOS. L'interface hybride est moins étendue dans le cas de matériaux hybrides préparés à partir de nanoparticules ; le polymère y est par conséquent moins confiné qu'au sein d'un matériau hybride de type PMMA-TEOS, ce qui contribue à l'obtention de températures de transition vitreuse inférieures pour les matériaux préparés à partir de nanoparticules (par rapport aux matériaux préparés à partir de TEOS).

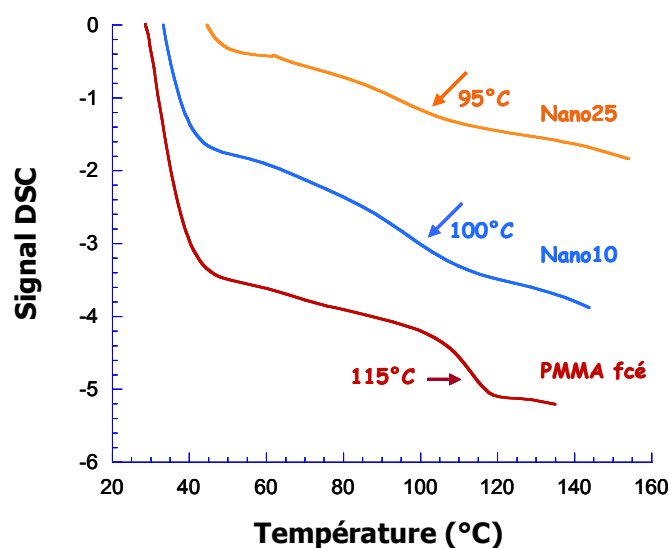


Figure III-11 : Thermogrammes des matériaux Nano10 et Nano25 obtenus par DSC

I.2.c) Etude des propriétés mécaniques

Nous avons étudié les deux types de matériaux hybrides PMMA-silice colloïdale (classes I et II) dans les mêmes conditions expérimentales que les matériaux PMMA-TEOS (Cf. Annexe n°I). L'influence de l'interface hybride sur la réponse mécanique mesurée par nanoindentation sera présentée dans un premier temps sur des matériaux hybrides de classe I puis sur des matériaux hybrides de classe II.

- Matériaux hybrides de classe I

Nous avons réalisé des films de classe I de compositions suivantes : PMMA/SiO₂ (sous forme de nanoparticules) = 100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30. Les propriétés mécaniques des films minces sont représentées sur la figure III-12. Les courbes reflètent à nouveau un effet de substrat très marqué ainsi qu'une dispersion de la réponse mécanique qui apparaît dès l'introduction de 10% de silice et tend à augmenter avec la fraction massique de silice. Nous avons ainsi obtenu des nuages de points inexploitable pour les films minces constitués de 20% et 30% de nanoparticules ; ces derniers n'étaient d'ailleurs pas transparents mais blanchissaient lors du dépôt. La dispersion de la réponse mécanique est en bon accord avec la qualité optique des films et est attribuée à l'hétérogénéité des films.

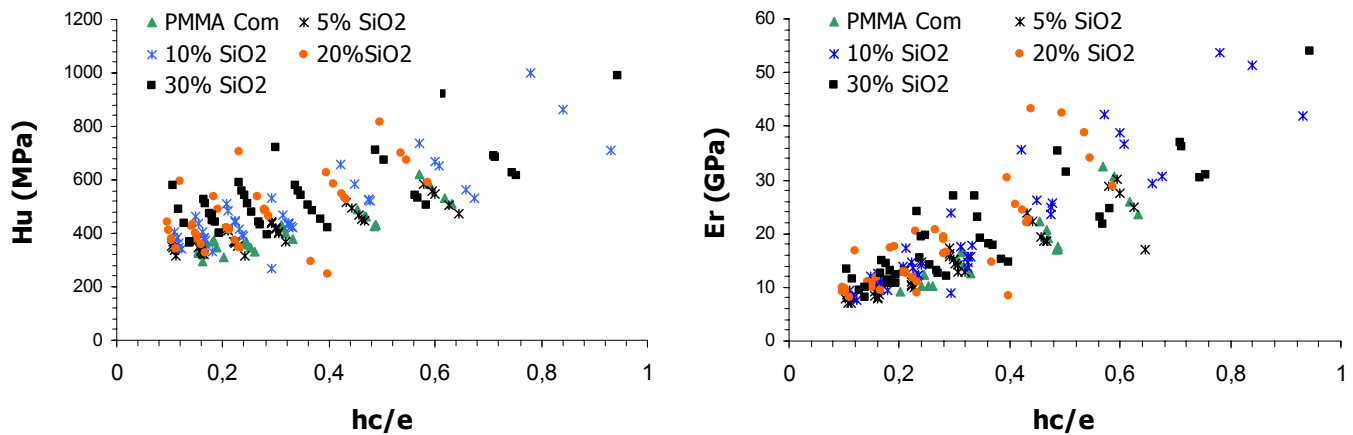


Figure III-12 : Influence de la composition sur a) la dureté, b) le module d'indentation pour des matériaux hybrides de classe I. Les propriétés mécaniques sont tracées en fonction de la profondeur de pénétration normalisée par l'épaisseur des couches minces

L'introduction de 5% de silice ne modifie pas les propriétés du PMMA ; on obtient ainsi deux courbes simulées superposées. L'introduction de 10% de nanoparticules induit une légère augmentation du module d'indentation ainsi que de la dureté du PMMA commercial ; néanmoins, ces résultats sont à nuancer dans la mesure où la réponse mécanique est relativement dispersée.

- Matériaux hybrides de classe II

Nous avons étudié les compositions de matériaux suivantes : PMMA fc^é/SiO₂ = 100/0, 93/7, 85/15, 80/20, 75/25. Les propriétés mécaniques des films minces ainsi réalisés sont représentées sur la figure III-13. Un effet de substrat important est observé pour chacun des échantillons.

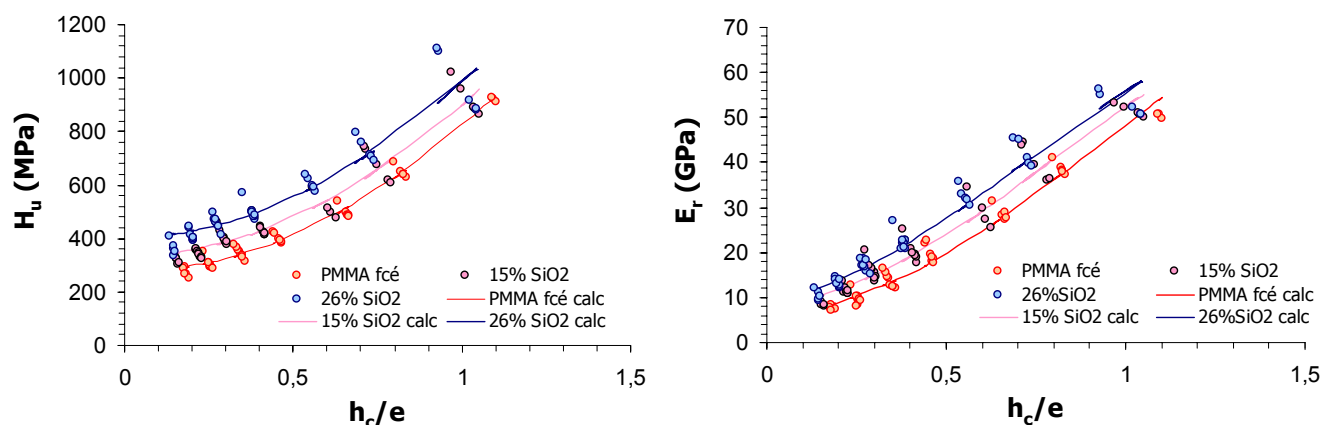


Figure III-13 : Influence de la composition sur a) la dureté, b) le module d'indentation pour des matériaux hybrides de classe II. Les propriétés mécaniques sont tracées en fonction de la profondeur de pénétration normalisée par l'épaisseur des couches minces ; les courbes en trait continu représentent les simulations des courbes expérimentales d'après les modèles décrits dans le chapitre II [4],[5]

La nanoindentation se révèle comme précédemment être une technique sensible à la composition organique-inorganique du matériau hybride bien que le renforcement du PMMA soit relativement faible pour les teneurs de silice que nous avons utilisées (Figure III-14). Les réponses mécaniques étant peu dispersées dans l'ensemble, nous avons pu calculer le module d'indentation ainsi que la dureté de certaines compositions de films minces à l'aide des modèles déjà appliqués avec succès aux matériaux hybrides de classe II préparés à partir de TEOS (Cf. chapitre II). Le tableau III-2 regroupe les résultats obtenus pour le PMMA fonctionnalisé et deux taux de charges de silice : 15% et 26% ; il ressort de ces résultats que l'augmentation des propriétés mécaniques est certes faible mais en accord avec la composition des matériaux (augmentation de la teneur en composante inorganique).

Tableau III-2 : Valeurs du module d'indentation et de la dureté des matériaux hybrides de classe I obtenues par ajustement numérique des courbes expérimentales

Echantillon	E modèle (GPa)	H modèle (MPa)	Epaisseur (nm)
PMMA fc ^é	5,1	273	1005
15% SiO ₂	6,9	333	1080
26% SiO ₂	8,3	404	1080

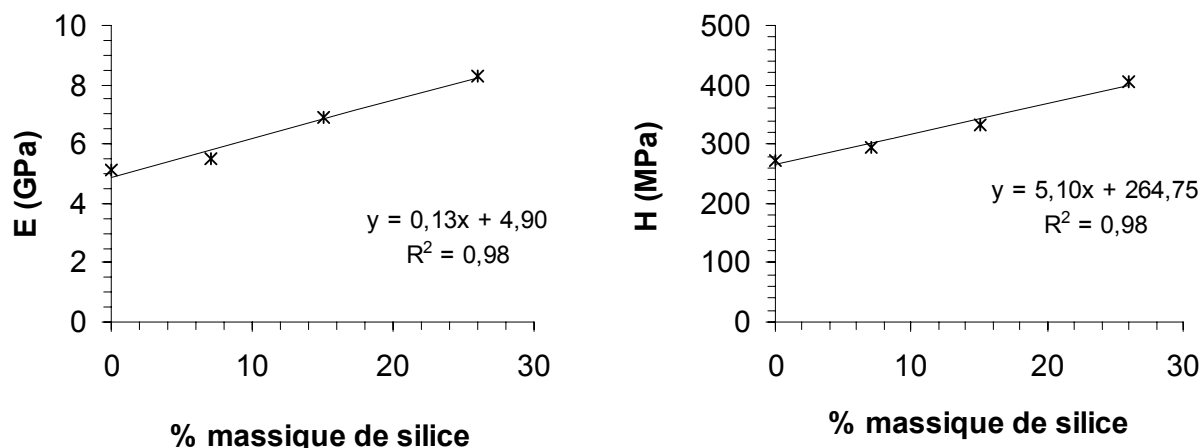


Figure III-14 : Evolution a) du module d'indentation, b) de la dureté des matériaux hybrides PMMA-silice colloïdale en fonction de la fraction massique de silice. Les caractéristiques mécaniques reportées sur les graphes sont calculées à partir des lois de comportement exponentielle (H) et exponentielle inverse (E).

Des travaux concernant des matériaux de type poly((méth)acrylates)–silice colloïdale ont été publiés récemment (2002/2003). Soloukhin et coll. [14] ont greffé des groupements méthacrylates à la surface de nanoparticules de silice via l'utilisation du méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Cette dispersion colloïdale est introduite dans une solution de monomères organiques (Figure III-15a) afin de former une solution hybride filmable. Les revêtements hybrides (15 à 70 μm d'épaisseur) sont réalisés par polymérisation radicalaire par voie photochimique sur des substrats de polycarbonate ; ils sont tous transparents. Des essais de nanoindentation ont montré que l'épaisseur du film n'influe pas sur les propriétés mécaniques du revêtement (Figure III-15c). Malgré un léger effet de substrat (atténué par la faible différence de propriétés mécaniques entre le substrat et le film hybride), les auteurs ont montré que le module d'indentation ainsi que la dureté des films minces pouvaient être déduits des essais de nanoindentation par extrapolation à très faibles profondeurs de pénétration (Figure III-15d). Cependant, comme nous l'avons discuté au chapitre II, l'utilisation de lois de comportement exponentielles permet une analyse plus systématique des propriétés mécaniques des matériaux étudiés. Cependant, les auteurs observent un léger renforcement de la matrice acrylate lorsque l'on augmente la fraction volumique de silice (Figure III-15b), ce qui est en bon accord avec nos résultats.

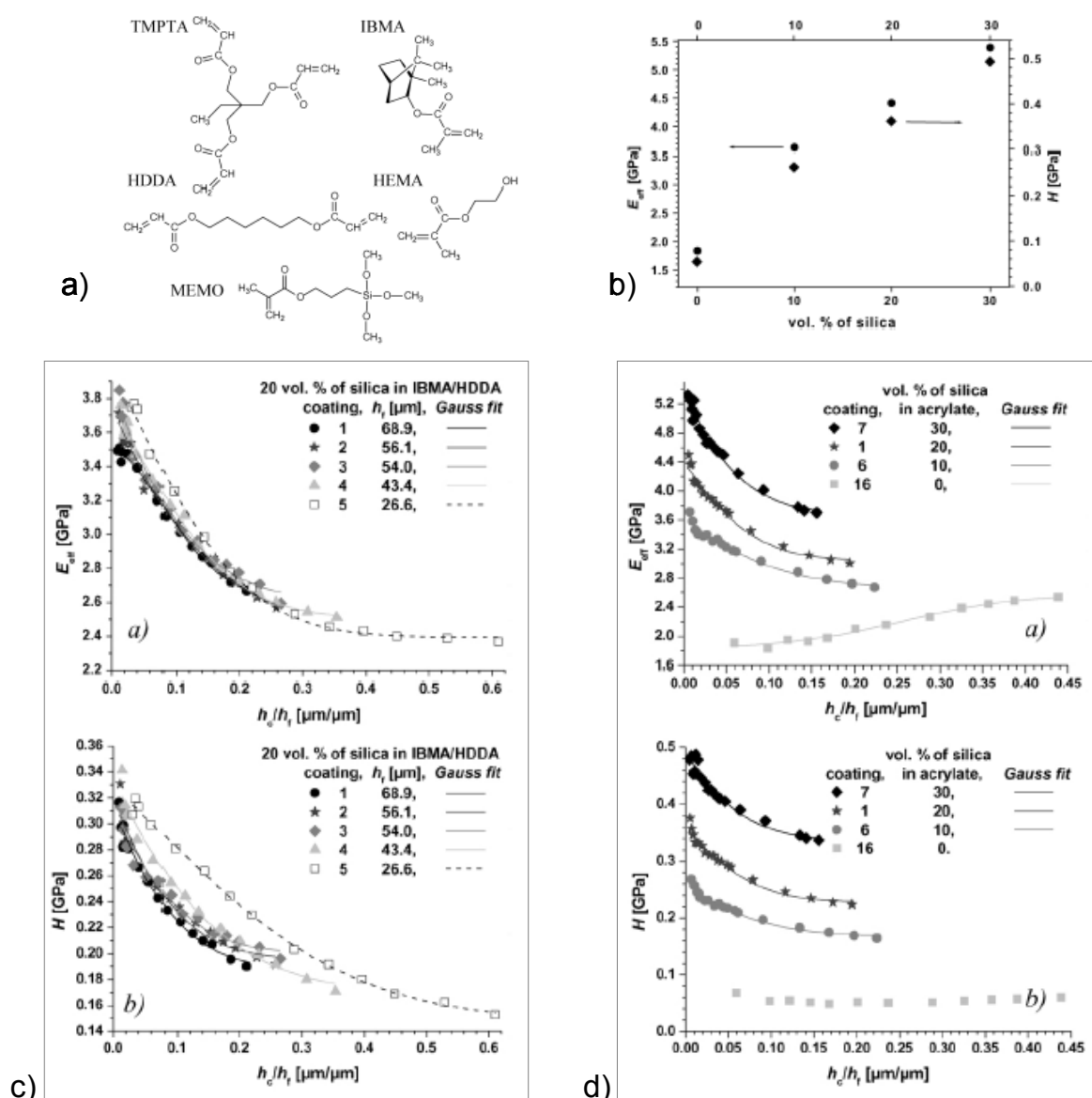


Figure III-15 ; a) Monomères utilisés par Soloukhin, b) Evolution du module d'indentation et de la dureté de nanocomposites matrice acrylate-silice en fonction de la fraction volumique de silice, c) Influence de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques d'un film de composition (en volume) polymère/SiO₂ = 80/20, d) Influence de la composition organique-inorganique sur les propriétés mécaniques d'un revêtement d'épaisseur 70 μm – d'après Soloukhin et coll. [14]

L'observation des empreintes résiduelles d'indentation par microscopie optique n'a pas montré de phénomènes de fissuration que ce soit pour des matériaux hybrides de classe I ou de classe II (Figure III-16) ; il est vrai que les matériaux hybrides étudiés dans cette partie sont majoritairement organiques et par conséquent moins sensibles à la propagation de fissures (comme nous l'avons déjà évoqué dans le chapitre II). Il semble donc que, pour de

faibles fractions de silice (inférieures à 25%) au sein d'un nanocomposite, la nature de l'interface hybride n'a pas d'influence notable sur la résistance à la propagation de fissures.

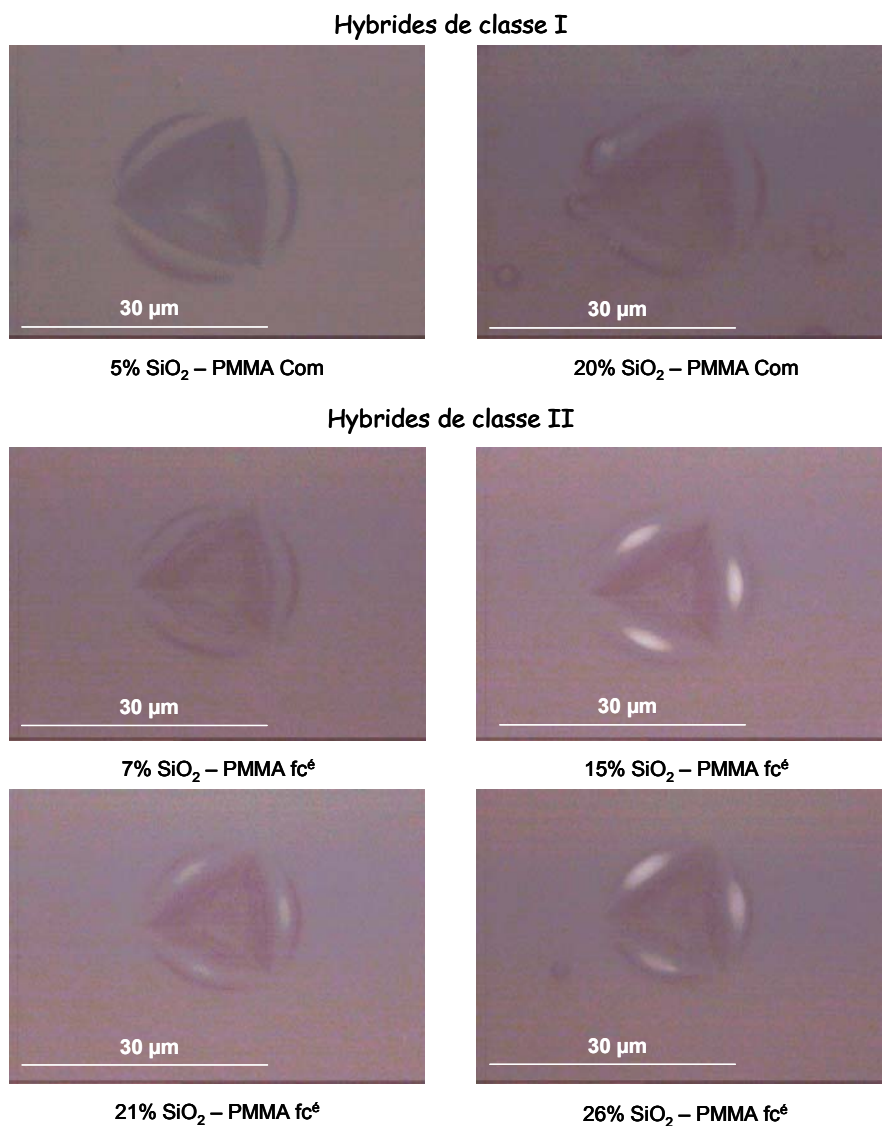


Figure III-16 : Observation par microscopie optique des empreintes résiduelles d'indentation effectués sous 300 mN : matériaux hybrides PMMA-silice colloïdale de classes I et II

I.3. Résumé des résultats et discussion sur le rôle de l'interface hybride

Nous avons évoqué, dans le chapitre II, l'importance de greffer des fonctions trialkoxysilane sur le polymère [8] pour accroître l'homogénéité des matériaux hybrides de type PMMA-SiO₂. Nous avons étudié des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ où la silice est obtenue par hydrolyse-condensation du TEOS en présence d'un agent de couplage ; puis nous avons modifié la nature de l'interface pour synthétiser des matériaux de compositions identiques de classe I. Nous avons également synthétisé des compositions hybrides de classes I et II en utilisant des nanoparticules de silice préformées à la place du TEOS. L'ensemble des résultats que nous avons obtenu nous a permis de mieux caractériser à la fois le rôle de la nature de l'interface hybride organique-inorganique et de l'étendue de cette interface par nanoindentation.

Ainsi, nous avons montré que **la sensibilité de la nanoindentation à la morphologie de l'échantillon se traduit par la dispersion de la réponse mécanique**. En effet, pour chaque type de matériau hybride (PMMA-TEOS ou PMMA-nanoparticules de silice), nous avons pu corréler la qualité optique de l'échantillon (et donc de la morphologie, liée à la nature des interactions développées) avec la dispersion des mesures de nanoindentation. Ainsi, un film opaque (typiquement un matériau de classe I au sein duquel on ne trouve que des liaisons hydrogène) présente une séparation de phases entre le polymère et la silice et les essais d'indentation sont très dispersés (Figures III-17 et III-18). En revanche, les mesures de propriétés mécaniques sont homogènes pour un film mince transparent ; c'est le cas des matériaux hybrides de classe II au sein desquels des liaisons hydrogène **et** covalentes sont établies entre les composantes organique et inorganique via l'utilisation d'un agent de couplage.

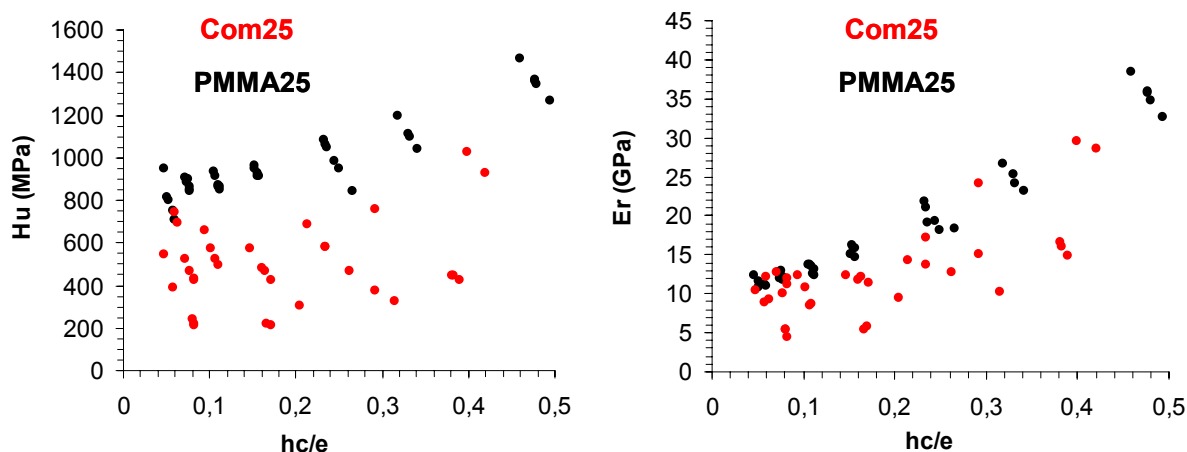


Figure III-17 : Influence de la nature de l'interface sur les propriétés mécaniques de matériaux hybrides PMMA/silice sol-gel = 75/25 (en moles)

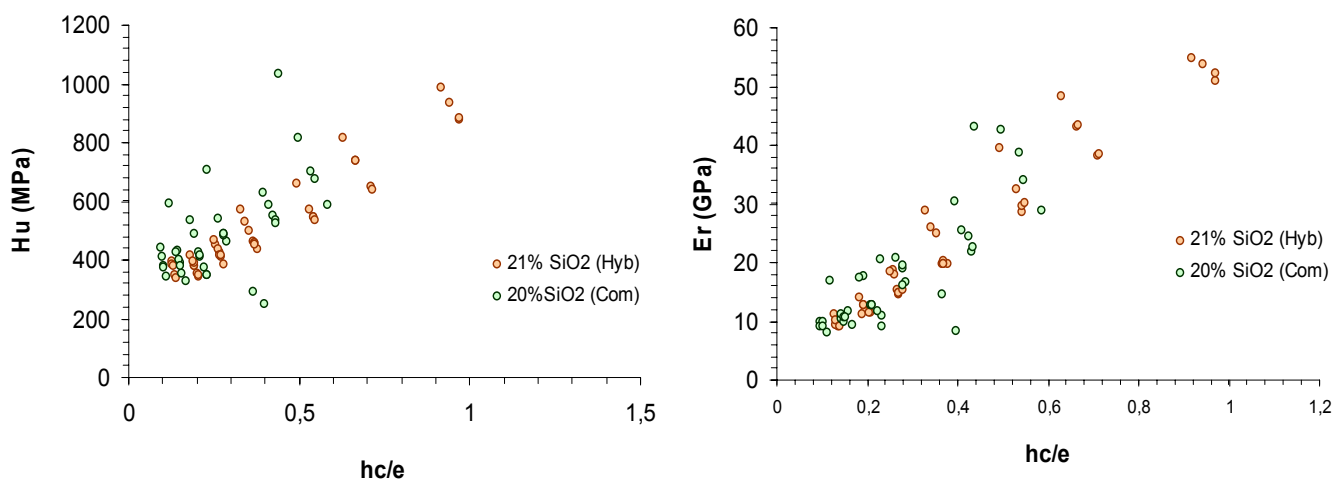


Figure III-18 : Influence de la nature de l'interface sur les propriétés mécaniques de matériaux hybrides PMMA/nanoparticules de silice = 80/20 (en masse)

De même, la tenue thermique des matériaux hybrides de classes I et II diffèrent. Ainsi, le PMMA fonctionnalisé par des groupements triéthoxysilane a une masse molaire en poids inférieure à celle du PMMA non fonctionnalisé et se dégrade à une température plus basse (Figure III-19a). Si on compare la tenue thermique d'un matériau hybride de classe I avec son homologue de classe II (même composition PMMA/SiO₂), on observe que le polymère fonctionnalisé présente une tenue thermique supérieure au PMMA non fonctionnalisé (Figure III-19b-d). Pour une composition organique/inorganique donnée, le polymère se dégrade plus tardivement au sein d'un matériau hybride de classe II qu'au sein d'un hybride de classe I ; en d'autres termes, la création de liaisons covalentes (interactions fortes) au sein d'un matériau hybride permet d'améliorer la tenue thermique du polymère qui le constitue.

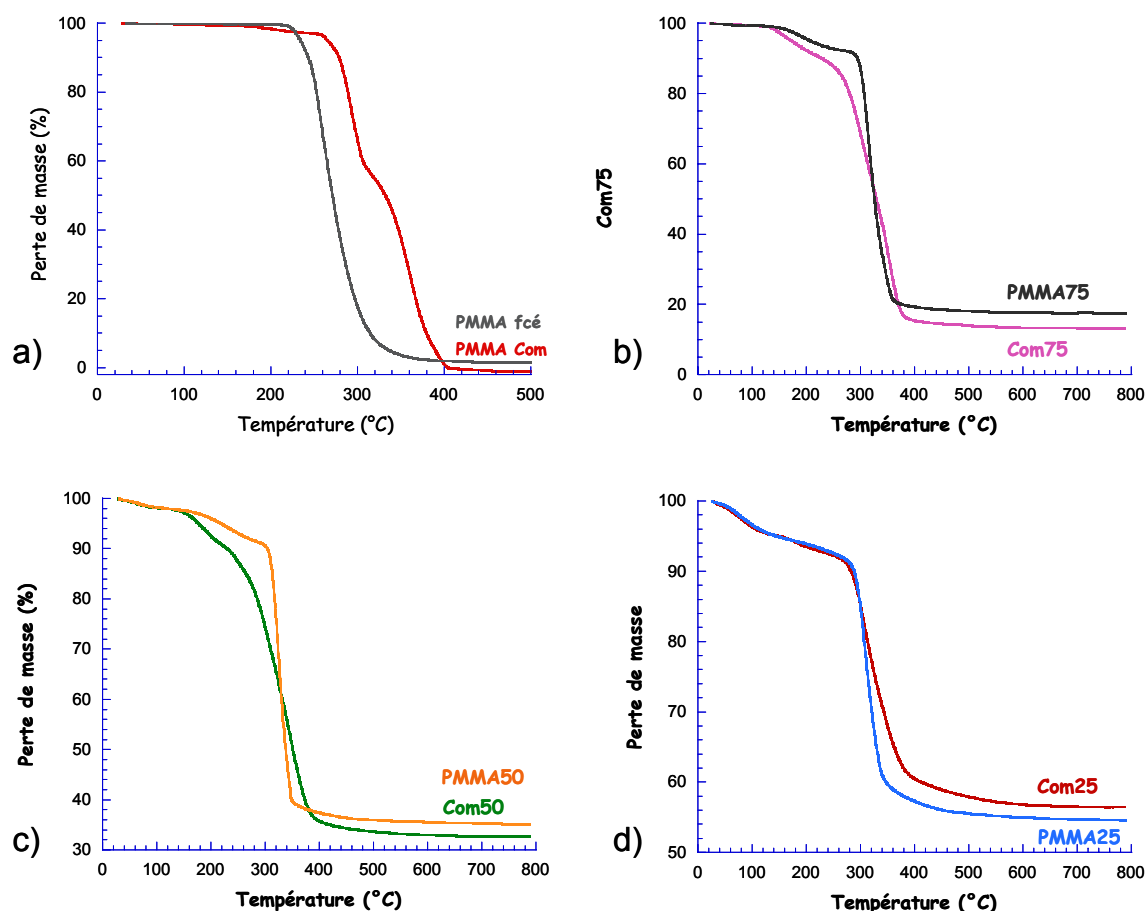


Figure III-19 : Analyses thermogravimétriques (sous O₂) comparées des matériaux hybrides de classes I et II : a) PMMA commercial et fonctionnalisé, b) PMMA75 et Com75, c) PMMA50 et Com 50, d) PMMA25 et Com25

Landry et coll. [15] ont montré l'influence du choix du type de catalyseur (acide ou basique) utilisé au cours du procédé sol-gel sur les propriétés mécaniques de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ et PVAc-SiO₂ : les matériaux hybrides synthétisés en milieu acide sont plus homogènes et présentent des températures de transition vitreuse supérieures à ceux synthétisés en milieu basique. Les matériaux sont homogènes et la séparation de phases y est minimale comme en témoigne l'augmentation de la largeur du pic d'amortissement ($\tan\delta$).

Nous avons montré, par spectroscopie RMN, que la silice sol-gel était moins condensée que la silice *Snowtex* : la première est constituée d'environ 50% de sites Q₄, 40% de Q₃ et 10% de Q₂ tandis que la seconde est majoritairement constituée de sites Q₄ (80%) et Q₃ (20%). Les morphologies des échantillons diffèrent par l'étendue de l'interface. Une silice sol-gel promeut une plus grande connexion entre les composantes organique et inorganique (via un réseau de liaisons hydrogène plus développé) et permet d'obtenir un mélange à l'échelle moléculaire qui confère au nanocomposite une plus faible mobilité des chaînes se traduisant par une dureté sensiblement plus élevée (Cf. valeurs de T_g). A taux de silice égal, les matériaux hybrides préparés par voie sol-gel à partir de TEOS se distinguent par une

dureté supérieure à ceux dont la composante inorganique est constituée de nanoparticules. Le module d'indentation est en revanche le même pour les deux types de matériaux (Figure III-20 et tableau III-3).

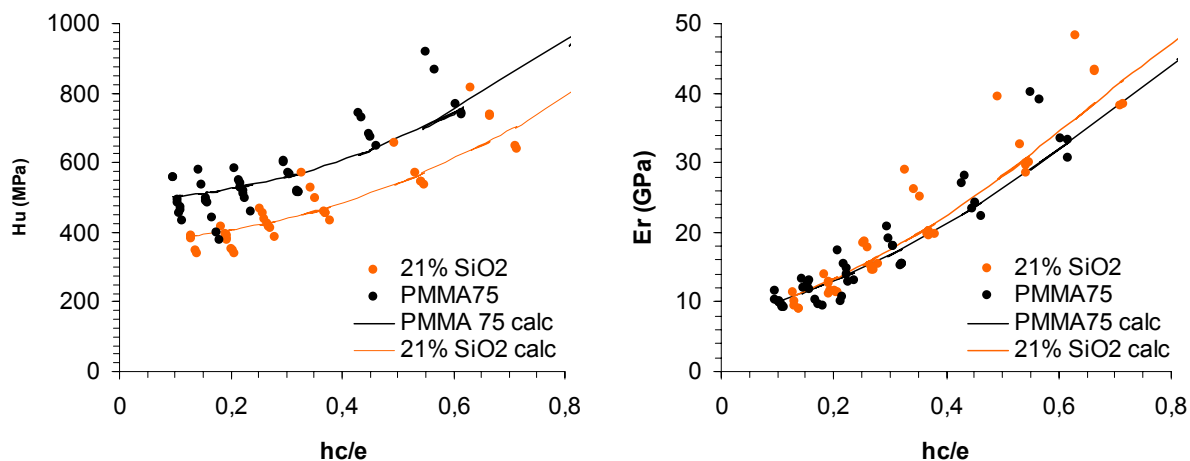


Figure III-20 : Influence de la nature de la silice employée au sein de matériaux hybrides de composition massique PMMA/SiO₂ ≈ 80/20 sur a) le module d'indentation, b) la dureté

Tableau III-3 : Influence de la nature de la silice sur les propriétés mécaniques de matériaux hybrides de composition massique PMMA/SiO₂ = 80/20. Le module d'indentation et la dureté sont obtenus par les lois de comportement de Bhattacharya [5] et Mencik [4]

Silice	E (GPa)	H (MPa)
Sol-gel	7,6	496
Nanoparticules	7,5	380

La nature de la composante inorganique influe également sur les propriétés thermiques des matériaux hybrides (Figure III-21). L'échantillon PMMA75 (préparé à partir de TEOS et de PMMA fonctionnalisé) présente une composition organique/inorganique intermédiaire entre Nano10 et Nano25 (matériaux hybrides de classe II préparés à partir de nanoparticules de silice). Cependant, la dégradation du polymère est plus tardive d'environ 40°C au sein d'un matériau hybride préparé à partir de TEOS (mélange à l'échelle moléculaire).

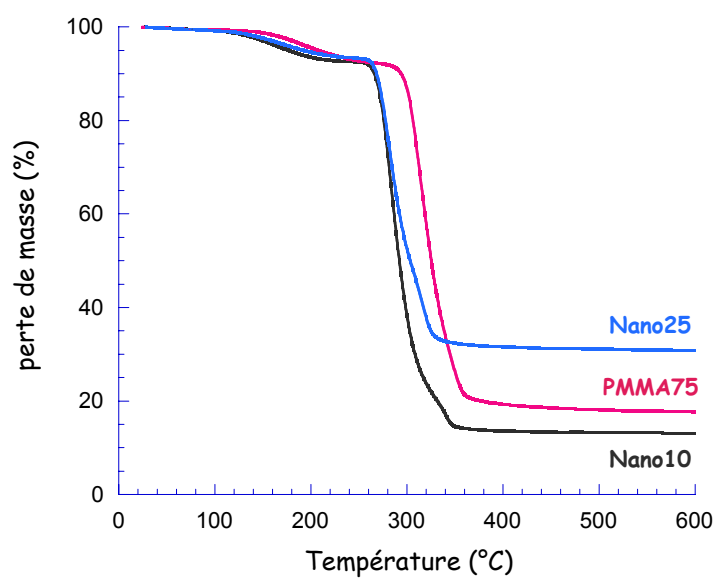


Figure III-21 : Analyses thermogravimétriques effectuées sous O₂ des matériaux hybrides a) Nano25, b) PMMA75, c) Nano10

II. Utilisation de clusters de silicium (POSS)

Comme nous l'avons déjà évoqué lors de la préparation de matériaux hybrides PMMA-SiO₂ à partir de nanoparticules de silice, l'utilisation d'objets préformés, parfaitement calibrés (5 à 25 Å) et qui se retrouveront intacts dans le matériau final peut, dans des conditions contrôlées de synthèse, permettre de s'affranchir de la polydispersité de la composante inorganique. Les principales études menées sur ces « briques élémentaires » ont porté sur des systèmes de classe II (où un lien covalent relie les composantes organique et inorganique). De nombreux exemples de matériaux hybrides construits à partir de nanobriques préformées (à base de Si, Ti, V, Sn...) sont présentés dans des articles de revue tels que ceux de Ribot et coll. [16], Sanchez et coll. [17] ou Li et coll. [18].

Nous avons utilisé ces clusters avec pour double objectif :

- l'étude de l'influence de la taille de la composante inorganique au sein du nanocomposite. En effet, la taille d'un cluster POSS est inférieure d'environ un facteur 10 à celle des nanoparticules de silice préformées.
- l'étude de l'étendue de l'interface hybride. Les clusters sont des nanobriques préformées qui présentent une structure mieux définie que la silice sol-gel ; des effets interfaciaux différents sont par conséquent attendus.

II.1. Présentation des POSS utilisés

Les POSS sont obtenus par hydrolyse-condensation de trialcoxy ou trichlorosilanes ; selon le degré de condensation, des oligosilsesquioxanes polyhédriques complets ou incomplets (cage ouverte) sont obtenus [19]. Les nanobriques complètement condensées à base de silicium sont apparentées aux structures en cage de formule générale $[XSiO_{1,5}]_n$ où n est un nombre pair compris entre 6 et 18 ; néanmoins, on note que les matériaux hybrides sont fréquemment obtenus avec des nanobriques où n est égal à 8. Dans ce cas, la cage se présente comme un cube avec un atome de silicium (en coordinence 4) à chaque sommet du cube ; les atomes d'oxygène se situent au centre et légèrement à l'extérieur des arêtes du cube. Le groupement X, relié à un atome de silicium, peut être un atome d'hydrogène, d'halogène ou une fonction organique. La stabilité des liaisons siloxanes assure la conservation de la cage au cours de l'élaboration des matériaux hybrides tandis que le groupement fonctionnel (dans le cas où X est une fonction polymérisable) permet l'accrochage de ces objets discrets pour former un matériau – avec ou sans ajout de monomère organique [16].

Ces entités élémentaires ont récemment prouvé leur efficacité comme renforts de matrices polymères à l'échelle nanométrique via une liaison covalente entre la chaîne de polymère et la nanobrique. Néanmoins afin d'éviter une trop forte réticulation des

macromolécules, il convient de se limiter à une ou deux fonctions polymérisables (aux sommets des cages) [20]. De nombreuses matrices ont déjà été étudiées : polydiméthylsiloxane [21], polyméthacrylate [22], polystyrène [23], polynorborène [24],[25], polyuréthane [26] ou encore des résines époxy [27],[19]... et ont conduit à diverses applications telles des alliages dentaires, des polymères à mémoire de forme...

La synthèse d'entités POSS comportant une fonction méthacrylate a été réalisée par Lichtenhan [22] : le POSS-T₈ (complètement condensé) fonctionnalisé méthacrylate (noté POSSMA) est obtenu par réaction d'un trichlorosilane (doté de la fonction polymérisable souhaitée) sur un POSS incomplet trisilanol T₇R₇(OH)₃ (représenté sur la figure III-22).

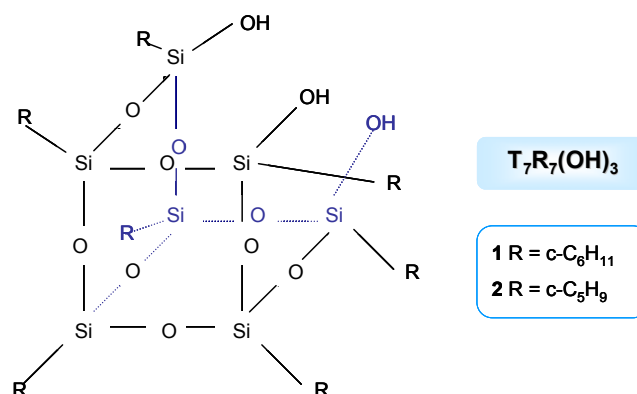


Figure III-22 : Représentation de la structure du POSS trisilanol incomplet T₇R₇(OH)₃

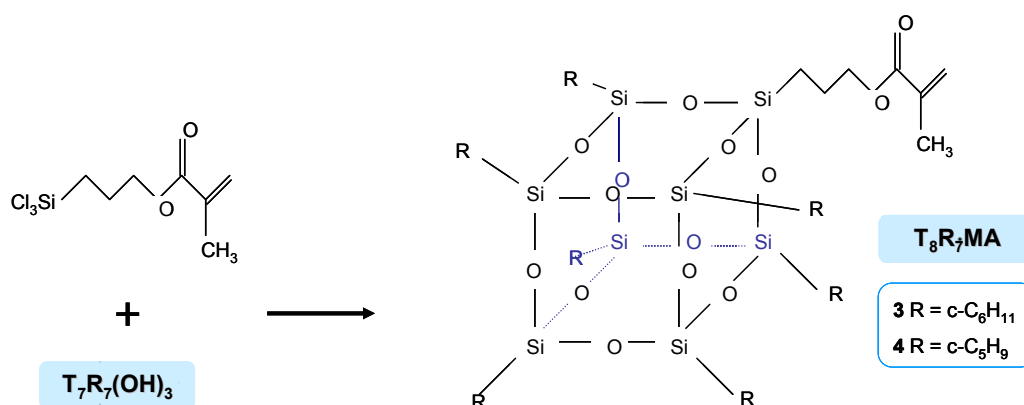


Figure III-23 : Schéma de synthèse du POSS méthacrylate (T₈R₇MA) à partir du POSS trisilanol incomplet T₇R₇(OH)₃

II.2. Préparation des copolymères PMMA-POSS

Les deux clusters que nous avons étudiés sont monosubstitués par une fonction méthacrylate. Les sept autres sommets du cube sont dotés de groupements cyclopentyl (Cp) ou éthyl (Et). Ces deux composés sont commerciaux.

II.2.a) Caractérisation des clusters

- Le POSS T₈Cp₇MA (commercialisé par *Aldrich*) est représenté sur la figure III-24. La RMN ²⁹Si MAS prouve l'existence de la seule structure octaédrique dans laquelle un unique atome de silicium porte un groupement méthacrylate. La spectroscopie infrarouge montre la présence de groupements méthacrylates tandis que l'analyse chimique élémentaire indique un rapport massique Si/C conforme celui attendu (Si/C = 0,444). Enfin, la DSC permet d'accéder à la température de fusion de ce composé : T_f = 275°C.

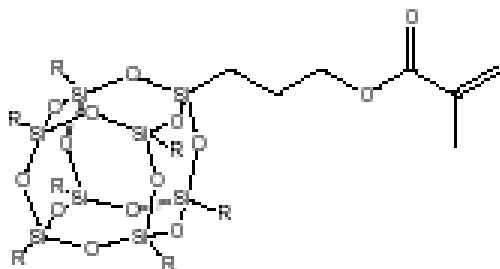


Figure III-24 : POSS T₈Cp₇MA

- La structure du POSS T₈Et₇MA (commercialisé par *Hybrid Plastics*) diffère du POSS T₈Cp₇MA par la nature des groupements présents aux sommets du cube (à l'exception du méthacrylate, les sommets sont occupés par des groupes éthyles au lieu de cyclopentyl) ; en revanche, il présente une composition élémentaire en léger désaccord avec la formulation annoncée : Si/C_{exp} = 0,5472 et Si/C_{th} = 0,8889. La spectroscopie infrarouge montre cependant que les fonctions méthacrylates ne sont pas polymérisées. La température de fusion de ce cristal vaut 130°C.

II.2.b) Préparation et caractérisation structurale des copolymères PMMA-POSS

- Synthèse des copolymères

Nous avons synthétisé des copolymères PMMA-POSS (Cp et Et) par copolymérisation radicalaire dans le toluène (amorcée thermiquement par l'AIBN, 65°C, 48h) du méthacrylate de méthyle en présence du POSSMA (d'après Lichtenhan et coll. [28]). Les compositions préparées sont les suivantes (exprimées en moles) : POSS/MMA = 0/100 – 0,5/99,5 – 1/99 – 2/98 – 5/95 – 10/90. Les copolymères obtenus sont précipités dans le méthanol pour éliminer les monomères résiduels ; ce sont des **matériaux hybrides de classe II**, constitués de chaînes

de PMMA le long lesquelles pendent des cages octaédriques formées de silicium. Les échantillons sont nommés POSSXY où X représente la fraction molaire de POSS au sein du nanocomposite et Y = Cp ou Et.

Nous avons vérifié que les compositions expérimentales des copolymères correspondent à celles attendues par les pesées par *analyse chimique élémentaire des éléments carbone et silicium* (Tableau III-4). Les résultats des analyses montrent que les compositions sont, dans l'ensemble, respectées et que la copolymérisation est effective.

Tableau III-4 : Compositions des copolymères PMMA-POSS synthétisés

Copolymères Cp	(Si/C) _{th}	(Si/C) _{exp}	Copolymères Et	(Si/C) _{th}	(Si/C) _{exp}
POSS0,5Cp	0,0180	0,0141	POSS0,5Et	0,0186	0,0141
POSS1Cp	0,0348	0,0382	POSS1Et	0,0372	0,0340
POSS2Cp	0,0650	0,0661	POSS2Et	0,0739	
POSS5Cp	0,1363	0,1779	POSS5Et	0,1793	0,1423
POSS10Cp	0,2145	0,3172	POSS8Et	0,2758	0,2112

- Caractérisations structurales des poudres

L'efficacité de la réaction de polymérisation est caractérisée par spectroscopie Infrarouge et par RMN ¹³C en solution.

Les *spectres infrarouge* du cluster T₈Cp₇MA et du copolymère POSS5Cp sont représentés sur la figure III-25 : la polymérisation des groupements méthacrylates est confirmée par la disparition des doubles liaisons C=C des monomères organiques ($\nu_{C=C} = 1639 \text{ cm}^{-1}$). De plus, on observe le déplacement significatif de la vibration d'élongation de la liaison C=O ($\nu_{C=O}$ est déplacée de 1722 à 1733 cm^{-1}) qui accompagne la perte de la conjugaison des liaisons C=C et C=O.

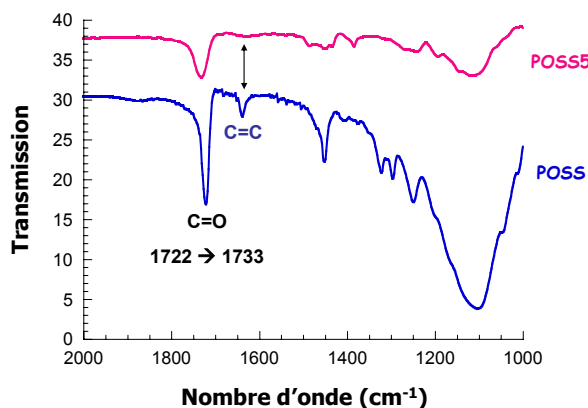


Figure III-25 : Spectres infrarouge du monomère POSS T₈Cp₇MA et du copolymère POSS5Cp

Nous avons confirmé l'efficacité de la polymérisation par *RMN ¹³C en solution* et avons observé les mêmes modifications que dans le cas du PMMA fonctionnalisé (Figure II-5) ; les pics correspondants aux atomes de carbones vinyliques (125 et 136 ppm) ont disparu tandis que sont apparus les pics suivants :

- le pic situé à 45 ppm est attribué à la formation des atomes de carbone quaternaires formés suite à la réaction de polymérisation.
- le pic situé à 177 ppm est attribué aux atomes de carbone des groupes C=O au sein de la chaîne macromoléculaire.
- le pic situé à 56 ppm est attribué aux atomes de carbone des groupements CH₂ formés par la saturation de la liaison vinylique.

La masse molaire moyenne en poids des copolymères $\overline{M}_w$ ainsi que l'indice de polymolécularité I_p ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF (en équivalents PMMA).

A l'exception de POSS10Cp, tous les copolymères synthétisés (Cp et Et) ont une masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_w$ comprise entre 70000 et 80000 g.mol⁻¹ et un indice de polymolécularité compris entre 2 et 2,5. Les chromatogrammes s'élargissent tous vers les plus faibles masses molaires. POSS10Cp présente une distribution bimodale, étendue, comme précédemment, vers les plus faibles masses molaires ; la masse molaire moyenne en poids vaut $\overline{M}_w = 55000$ g.mol⁻¹. Cet élargissement est plus important dans le cas des copolymères Cp. Ce phénomène peut être attribué à une cinétique de polymérisation différente des deux monomères (MMA et POSS) et est accru par le fait que le POSS T₈Cp₇MA n'est pas soluble dans le MMA (contrairement au T₈Et₇MA) ; il semblerait donc qu'une partie des clusters forment l'homopolymère du POSS.

- Analyses thermiques des copolymères PMMA-POSS

Nous avons mesuré les températures de transition vitreuse de ces copolymères par analyse enthalpique différentielle (DSC). Les résultats sont regroupés dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Températures de transition vitreuse des copolymères Cp et Et mesurées par DSC

Copolymères Cp	T _g (°C)	ΔC _p (J.g ⁻¹ °C ⁻¹)	Copolymères Et	T _g (°C)	ΔC _p (J.g ⁻¹ °C ⁻¹)
POSS0,5Cp	128		POSS0,5Et	90	
POSS1Cp	127	0,53	POSS1Et	125	0,56
POSS2Cp	125		POSS2Et	126	
POSS5Cp	128		POSS5Et	122	
POSS10Cp	-		POSS8Et	112	

L'introduction du POSS T₈Cp₇MA permet d'augmenter la température de transition vitreuse d'une dizaine de degrés par rapport au PMMA (T_g ≈ 105°C) que nous avons étudié dans le chapitre II. En revanche, ni la teneur en composante inorganique, ni la nature des groupements présents aux sommets des clusters n'ont de réelle influence sur la température de transition vitreuse des copolymères. Il paraît alors vraisemblable que l'introduction de POSS le long d'une chaîne de polymère réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires du fait d'une diminution du volume libre.

Ces résultats sont décevants au vu de certains travaux relatés dans la littérature ; Schwab et coll. [20] avaient observé (par DMA) que l'incorporation de POSS au sein de polymères acrylates modifiait considérablement les propriétés du poly(acrylate de méthyle) (PMA) : ainsi, l'incorporation de 10% (molaire) de POSS T₈Cp₇MA élevait la température de transition vitreuse du PMA d'environ 130°C.

Nous avons étudié la stabilité thermique des copolymères PMMA-POSS par des analyses thermogravimétriques effectuées sous atmosphère inerte (N₂) ou oxydante (O₂). Les pertes de masses sont regroupées dans le tableau III-6 et nous avons représenté les courbes de pertes de masses obtenues sur la série des copolymères Cp sur la figure III-26.

Tableau III-6 : Pertes de masses sous N₂ et sous O₂ mesurées pour les copolymères Cp et Et par analyse thermogravimétrique

Copolymères Cp	Perte de masse (O ₂)	Perte de masse (N ₂)	Copolymères Et	Perte de masse (O ₂)	Perte de masse (N ₂)
POSS0,5Cp	99%	97%	POSS0,5Et	99%	100%
POSS1Cp	97%	96%	POSS1Et		
POSS2Cp	92%	90%	POSS2Et	95%	
POSS5Cp	79%	84%	POSS5Et	88%	92%
POSS10Cp	64%	88%	POSS8Et	83%	99%

Les analyses thermogravimétriques effectuées *sous atmosphère inerte* nous ont permis de constater que la stabilité thermique des copolymères augmente avec la teneur en POSS (POSS0,5Cp se dégrade à 245°C, POSS5Cp à 290°C et POSS10Cp à 330°C). Néanmoins, pour un même matériau, la perte de masse est plus importante sous atmosphère inerte que sous atmosphère oxydante. Cette **augmentation de la stabilité thermique sous atmosphère oxydante** des copolymères Cp est attribuée par la formation d'une couche oxydante de silice sur la surface du polymère fondu, qui sert de barrière préventive à la dégradation du PMMA [29]. Des observations similaires ont été publiées sur des matériaux polystyrène-POSS par Zheng et coll. [30].

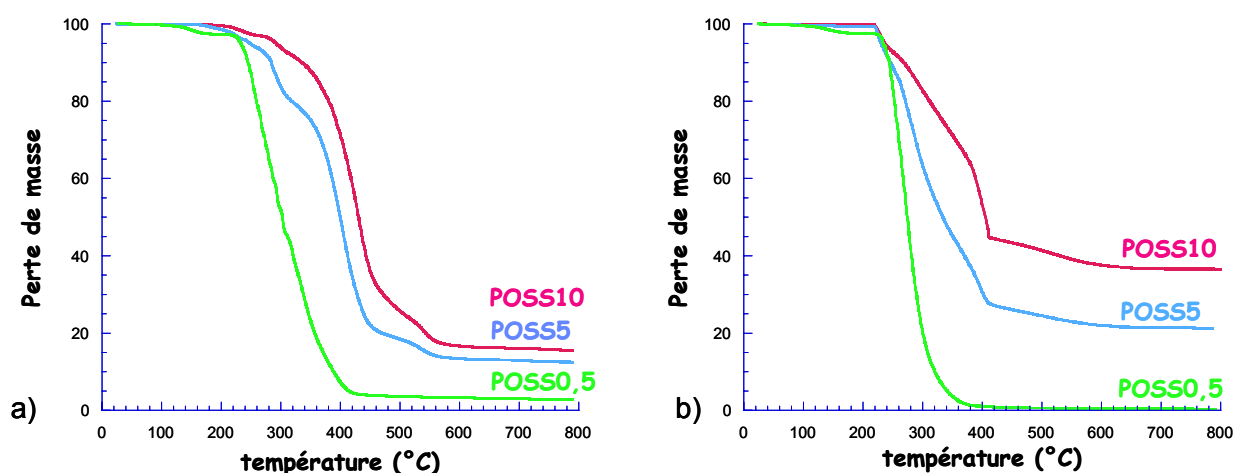


Figure III-26 : Analyses thermogravimétriques des copolymères POSS10Cp, POSS5Cp et POSS0,5Cp sous atmosphère a) inerte (N₂) et b) oxydante (O₂)

II.2.c) Préparation des films minces PMMA-POSS

Après dissolution des copolymères dans le THF (concentration de 1 g.L⁻¹), les films minces hybrides sont préparés dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre II : dépôt par spin-coating sur verre float (2000 trs/min), traitement thermique à température ambiante pendant 24 h puis à 100°C pendant 8 h. Les revêtements obtenus sont tous transparents.

Nous avons observé la tranche des films minces PMMA-POSS par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FG) par analyse des électrons rétrodiffusés afin de vérifier leur homogénéité. La figure III-27 (a et b) présente un exemple représentatif de copolymère Et au sein duquel le clusters apparaissent bien dispersés dans la matrice polymère. La figure III-27c illustre l'homogénéité d'un copolymère Cp de composition équivalente.

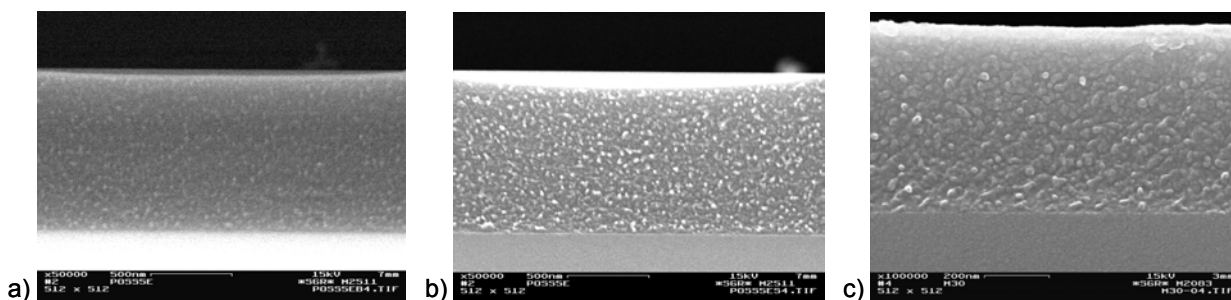


Figure III-27 : Observation de la tranche du film mince POSS5Et par MEB-FG par analyse a) des électrons rétrodiffusés et b) des électrons secondaires, c) observation de POSS5Cp par MEB-FG (analyse des électrons secondaires)

II.3. Etude des propriétés mécaniques des films minces PMMA-POSS

a) Mesure du module d'indentation et de la dureté des films minces

Nous avons testé ces matériaux (copolymères Cp et Et) par nanoindentation en utilisant le même réseau de charges que dans le chapitre II (Cf. Annexe n°1). Les courbes charge-déplacement enregistrées nous ont permis d'accéder aux valeurs de dureté et de module d'indentation pour chaque profondeur de matériau sondée ; ces dernières sont tracées en fonction du rapport h_c/e (Figures III-28 et III-29). Nous observons à nouveau un effet de substrat marqué pour chaque série de copolymères. Nous avons également appliqué les lois de comportement de Mencik [4] et Bhattacharya [5] à ces matériaux. Le tableau III-7 regroupe les valeurs de module d'indentation et de dureté obtenues pour les deux séries de matériaux hybrides PMMA-POSS.

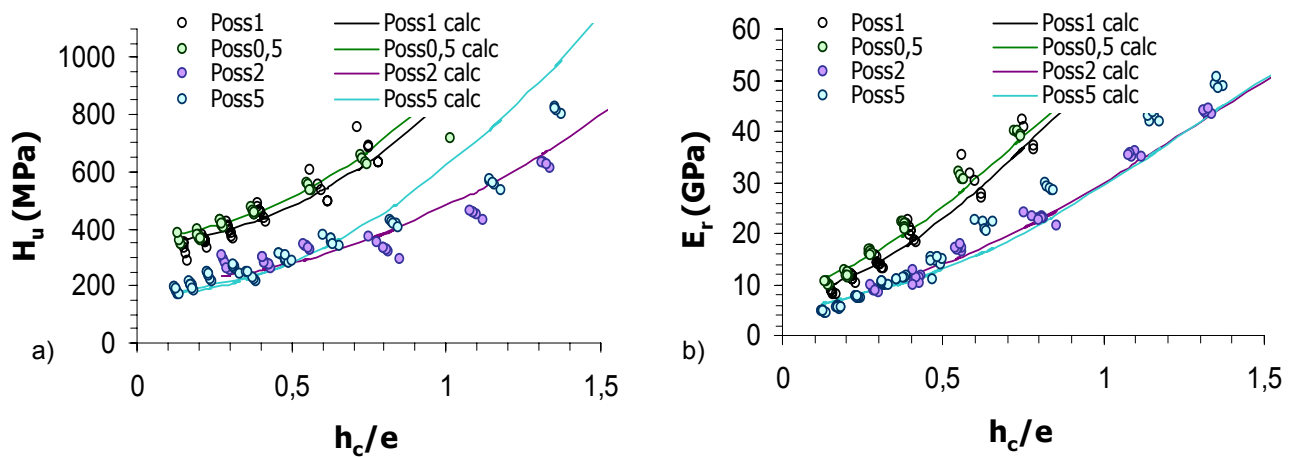


Figure III-28 : Influence de la composition sur a) la dureté, b) le module d'indentation des matériaux hybrides de classe II POSS0,5Cp, POSS1Cp, POSS2Cp, POSS5Cp. Les propriétés mécaniques sont tracées en fonction de la profondeur d'indentation relative ; les courbes en trait continu représentent les simulations des courbes expérimentales d'après les lois de comportement décrites dans le chapitre II [4],[5]

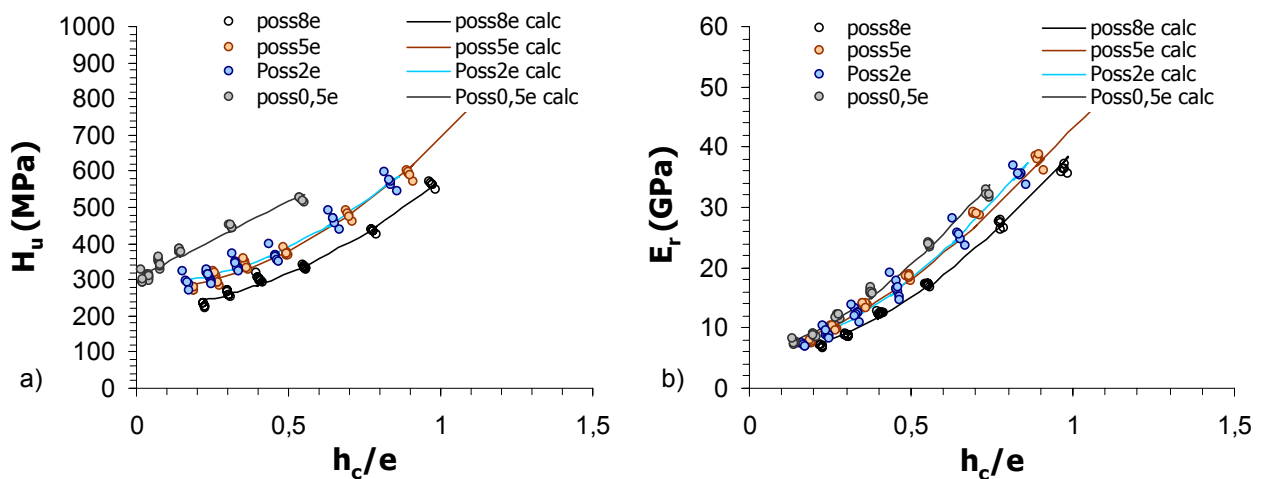


Figure III-29 : Influence de la composition sur a) la dureté, b) le module d'indentation des matériaux hybrides de classe II POSS0,5Et, POSS2Et, POSS5Et, POSS8Et. Les propriétés mécaniques sont tracées en fonction de la profondeur d'indentation relative ; les courbes en trait continu représentent les simulations des courbes expérimentales d'après les lois de comportement décrites dans le chapitre II [4],[5]

Tableau III-7 : Valeurs du module d'indentation et de la dureté des matériaux hybrides PMMA-POSS Cp et Et

Copolymères Cp	E modèle (GPa)	H modèle (MPa)	Copolymères Et	E modèle (GPa)	H modèle (MPa)
PMMA	4,1	250	PMMA	4,1	250
POSS0,5Cp	8,0	375	POSS0,5Et	5,2	305
POSS1Cp	6,4	350	POSS2Et	4,7	285
POSS2Cp	5,6	211	POSS5Et	4,1	272
POSS5Cp	4,9	165	POSS8Et	4,1	227

Il est important de remarquer que les courbes obtenues pour ces matériaux hybrides ne présentent pas de dispersion ; en conséquence, les courbes calculées rendent précisément compte de l'effet de substrat.

En revanche, les propriétés mécaniques obtenues pour les copolymères PMMA-POSS ne correspondent pas à celles prédites par la littérature [20],[31],[32]. De nombreux travaux font état d'une augmentation des propriétés thermomécaniques de différents polymères par l'incorporation de POSS (mais peu concernent des copolymères PMMA-POSSCp ou Et). Nous observons l'évolution inverse : l'augmentation de la teneur en composante inorganique se traduit par une diminution du module d'indentation et de la dureté. Nous pouvons expliquer cette évolution par la présence de groupements hydrophobes aux extrémités de la cage $[XSiO_{1,5}]_n$ qui ne favorisent pas l'établissement de liaisons hydrogène entre les composantes organique et inorganique comme dans le cas des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ préparés à partir de TEOS ou de nanoparticules de silice. L'ajout de ce type de POSS au sein du matériau hybride tend à perturber la cohésion du réseau de PMMA en diminuant les interactions intermoléculaires entre les chaînes de PMMA. Les propriétés mécaniques (module d'indentation et dureté) des copolymères POSS0,5 (Cp et Et) et POSS1 (Cp ou Et) sont néanmoins supérieures à celles obtenues pour un film mince de PMMA ($E = 4,1$ GPa et $H = 250$ MPa – Cf. Tableau II-7 et II-8).

b) Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique

Nous avons observé, à l'aide du microscope optique, les empreintes résiduelles d'indentation sous la charge maximale de 300 mN des copolymères Cp et Et. Les empreintes observées sur chaque échantillon sont très similaires quelque soit la composition, comme le montre la figure III-30 : on y reconnaît la forme tétraédrique du poinçon autour de laquelle se sont formés des bourrelets de matière. Aucun film mince n'a présenté de phénomène de fissuration ou de délamination sous forte charge ; de même, nous n'avons observé aucun accident le long de la courbe de charge.

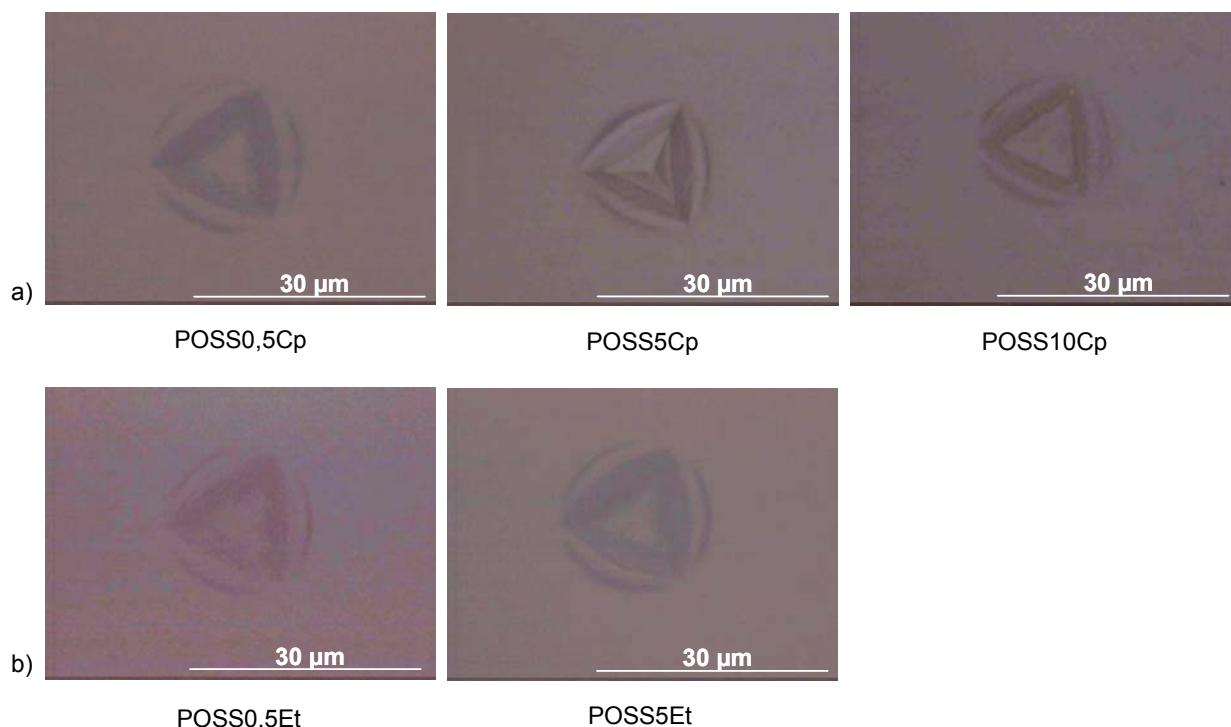


Figure III-30 : Observation, par microscopie optique, des empreintes résiduelles des copolymères PMMA-POSS après l'application d'une charge de 300 mN : a) POSS0,5Cp, POSS5Cp, POSS10Cp et b) POSS0,5Et, POSS5Et

II.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié des matériaux hybrides de classe II synthétisés par copolymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle avec un cluster monofonctionnalisé par un groupement méthacrylate ; nous avons ainsi obtenu une famille de copolymères PMMA-POSS, constitués de chaînes de PMMA le long desquelles les clusters sont présents sous forme de groupes pendants. Les sept sommets du cube POSS (autres que le méthacrylate) sont, dans notre cas, des groupements alkyls (cyclopentyl Cp ou éthyl Et). Nous avons testé les deux séries de copolymères par nanoindentation.

Malgré une **bonne tenue thermique à l'oxygène**, il ressort des expériences de nanoindentation que des copolymères PMMA-POSS préparés à partir du POSS Cp présentent de **pires propriétés mécaniques au regard de celles attendues** par la littérature sur d'autres polymères [20] : nous avons observé que l'augmentation de la teneur en POSS se traduit par une diminution des propriétés mécaniques (module d'indentation et dureté). Les groupements alkyl (éthyl ou cyclopentyl) situés aux sommets du cube sont hydrophobes et se comportent comme des groupements qui perturbent l'établissement d'interactions secondaires entre les macromolécules de PMMA.

L'utilisation du **POSS octosubstitué par des fonctions méthacrylates** (Figure III-31) pourrait, dans le futur, s'avérer intéressante dans la mesure où ce cluster n'est pas pourvu de groupements hydrophobes à ses sommets et peut, de ce fait, être comparé plus aisément à une particule de silice fonctionnalisée. Sa grande réactivité (huit fonctions méthacrylates polymérisables) impose que la mise en œuvre du matériau doit s'effectuer au cours de la polymérisation : les deux monomères (POSS et MMA) seront préférentiellement copolymérisés directement à l'état de films minces par voie photochimique.

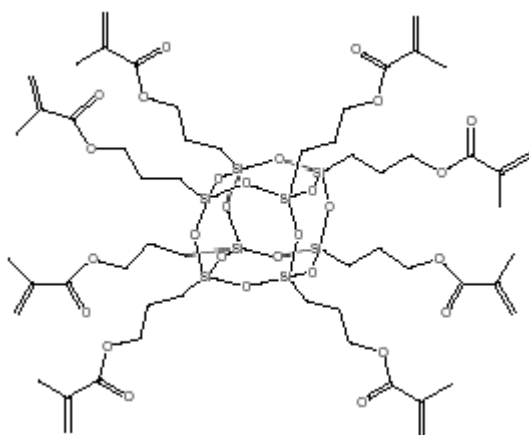


Figure III-31 : POSS octosubstitué par des fonctions méthacrylates (T₈MA₈)

Nous avons également montré dans cette partie que les copolymères obtenus présentent tous une masse molaire moyenne en poids comprise entre 70000 et 80000 g.mol⁻¹ éq. PMMA. Les chromatogrammes enregistrés par GPC présentent une légère dispersion vers les faibles masses, traduisant **une différence de réactivité entre les deux monomères**. La très faible dispersion des résultats obtenus par nanoindentation sur les films minces PMMA-POSS (ajoutée à leur excellente qualité optique) nous permet de conclure à une bonne homogénéité. Néanmoins, dans le but de mieux contrôler la microstructure de ce type de copolymères, des procédés de **polymérisation radicalaire contrôlée** sont actuellement développés : Pyun et coll. [21],[33] ont ainsi synthétisé l'homopolymère du POSS T₈Cp₈MA par polymérisation radicalaire contrôlée dans le but d'obtenir des copolymères à blocs POSS-poly(acrylate de butyle) présentant un indice de polymolécularité faible ($I_p = 1,1$).

Enfin, par diffraction des rayons X sur poudre, il est aisé de constater que les monomères T₈R₇MA (où R = Cp ou Et) sont cristallins tandis que les copolymères synthétisés sont souvent amorphes aux rayons X (sauf si le polymère est semi-cristallin). Mais il demeure complexe de caractériser la répartition des POSS au sein du polymère (entités isolées ou agrégées) ; des expériences de SAXS seraient à ce titre intéressantes.

III. Utilisation d'un polymère caoutchoutique

III.1. Matériaux étudiés

La composante organique utilisée était jusqu'alors le poly(méthacrylate de méthyle), vitreux à température ambiante ($T_g \approx 115^\circ\text{C}$). Des essais sur d'autres polymères vinyliques peuvent être envisagés dans le but d'étudier l'efficacité d'un renfort inorganique ; en particulier, le poly(acrylate d'éthyle) (PAE), représenté sur la figure III-32, est caoutchoutique à température ambiante ($T_{g \text{ PAE}} < T_{\text{amb}}$).

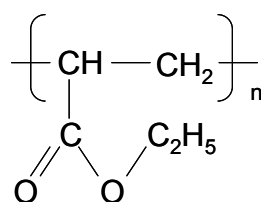


Figure III-32 : Représentation du poly(acrylate d'éthyle)

III.1.a) Synthèse du polymère

Nous avons synthétisé un **poly(acrylate d'éthyle) fonctionnalisé par des groupements triéthoxysilane** selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. Nous avons rencontré des difficultés à isoler ce polymère du fait de son caractère caoutchoutique : en conséquence, nous avons évaporé sous vide le solvant de polymérisation avant de le dissoudre dans le tétrahydrofurane (concentration = 1 g.L⁻¹). La masse molaire moyenne en poids du PAE fonctionnalisé est mesurée par SEC : $\overline{M}_w = 161000 \text{ g.mol}^{-1}$ (éq. PMMA). Le chromatogramme présente une dispersion vers les faibles masses ; l'indice de polymolécularité est élevé : $I_p = 5,8$.

Une analyse du PAE par spectroscopie infrarouge nous a permis de constater l'efficacité de la polymérisation. La bande d'étirement de la liaison C=C (1639 cm⁻¹) a disparu ; de plus, la perte de la conjugaison entre les liaisons C=O et C=C a pour conséquence le déplacement de la bande d'étirement de la liaison C=O vers les grands nombres d'onde (soit de 1721 à 1734 cm⁻¹).

Nous avons, par DSC, mesuré la température de transition vitreuse du poly(acrylate d'éthyle) fonctionnalisé : $T_g = -20^\circ\text{C}$ ($T_g = -40^\circ\text{C}$ pour un PAE non fonctionnalisé, d'après le *Handbook of Polymers*).

III.1.b) Préparation et caractérisation des matériaux hybrides

Nous avons choisi d'étudier trois **films minces PAE-SiO₂ de classe II** par nanoindentation ; ils diffèrent par leur composition organique/inorganique ou par la nature de la composante inorganique (TEOS ou nanoparticules de silice).

- Préparation des films

Les deux premiers films, PAE75 et PAE50 sont formés à partir du mélange d'espèces issues de l'hydrolyse-condensation du TEOS avec le poly(acrylate d'éthyle) fonctionnalisé selon les compositions suivantes (exprimées *en moles*) : PAEfc^é/TEOS = 75/25 et 50/50. La préparation de ces films diffère cependant de celle effectuée dans le chapitre II par le fait que les solutions hybrides à base de PAE gèlent beaucoup plus rapidement ; nous avons par conséquent filmé les solutions après seulement 30 mn d'agitation magnétique (dès lors que le mélange sol de TEOS – PMMA dans THF est homogène). Les films minces subissent ensuite le même traitement thermique : 24h à température ambiante puis 8h à 100°C.

Enfin, PAE70coll est constitué d'une dispersion de nanoparticules de silice *Snowtex* au sein de la matrice de polymère (la composition finale *en masse* du matériau est PAE/SiO₂ = 70/30). Le mode opératoire est le même que celui décrit dans le chapitre III (Partie I.2.b).

- Aspect des films obtenus

Les trois films préparés sont transparents. Nous avons observé la tranche de PAE70coll (Figure III-33) par microscopie électronique à balayage à effet de champ afin d'en mesurer l'épaisseur et d'en vérifier l'homogénéité (par analyse des électrons rétrodiffusés).

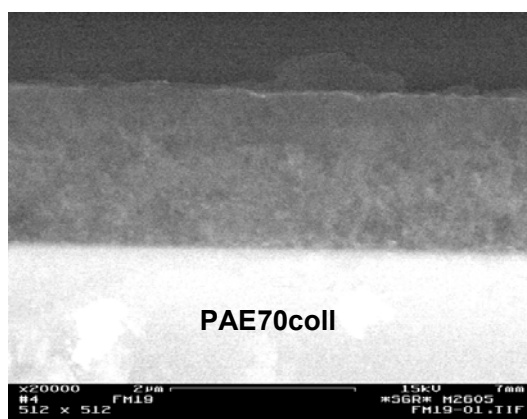


Figure III-33 : Observation de PAE70coll par MEB-FG (analyse des électrons rétrodiffusés)

- Analyses thermiques

Nous avons effectué des analyses thermogravimétriques sous atmosphère oxydante des matériaux hybrides PAE70coll et PAE50 (Figure III-34) qui nous ont permis d'évaluer la composition PAE/SiO₂ : ces deux matériaux sont constitués de 60% en masse de PAE.

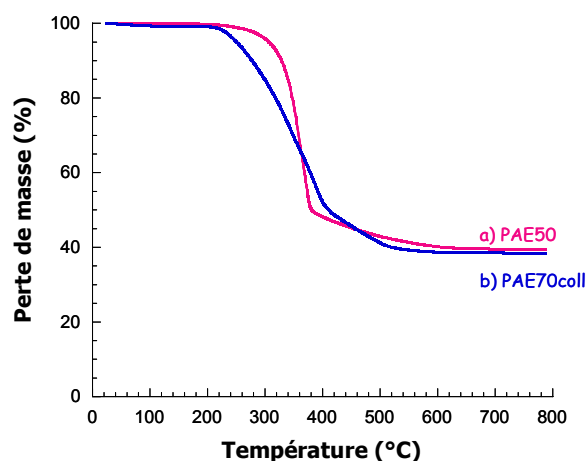


Figure III-34 : Analyses thermogravimétriques effectuées sous atmosphère oxydante de a) PAE50, b) PAE70coll

Nous disposons donc de deux matériaux hybrides PAE-SiO₂ de même composition organique/inorganique mais qui diffèrent par la nature de la composante inorganique (silice sol-gel formée par hydrolyse-condensation du TEOS ou nanoparticules de silice préformées). Nous allons par conséquent pouvoir étudier l'influence de l'étendue de l'interface sur les propriétés mécaniques d'un matériau hybride PAE-SiO₂.

III.2. Etude des propriétés mécaniques

III.2.a) Mesure du module d'indentation et de la dureté des films minces

Le poly(acrylate d'éthyle) n'a aucune tenue mécanique à température ambiante ($T_g = -20^\circ\text{C}$) ; il nous a par conséquent été impossible de l'étudier par nanoindentation afin d'obtenir une valeur de référence précise. Les trois films minces hybrides préparés sont en revanche plus rigides qualitativement ; néanmoins, nous n'avons pas réussi à étudier PAE75 et PAE70coll suite à des problèmes d'instrumentation. Les échantillons apparemment solides ont présenté un caractère caoutchoutique local qui a engendré des problèmes de détection de la surface par l'indenteur malgré la diminution de la vitesse d'approche de l'indenteur.

Nous avons en revanche appliqué sans difficulté le protocole d'expérimentation décrit dans l'Annexe n°I au film hybride PAE50. Les courbes de module et de dureté sont présentées sur la figure III-35 ; nous avons ensuite appliqué les modèles de Mencik [4] et Bhattacharya [5] pour obtenir les propriétés mécaniques du film mince.

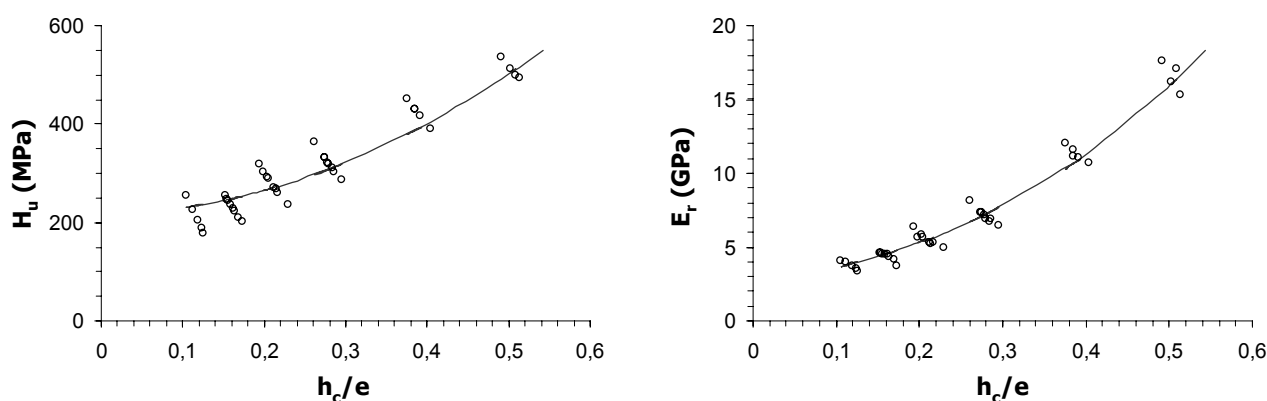


Figure III-35 : Evolution de la dureté et du module d'indentation de PAE50 en fonction de la profondeur relative d'indentation h_c/e ($e=1850$ nm). Les courbes calculées sont en trait continu.

Le module d'indentation de PAE50 vaut 2,4 GPa et la dureté vaut 219 MPa ; PAE50 présente donc des propriétés mécaniques du même ordre de grandeur que le PMMA. Cela montre que la silice est, dans le cas du poly(acrylate d'éthyle), un renfort très efficace.

III.2.b) Observation des empreintes résiduelles par microscopie optique

Nous avons, à l'aide du microscope optique, observé les empreintes résiduelles d'indentation sous la charge de 200 mN du film mince PAE50. Ce matériau présente un phénomène de délamination semblable à celui observé pour les matériaux PMMA-TEOS de classe II étudiés dans le chapitre II (Cf. figure II-33). On observe sur la figure III-36 les irisations caractéristiques de ce phénomène de délamination.

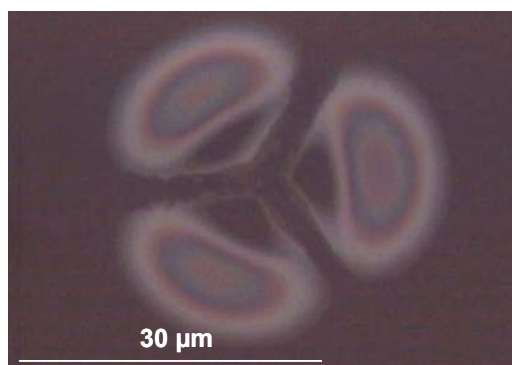


Figure III-36 : Observation, par microscopie optique, d'une empreinte résiduelle de PAE50 après l'application d'une charge de 200 mN

III.3. Conclusion

L'objectif de cette partie était l'étude de films minces hybrides de composition PAE-SiO₂ (le polymère est caoutchoutique à température ambiante). La nanoindentation s'est révélée inappropriée à l'étude de deux compositions : PAE75 et PAE70coll. Bien que nécessitant des travaux complémentaires, ces expériences nous ont sensibilisés aux **limites actuelles de la nanoindentation quant à l'étude de matériaux**. L'analyse mécanique dynamique (DMA) demeure la technique de choix pour caractériser le renforcement d'une matrice polyacrylate par de la silice [8] (Figure III-37). Cette technique demeure cependant difficile à mettre en œuvre dans le cas de films minces.

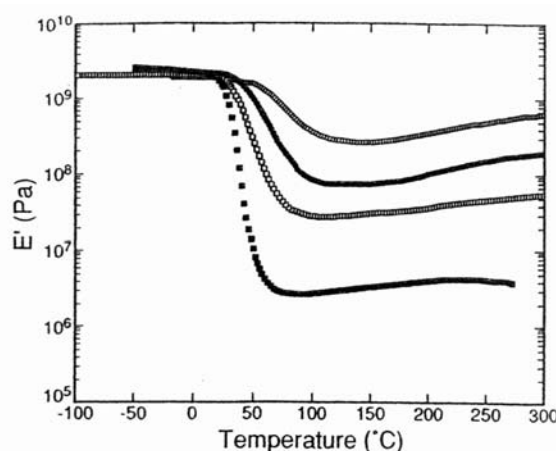


Figure III-37 : Influence de la teneur en silice sur le module d'élasticité d'un élastomère. Essais de DMA réalisés sur du poly(acrylate de méthyle) renforcés par de la silice formée par hydrolyse-condensation du TEOS : ■ 0, □ 20, ● 26, ○ 38% molaire de TEOS – d'après Coltrain et coll. [8]

Mais ces expériences représentent aussi une nouvelle preuve de la sensibilité de la nanoindentation à la nature et l'étendue de l'interface hybride : PAE50 et PAE70coll présentent la même composition PAE/SiO₂ (en masse) mais se comportent différemment sous indentation. Le fait de générer la silice sol-gel au sein des macromolécules de PAE permet d'obtenir un enchevêtrement supérieur des composantes organiques et inorganiques via un réseau de liaisons hydrogène plus développé (en plus des liaisons covalentes créées) et d'obtenir un meilleur renforcement du polymère.

Références Bibliographiques

- [1] *Le Petit Larousse Illustré 2004*, Paris 2003.
- [2] L. Delattre, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 1996.
- [3] P. Hajji, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon 1999.
- [4] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, M. V. Swain, *J. Mater. Res* 12 (1997) 2475.
- [5] A. K. Bhattacharya, W. Nix, *Int. J. Solids Struct.* 24 (1988) 1287.
- [6] P. Etienne, J. Phalippou, R. Sempere, *J. of Mater. Sci.* 33 (1998) 3999.
- [7] I. K. Varma, A. K. Tomar, R. C. Anand, *J. of Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 1377.
- [8] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1445.
- [9] Z. H. Huang, K.-Y. Qiu, *Polym. Bull.* 35 (1995) 607.
- [10] Z. H. Huang, K. Y. Qiu, *Polymer* 38 (1997) 521.
- [11] Y. Wei, D. Jin, C. Yang, M. C. Kels, K.-Y. Qiu, *Mater. Sci. Eng. C* 6 (1998) 91.
- [12] P. Espiard, A. Guyot, *Polymer* 36 (1995) 4391.
- [13] E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, *Polymer* 36 (1995) 4385.
- [14] V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. Loos, G. de With, *Polymer* 43 (2002) 6169.
- [15] C. J. T. Landry, K. C. Bradley, J. A. Wesson, J. L. Lippert, *Polymer* 33 (1992) 1496.
- [16] F. Ribot, C. Sanchez, *Comments Inorg. Chem.* 20 (1999) 327.
- [17] C. Sanchez, G. J. d. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3061.
- [18] G. Li, L. Wang, H. Ni, C. U. Pittman Jr., *J. Inorg. Organometall. Polym.* 11 (2001) 123.
- [19] F. J. Feher, S. Lücke, J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan, S. H. Phillips, A. Lee, *Polym. Prep.* 41 (2000) 526.
- [20] J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan, *Appl. Organometal. Chem.* 12 (1998) 707.
- [21] J. Pyun, P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Polym. Prep.* 41 (2000) 536.
- [22] J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromol.* 28 (1995) 8435.
- [23] R. L. Blanski, S. H. Phillips, K. Chaffee, J. Lichtenhan, A. Lee, H. P. Geng, *Polym. Prep.* 41 (2000) 585.
- [24] T. S. Haddad, A. Lee, P. T. Mather, S. H. Phillips, *Polym. Prep.* 41 (2000) 584.
- [25] R. K. Bharadwaj, R. J. Berry, B. L. Farmer, *Polym. Prep.* 41 (2000) 530.
- [26] B. X. Fu, W. Zhang, B. S. Hsiao, G. Johansson, B. B. Sauer, S. Phillips, R. Blanski, M. Rafailovich, J. Sokolov, *Polym. Prep.* 41 (2000) 587.

-
- [27] J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan, K. P. Chaffee, P. T. Mather, A. Romo-Uribe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 519 (1998) 21.
 - [28] J. D. Lichtenhan, C. J. Noel, A. G. Bolf, P. N. Ruth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 435 (1996) 3.
 - [29] R. I. Gonzalez, S. H. Phillips, G. B. G. Hoflund, *Spacecraft Rockets* 37 (2000) 463.
 - [30] L. Zheng, R. M. Kasi, R. J. Farris, E. B. Coughlin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 885.
 - [31] P. T. Mather, H. G. Jeon, A. Romo-Uribe, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *Macromol.* 32 (1999) 1194.
 - [32] A. Lee, J. D. Lichtenhan, *Macromol.* 31 (1998) 4970.
 - [33] J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Macromol.* 33 (2000) 217.

Conclusion générale

Cette thèse avait pour objectif **l'étude des propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques par nanoindentation**. Nous avons choisi d'étudier des systèmes de composition générale **PMMA-SiO₂** du fait des nombreux avantages présentés par ces deux composantes : outre leur transparence et leur faible coût, leur compatibilité favorise l'obtention de systèmes bien dispersés [1]. Les matériaux étudiés dans les chapitres II et III sont constitués :

- d'une *composante inorganique* formée par hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane ou déjà préformée (nanoparticules de silice ou clusters de silicium)
- d'une *composante organique* qui est un poly(méthacrylate de méthyle) préformé, fonctionnalisé ou non par des groupements triéthoxysilanes ou du méthacrylate de méthyle polymérisé en présence de la composante inorganique.

Nous avons synthétisé des matériaux hybrides PMMA-TEOS ou PMMA-nanoparticules de silice de **classes I et II** ainsi que des copolymères PMMA-POSS de classe II dans le but d'étudier la relation entre la morphologie et les propriétés mécaniques de nanocomposites PMMA-SiO₂.

Les premiers résultats acquis sur les matériaux hybrides PMMA-TEOS de classe II ont permis de valider notre procédure expérimentale que nous avons ensuite appliquée à l'ensemble des systèmes que nous avons étudié. Nous avons vérifié la **reproductibilité** des mesures de module et de dureté et observé une augmentation des propriétés mécaniques lorsque l'on augmente la teneur en silice. La nanoindentation est donc une technique tout à fait appropriée à l'étude de films minces hybrides organominéraux dans la mesure où elle est **sensible à la composition** et à **l'homogénéité** du matériau. Nous avons également observé que la présence de polymère dans ce type de revêtements induit des **effets viscoélastiques** (fluage) qui peuvent être **corrigés par des procédures adaptées**. Nous avons appliqué une séquence de charge-recharge destinée à atténuer les effets viscoélastiques lors de la décharge du poinçon. Une analyse prudente des courbes obtenue est cependant indispensable et de récents travaux [2] ont mentionné l'importance d'introduire un terme visqueux dans l'expression de la déformation totale. Une autre procédure de test consiste à stabiliser le matériau au cours d'un palier de charge puis à effectuer une décharge rapide afin de limiter la déformation visqueuse du matériau ; le fluage occasionné pendant le palier de charge peut être alors corrigé [3]. Sur le système de référence (matériaux PMMA-TEOS de classe II), une étude systématique a permis de valider notre procédure expérimentale, appliquée par la suite à l'ensemble de nos systèmes.

Par ailleurs, nous avons montré que le substrat, verre ou polymère, influe considérablement sur les propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation ; les propriétés mesurées sont celles du **complexe {substrat-film}**. Différentes lois de comportement [4], [5] permettent de prédire l'évolution des réponses mécaniques en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur et nous ont permis **d'extraire les propriétés mécaniques propres du film mince** (module d'indentation et dureté).

Nous avons pu montrer que l'établissement de liaisons covalentes entre les composantes organique et inorganique favorise l'obtention de films minces transparents et homogènes (*matériaux hybrides de classe II*) ; les valeurs des propriétés mécaniques mesurées (module d'indentation et dureté) sont alors peu dispersées. En revanche, les films minces hybrides de classe I présentent une mauvaise qualité optique (qui témoigne d'une séparation de phases) accompagnée d'une réponse mécanique dispersée. **La nanoindentation est par conséquent une technique sensible à la nature de l'interface hybride organique-inorganique.**

Si la présence d'interactions fortes augmente la cohésion d'un matériau hybride, il en va de même pour la taille ainsi que l'étendue des domaines riches en silice. Ainsi, pour deux compositions polymère/silice similaires, nous avons montré que la dureté de matériaux hybrides préparés par voie sol-gel est supérieure à celle de matériaux préparés avec de la silice colloïdale ; le plus faible taux de condensation de la silice sol-gel permet de créer davantage de points d'ancrage (principalement des liaisons hydrogène) entre les composantes organique et inorganique, contribuant ainsi à une meilleure cohésion du réseau. **Par conséquent, la nanoindentation est également sensible à la taille et à l'étendue de l'interface hybride organique-inorganique.**

Les expériences de nanoindentation ont montré que le mélange intime des composantes organique et inorganique permet de renforcer les propriétés mécaniques locales d'un matériau hybride. Il faut néanmoins garder en mémoire que le caractère moléculaire de ce mélange peut constituer un obstacle pour des propriétés macroscopiques mesurées à de grandes amplitudes de déformations sur des matériaux massifs. Hajji [6] a ainsi montré, pour des matériaux hybrides PHEMA-SiO₂, que les performances mécaniques mesurées par des essais de compression sont plus faibles pour des matériaux sol-gel que pour des polymères renforcés par des nanoparticules ; par ailleurs, la contrainte à rupture est d'environ 20 MPa pour des matériaux PHEMA-TEOS contre 100 MPa pour des matériaux PHEMA-nanoparticules.

Si la nanoindentation nous a permis de caractériser de nombreux nanocomposites formés à partir d'un polymère vitreux à température ambiante (T_g PMMA = 115°C), la caractérisation de matériaux hybrides préparés à partir de **poly(acrylate d'éthyle)** (caoutchoutique à température ambiante T_g = -20°C) s'est avérée plus compliquée et nous a sensibilisés aux **limites des techniques de nanoindentation** pour la caractérisation de films de cette nature. Des travaux complémentaires mériteraient d'être envisagés.

L'observation des empreintes résiduelles d'indentation, par microscopie optique, nous a enfin permis de mettre en évidence divers phénomènes de **fissuration** (délamination ou formation d'éclats) **sous forte charge** (200 à 300 mN) qui possèdent une signature caractéristique au niveau de la courbe de charge. Nous avons montré que ces comportements sous forte charge était à corrélérer aux comportements sous tests d'usure utilisés par les industriels (abrasion Taber). La prévision du comportement sous ces conditions est extrêmement complexe. Une sollicitation intermédiaire (par scratch-test notamment) permettrait de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Les propriétés mécaniques des polymères renforcés à l'échelle nanométrique sont donc déterminées par la relation complexe entre le type de charge et sa taille, l'interface hybride et la nature des interactions entre la composante inorganique et les chaînes de polymère. Il est maintenant acquis que la diminution de la taille des particules suivie d'un contrôle judicieux de la dispersion/agrégation des particules sont des paramètres qui déterminent la nature de l'interface, et par conséquent, les propriétés mécaniques. Ainsi un PDMS (élastomère) renforcé par de très petites particules d'oxyde de vanadium dispersées à l'échelle moléculaire présente des propriétés mécaniques inférieures à un PDMS renforcé par des nodules plus gros d'oxyde de zirconium [7], [8]. Pu et coll. [9] ont observé un meilleur renforcement du poly(acrylate d'éthyle) par des nanoparticules de silice agrégées par rapport aux mêmes nanoparticules régulièrement dispersées dans la matrice organique.

Nous avons étudié des matériaux PMMA-SiO₂ déjà décrits partiellement dans la littérature dans l'objectif de valider l'utilisation de la nanoindentation pour la caractérisation de matériaux hybrides organominéraux, laquelle s'est avérée très pertinente. Une caractérisation plus complète de la morphologie par SAXS ou TEM est cependant très pertinente pour approfondir la compréhension de la relation entre la structure et les propriétés mécaniques de ce type de matériaux mesurées par nanoindentation. Une meilleure compréhension des effets viscoélastiques ainsi que l'adaptation des procédures de test à des matériaux de type élastomère permettront, par la suite, d'étudier plus précisément d'autres types de matériaux hybrides organominéraux.

Les **clusters de silicium** représentent une composante inorganique de choix pour une investigation plus complète de l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques. Nous avons utilisé deux clusters monosubstitués par une fonction méthacrylate et dont les sept autres sommets du cube sont dotés de groupements hydrophobes (cyclopentyl ou éthyl). Les POSS que nous avons utilisés présentent l'avantage d'être commerciaux mais n'ont pas conduit à l'augmentation escomptée des propriétés mécaniques car les groupements hydrophobes placés aux extrémités du cube empêchent l'établissement d'interactions faibles entre les chaînes de PMMA. Des **clusters polysubstitués** par deux (ou plus) fonctions méthacrylates permettraient réticuler les composantes organique et inorganique du matériau et d'étudier, de façon plus approfondie, l'influence de la nature des interactions fortes à l'interface hybride (par la comparaison d'un simple groupe inorganique pendant à une charge réticulée). Si la création de liaisons covalentes favorise, à priori, une meilleure homogénéité du matériau, nous avons montré que l'établissement d'un réseau d'interactions secondaires (type liaisons hydrogène) est indispensable à l'augmentation des propriétés mécaniques. La **modification des groupements organiques hydrophobes** situés aux sommets du cube (autres que ceux occupés par les méthacrylates) **par des groupements plus hydrophiles** peut permettre d'étudier l'influence du réseau de liaisons hydrogène au sein d'un nanocomposite.

Si la priorité avait été donnée, dans un premier temps, aux matériaux amorphes, des matériaux hybrides mésostructurés (de type mésoporeux, au sein desquels la porosité est ordonnée et de taille contrôlée) sont extrêmement intéressants [10]. Quelques travaux relatent l'élaboration de phases mésostructurées hybrides PMMA-SiO₂ sous forme de poudres [11], [12], [13], [14] ou poly(méthacrylate de dodécyle)-silice sous forme de films [15] dont la caractérisation mériterait d'être approfondie.

Références bibliographiques

- [1] B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1445.
- [2] M. L. Oyen, R. F. Cook, *J. Mater. Res* 18 (2003) 139.
- [3] B. Tang, A. H. W. Ngan, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1141.
- [4] A. K. Bhattacharya, W. Nix, *Int. J. Solids Struct.* 24 (1988) 1287.
- [5] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. R. Weppelmann, M. V. Swain, *J. Mater. Res* 12 (1997) 2475.
- [6] P. Hajji, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon 1999.
- [7] C. Guermeur, J. Lambard, J. F. Gérard, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 769.
- [8] C. Sanchez, F. Ribot, L. Rozes, B. Alonso, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 354 (2000) 143.
- [9] Z. Pu, J. E. Mark, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2442.

-
- [10] E. Craven, M. Klotz, S. Besson, D. Vandembroucq, E. Barthel, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Matériaux2002* (Tours), Nanoindentation investigation of the mechanical resistance of ordered mesoporous thin films (2002).
- [11] S. M. Ng, S. I. Ogino, T. Aida, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 991.
- [12] P. L. Llewellyn, U. Ciesla, H. Decher, R. Stadler, F. Schueth, K. K. Unger, in J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hoelderich (Eds.): *Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994* *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84* 1994, p. 2013.
- [13] K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1841.
- [14] K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, *Chem. Mater.* 11 (1999) 665.
- [15] A. Sellinger, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, C. J. Brinker, *Nature* 394 (1998) 256.

Annexes

I. Etude des propriétés mécaniques des matériaux

II. Polymérisations organique et inorganique

III. Techniques de caractérisation structurales

Annexe I

Etude des propriétés mécaniques des matériaux

I. Propriétés mécaniques : généralités

Le **module élastique E** (également nommé *module d'Young*) est une constante élastique qui, pour un matériau isotrope, relie la contrainte à la déformation ; ce coefficient caractérise la raideur de la matière. Ainsi, à contrainte égale, un matériau qui présente un module élastique élevé subira une déformation plus faible qu'un matériau de module inférieur.

Le module d'élasticité d'un matériau isotrope est le plus souvent déterminé au cours d'un *essai de traction* par l'enregistrement de la courbe contrainte = f (déformation) jusqu'à la rupture du matériau (Figure AI-1). La pente de la courbe dans sa partie linéaire (domaine élastique) correspond au module d'élasticité en traction du matériau. Il est exprimé en **MPa** dans le Système International.

La rupture d'un matériau *fragile* se produit au niveau du point B (limite élastique du matériau) tandis qu'un matériau *plastique* continue de se déformer au-delà de la limite élastique : c'est le domaine plastique.

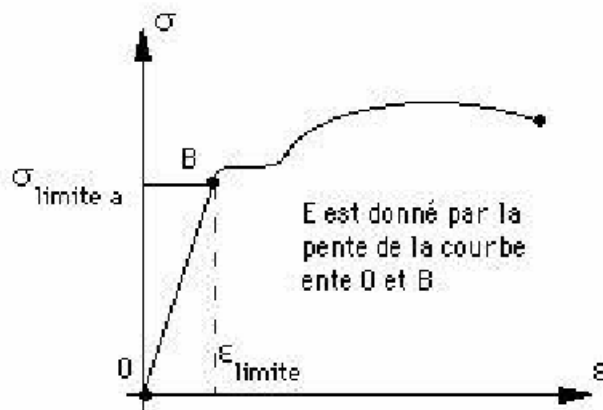


Figure AI-1 : Représentation de la courbe contrainte-déformation obtenue par la réalisation d'un essai de traction sur un matériau élastoplastique.

La **dureté H** d'un matériau qualifie sa capacité à résister à la déformation et se mesure essentiellement par des techniques *d'indentation Brinell, Rockwell ou Vickers*, selon la géométrie de l'indenteur. Elle est exprimée en **MPa** dans le Système International.

L'échelle Mohs représente la classification sur dix niveaux de différents matériaux selon le principe suivant : les matériaux situés sur le niveau « n » rayent tous les matériaux situés sur le niveau « n-1 ».

10	Diamant
9	Corindon
8	Topaze
7	Quartz
6	Orthose
5	Apatite
4	Fluorine
3	Calcite
2	Gypse
1	Talc

Le **coefficient de Poisson** ν permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il est défini par la formule indiquée sur la Figure AI-2 et est toujours inférieur ou égal à 0,5 (cas d'un matériau parfaitement incompressible) et vaut 0,25 pour un matériau isotrope.

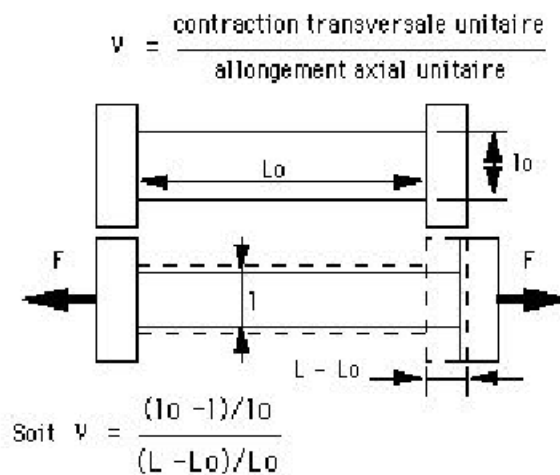


Figure AI-2 : Détermination du coefficient de Poisson.

II. Essais de nanoindentation : conditions expérimentales

Les essais de nanoindentation ont été réalisés au Laboratoire de Métallurgie Physique (Poitiers).

Le principe de la nanoindentation instrumentée ainsi que les procédures de tests adoptées sont décrits dans le Chapitre II. Nous avons défini le réseau d'empreintes suivant :

- ♣ La ligne n°1 est constituée de huit indentations espacées de 50 μm qui sont effectuées sous la charge maximale de 0,25 mN.
- ♣ La ligne n°2 est située 50 μm au dessus de la ligne n°1 et comprend huit indentations espacées de 50 μm qui sont effectuées sous la charge maximale de 0,50 mN.
- ♣ La ligne n°3 est située 50 μm au dessus de la ligne n°2 et comprend huit indentations espacées de 50 μm , effectuées sous la charge maximale de 1 mN.
- ♣ La ligne n°4 est située 50 μm au dessus de la ligne n°3 et comprend huit indentations espacées de 50 μm , effectuées sous la charge maximale de 2 mN.
- ♣ La ligne n°5 est située 90 μm au dessus de la ligne n°4 et comprend cinq indentations espacées de 50 μm , effectuées sous la charge maximale de 5 mN.
- ♣ La ligne n°6 est située 90 μm au dessus de la ligne n°5 et comprend cinq indentations espacées de 50 μm , effectuées sous la charge maximale de 10 mN.
- ♣ La ligne n°7 est située 90 μm au dessus de la ligne n°6 et comprend cinq indentations espacées de 90 μm , effectuées sous la charge maximale de 25 mN.
- ♣ La ligne n°8 est située 150 μm au dessus de la ligne n°7 et comprend deux indentations effectuées sous 200 mN puis deux indentations effectuées sous 300 mN ; elles sont espacées de 150 μm .

La vitesse de l'indenteur à l'approche de la surface de l'échantillon est fixée à 1000 nm.mn^{-1} (valeur recommandée pour un polymère) et la détection de la surface est déterminée par une variation de 25% de la pente de la courbe de déplacement de l'indenteur en fonction du temps.

III. Mesure des contraintes résiduelles

Les mesures de contraintes résiduelles ont été effectuées au Service Couches Minces de Saint-Gobain Recherche (avec l'aide de David LeBellac).

III.1. Principe

Dans le cas de couches minces déposées par voie sol-gel, les contraintes résiduelles se développent essentiellement au cours du séchage (modification de la structure du matériau, adaptation de la structure à l'interface substrat-film...). Elles sont déterminées à partir de la variation de la courbure de l'ensemble {substrat-film} générée par ces contraintes. Cette variation de courbure est mesurée en relevant le profil topographique (avec un profilomètre mécanique de type DEKTAK) d'un substrat de verre de faible épaisseur avant et après le dépôt de la couche. La différence des deux profils permet de déterminer la nature de la contrainte résiduelle dans la couche mince (tension ou compression) et de mesurer la valeurs absolues de ces contraintes intrinsèques.

III.2. Méthode de détermination

Les substrats sont des disques de verre de 22 mm de diamètre et de 160 μm d'épaisseur et sont supportés en trois endroits ponctuels identiques à chaque mesure (tangents à des sphères d'acier). Les profils de déformation sont relevés avant et après dépôt, selon deux rayons perpendiculaires et leurs flèches doivent être voisines à 30% près. Dans le cas où la courbure initiale du substrat se rapproche d'une calotte sphérique, les mesures de profils selon les deux rayons perpendiculaires donnent des valeurs de contraintes très voisines grâce au champ de contraintes isotropes. Par différence des profils, on peut avoir accès aux contraintes σ (Pa) dues à la couche par la formule reliant l'intensité des contraintes à la variation du rayon de courbure ΔR de l'ensemble {substrat-film} (*basée sur l'équation de Stoney, 1909*) :

$$\sigma = \frac{E_s \cdot e_f}{6 \cdot (1 - \nu_s) \cdot \Delta R} \cdot \left(\frac{e_s}{e_f} \right)^2 = \frac{E_s \cdot e_s^2 \cdot \delta}{3 \cdot (1 - \nu_s) \cdot e_f \cdot r^2}$$

- ♣ $E_s = 70 \text{ GPa}$ (module élastique du verre)
- ♣ $\delta = 1 \text{ }\mu\text{m}$ (valeur typique de la déflexion du substrat due à la contrainte résiduelle de la couche mince)
- ♣ $\nu_s = 0,22$ (coefficient de Poisson du substrat)
- ♣ $e_s = 160 \text{ }\mu\text{m}$ (épaisseur du substrat)
- ♣ e_f est l'épaisseur de la couche mince
- ♣ $r = 3 \text{ ou } 4 \text{ mm}$ (demi-longueur de la distance explorée sur l'échantillon)

Cette formule est applicable sous réserve des hypothèses suivantes :

- ☞ Uniformité des contraintes sur la longueur du profil (loin des bords du substrat) et dans l'épaisseur de la couche)
- ☞ Epaisseur de la couche très inférieure à celle du substrat
- ☞ Epaisseur du substrat très inférieure à son diamètre
- ☞ Substrat de composition homogène et d'épaisseur constante
- ☞ Profil localement assimilable à un cercle

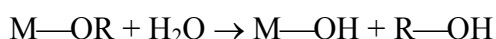
Annexe II

Polymérisations organique et inorganique

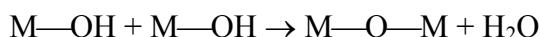
1. la polymérisation inorganique

La méthode **sol-gel** a été développée dans les années 1950-1960 et tire son nom des étapes successives qui la caractérisent. Le principe de la méthode sol-gel s'apparente à la synthèse des polymères organiques et consiste à former des réseaux d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires. Un *sol* est une dispersion de particules colloïdales (1 à 100 nanomètres de diamètre) dans un liquide. Par chauffage ou vieillissement, le sol conduit au *gel*, solide semi-rigide dans lequel le solvant est emprisonné.

Le sol est obtenu par condensation de précurseurs, lesquels peuvent être minéraux (sels métalliques) ou métallo-organiques (alcoxydes). Stables thermodynamiquement, les alcoxydes ont, selon la nature du métal, une réactivité différente ; les alcoxydes de silicium sont relativement stables dans des conditions atmosphériques au contraire des alcoxydes de métaux de transition. Ces composés sont solubles dans la plupart des solvants organiques et conduisent par condensation à des oligomères, voire des polymères ; la première étape de ce processus est l'hydrolyse du groupement alcoxy (où l'eau joue le rôle d'un réactif et non pas de solvant) qui conduit à la formation de groupements hydroxydes :



OH est un groupement nucléophile réactif ; un pont oxo est alors formé par substitution nucléophile :



Cette méthode permet d'élaborer de nombreux oxydes (M = Si, Zr, Ti, V, Al, Ce, ...) dans des conditions privilégiées. Le procédé sol-gel est dit « de chimie douce » dans la mesure où il ne nécessite pas de températures élevées ($T < 200^\circ\text{C}$ et il n'est pas rare d'opérer à température ambiante) ; il est par conséquent envisageable d'élaborer des matériaux hybrides organique-inorganique ou biologique-inorganique par ce procédé. La méthode sol-gel permet également, par le contrôle de la rhéologie des sols, des mises en œuvre diverses et variées : pièces massives, films, fibres.

2. la polymérisation radicalaire

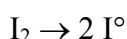
La polyaddition radicalaire consiste à ouvrir la double liaison vinylique du méthacrylate de méthyle afin de former une chaîne polymère. Ce processus radicalaire se décompose en trois étapes fondamentales :

☞ l'amorçage

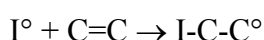
Cette étape consiste, sous l'effet d'un apport énergétique, à former des radicaux libres en utilisant un initiateur radicalaire. Si cet apport énergétique est d'origine thermique, on utilise généralement des initiateurs qui se décomposent à des températures situées entre 60 et 70°C tels que l'AIBN (azobisisobutyronitrile) : $(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$ ou le POB (peroxyde de benzoyle).

La quantité de radicaux formés est liée à la quantité d'initiateur employée ainsi qu'à la température de décomposition utilisée : les radicaux seront d'autant plus rapidement formés que la température sera élevée (sous la température de dépolymérisation, température plafond). Cette étape d'initiation se schématise par deux réactions :

- *décomposition de l'amorceur*

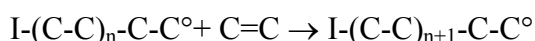


- *transfert du radical sur l'unité monomère*



☞ la propagation

La chaîne de polymère se forme durant cette étape. Le schéma réactionnel est le suivant :



Cette phase de propagation est déterminante au niveau de la structure de la macromolécule au point de vue de la tacticité, de la nature des enchaînements...

☞ la terminaison

Les réactions de terminaison sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs. Elles marquent donc la fin de la croissance des chaînes concernées. Les radicaux libres sont des espèces très instables qui ont la possibilité de se terminer entre elles de manière très rapide selon deux mécanismes :

- par combinaison : $\text{I}-(\text{C}-\text{C})_{n-1}-\text{C}-\text{C}^\circ + \text{I}-(\text{C}-\text{C})_{m-1}-\text{C}-\text{C}^\circ \rightarrow \text{I}-(\text{C}-\text{C})_{m+n}-\text{I}$

- par dismutation : $\text{I}-(\text{C}-\text{C})_{n-1}-\text{C}-\text{C}^\circ + \text{I}-(\text{C}-\text{C})_{m-1}-\text{C}-\text{C}^\circ \rightarrow \text{I}-(\text{C}-\text{C})_{n+1} + \text{I}-(\text{C}-\text{C})_{m+1}$

Par ailleurs, la terminaison est quasiment contrôlée par la diffusion des espèces et dépend fortement de la viscosité du milieu, donc de la conversion du monomère. Tandis que le mécanisme de dismutation recrée des liaisons vinyliques, la recombinaison de deux chaînes de polymère aboutit à la formation d'enchaînements tête-tête (T-T).

Annexe III

Techniques de caractérisation structurale

I. Analyses Chimiques Élémentaires

Toutes les analyses chimiques élémentaires (carbone, silicium et parfois oxygène) ont été effectuées au Laboratoire Central d'Analyses du CNRS à Vernaison.

II. Analyses Thermiques

II.1. Analyses thermogravimétriques ATG-TD

Les analyses ont été effectuées sur un instrument SDT2960-TA sous atmosphère inerte (N_2) ou oxydante (O_2) entre T_{amb} et $800^\circ C$ avec une rampe de $10^\circ C/mn$.

II.2. Analyse enthalpique différentielle DSC

Les analyses ont été effectuées sur un instrument DSC2010-TA sous atmosphère inerte (N_2) avec une rampe de $20^\circ C/mn$ dans le but de déterminer la température de transition vitreuse T_g des échantillons ; nous avons effectué un premier passage entre T_{amb} et $150^\circ C$ dans le but d'effacer l'histoire thermique du matériau (dont dépend T_g) puis, après refroidissement, le matériau subit un second passage de T_{amb} jusqu'à $250^\circ C$.

III. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC ou GPC)

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Waters au Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire (Pr. A. Fradet) ; le détecteur est un réfractomètre. L'éluant utilisé est le tétrahydrofurane et le débit est de $0,8 \text{ mL.mn}^{-1}$. Les colonnes employées sont de type μ -styragel (porosité 10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 et $100 \text{ \AA}$ – longueur 30 cm). Les échantillons, après dissolution dans le THF (concentration de 1% en masse), sont filtrés ($\varnothing=0,45 \text{ }\mu m$) avant d'être injectés. Les masses molaires moyennes en poids et en nombre des polymères sont déterminées d'après un étalonnage poly(méthacrylate de méthyle).

IV. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres ont été enregistrés en transmission entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} sur un spectromètre à transformée de Fourier *Nicolet 550* ; 32 scans sont effectués et la résolution est de 4 cm^{-1} . S'ils sont solides, les échantillons ont été mis sous forme de pastilles par dilution dans KBr (*Fluka*, qualité spéciale pour IR) ; les liquides sont déposés sur des films en polyéthylène.

V. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

V.1. RMN ^{29}Si

Le noyau ^{29}Si a une valeur de spin de $\frac{1}{2}$, une abondance naturelle de 4,7% et un rapport gyromagnétique de $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Si}}=5$ par rapport à celui du proton.

- Les spectres réalisés à *l'état solide* ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (**MAS** : **M**agical **A**ngle **S**pinning) ; la simulation des spectres obtenus dans ces conditions conduit à des données quantitatives en ce qui concerne la répartition des différents environnements des sites ^{29}Si . Nous avons parfois eu recours à une séquence de polarisation croisée (**CPMAS** : **C**ross **P**olarisation with **M**agical **A**ngle **S**pinning) qui consiste à transférer l'aimantation des spins ^1H (abondants) sur les spins ^{29}Si (peu abondants). Nos spectres ont été obtenus sur un spectromètre *Brucker* AV300 ou AV400 à la fréquence de résonance de 59,62 MHz et 79,49 MHz respectivement. Les échantillons sont placés dans des rotors en zircone de 7 mm de diamètre que nous avons fait tourner à la vitesse de 4 kHz.

- Les spectres réalisés à *l'état liquide* ont été enregistrés sur le spectromètre *Brucker* AV400 du Service Commun de RMN de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (avec l'aide de Marie-Noëlle Rager) à une fréquence de résonance de 79,49 MHz. Les échantillons sont placés dans des tubes en verre de 8 mm de diamètre lui-même inséré dans un tube en verre de 10 mm de diamètre ; le solvant de lock est le benzène deutéré.

V.2. RMN ^{13}C

Le noyau ^{13}C a une valeur de spin de $\frac{1}{2}$, une abondance naturelle de 1,1% et un rapport gyromagnétique de $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}}=4$ par rapport à celui du proton.

- *Etat solide* : en raison de la faible abondance du ^{13}C , les spectres présentés ont tous été enregistrés en polarisation croisée sur un spectromètre *Brucker* AV300 à la fréquence de résonance de 75,48 MHz. Les échantillons sont placés dans des rotors en zircone de 7 mm de diamètre que nous avons fait tourner à la vitesse de 4 kHz.

- *En solution* : les spectres présentés ont été enregistrés sur un spectromètre *Brucker* AC300 à la fréquence de résonance de 75,48 MHz respectivement. Les échantillons, dissous dans le chloroforme deutéré, sont placés dans un tube de 5 mm de diamètre.

VI. Microscopie Electronique à Balayage à effet de champ

Ces analyses ont été effectuées au Service Microanalyses de Saint-Gobain Recherche (avec l'aide de Laure Castel et Jocelyne Appriou).

Les films minces sont découpés par fracture thermique avant d'être métallisés au platine. Les films sont observés sur la tranche à 15 kV.

Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel

Le procédé sol-gel permet l'élaboration aisée de films minces hybrides organiques-inorganiques. Les propriétés mécaniques des matériaux hybrides étudiés sont fixées d'une part par la composition du revêtement et d'autre part par la nature de l'interface entre les composantes organique et inorganique.

Cette étude a permis de valider la reproductibilité des mesures de module d'élasticité et de dureté effectuées par nanoindentation sur des matériaux hybrides PMMA-SiO₂ par un contrôle efficace des phénomènes viscoélastiques induits par la présence du polymère.

Nous avons également étudié l'influence de la morphologie du matériau (c'est-à-dire le rôle de l'interface hybride) sur la réponse mécanique obtenue par nanoindentation ; pour cela, nous avons modifié la nature des interactions établies entre les composantes organique et inorganique. Puis, nous avons modifié la taille de l'interface en modifiant la nature de la composante inorganique.

Mots-clés : procédé sol-gel, matériaux hybrides organiques-inorganiques, films minces, propriétés mécaniques, nanoindentation

Correlation between structure and mechanical properties of hybrid organic-inorganic thin films

The sol-gel process allows the easy deposition of hybrid organic-inorganic thin films. Mechanical properties of these hybrids do not depend only on the initial composition but also on the strength of the interactions at the interface between both organic and inorganic components.

The present work validates nanoindentation measurements to evaluate reproducibly Young modulus and universal hardness on SiO₂-PMMA based hybrid thin films by using specific indentation procedures in order to limit the time dependence of the response.

We also studied the influence of the morphology of these nanocomposites on the mechanical properties measured by nanoindentation. At first, we modified the strength of the interactions between organic and inorganic components (weak or strong interactions) ; then, we modified the size of the hybrid interface by changing the inorganic component (sol-gel silica or nanoparticles).

Keywords : sol-gel process, organic-inorganic hybrid materials, thin films, mechanical properties, nanoindentation