

Fonctionnalisation des Surfaces et Application aux Matériaux Composites.

F. Giulieri; A.M. Chaze; G. Bossis.

Laboratoire de Chimie des Matériaux Organiques et Métalliques C.M.O.M. (équipe métaux), U.F.R Sciences, Université de Nice-Sophia Antipolis.

Matériaux Composites Particulaires : Interactions Charge / Matrice

Charges polarisables :
 • Gouttes d'eau
 • Particules magnétiques

Matrices :
 • Elastomère
 • Cristal liquide

Modulation des propriétés des elastomères. Elastomère magnéto-actif

auto-alignement de particules dans un cristal liquide, sans champ externe

Interactions entre la Surface du Fer et des Elastomères à base de Polysiloxane. (charge-matrice)

Matrice élastomère :
 Mélange de polysiloxane et de silice, RTV (room temperature vulcanizable)
 Condensation par catalyse à température ambiante.

RTV 1062S :	4MPa	RTV 573 :	2.3MPa
résistance à la rupture		résistance à la rupture	
résistance au déchirement	20 kN/m	résistance au déchirement	4 kN/m
Elongation	500%	Elongation	280%

Particules :
 • Base de fer : fer 99,5%, fer 98%, fer ex-carbonyle, fer/nickel
 • Caractérisation des particules (morphologie, taille, composition...)
 • Traitement et Caractérisation de leur surface
 [Compatibilité avec la matrice
]Adhésion

Taille: 2-10 µm
 Composition : 99.5% Fe, 0.002% Cl, S and Cu.
 Morphologie : sphérique

Interactions entre la Surface du Fer et des Elastomères à base de Polysiloxane. (traitement de surface des charges)

• Dégraissage
 • Attaque acide
 • Formation d'oxydes réactifs

Couche d'hydratation
 Oxyde naissant FeOOH

Surface traitée pour être réactive aux dérivés de silane.

Greffage de Molécules Réactives avec La surface + L'élastomère du fer

Molécules difonctionnelles

- aminosilane $NH_2-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
- diaminosilane $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
- thiosilane $SH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
- disilane $(OC_2H_5)_2-Si-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$

L'élastomère se lie principalement avec le groupe triéthoxy- ou triméthoxysilane.

$$RSi(OCH_3)_3 + HO-SiR' \rightarrow RSiOSiR'$$

Interactions entre la Surface du Fer et des Elastomères à base de Polysiloxane. (caractérisation de la surface du fer)

Spectrométrie de photonélectrons X (XPS) (coll. CEMEF Robert Combarieu)

Agent de couplage : Film de diaminosilane d'épaisseur variable (fer 99.5%)

Dépôt épais
 Dépôt fin
 Pas de dépôt

Composition relative des atomes à la surface

Sans dépôt : Fe, Fe₂O₃, Fe₃O₄ et FeOOH
 Dépôt fin : Fe, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH + SiOSi
 Dépôt épais : -SiOSi-

Agent de couplage

Epaisseur analysée par XPS

Interactions entre la Surface du Fer et des Elastomères à base de Polysiloxane. (interactions fer/agent de couplage)

Surface traitée par un diaminosilane : $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

N_{1s}

Evidence d'interactions entre surface du fer/groupe amine

Surface traitée par un thiosilane : $SH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

Surface sèche / Surface humide

Oxyde de fer

Sens du greffage orientable par les conditions opératoires

Interactions entre la Surface du Fer et des Elastomères à base de Polysiloxane. (interactions agent de couplage/elastomère)

Caractérisation de la surface d'une plaque de fer après la rupture (élastomère RTV 1062.S)

Caractérisation XPS de l'extrême surface (e = 50-100 nm)

avant arrachement / après arrachement

Surface + agent de couplage / Surface + agent de couplage + élastomère

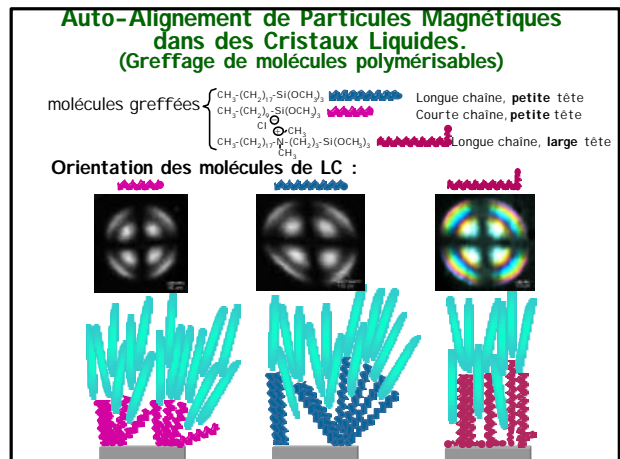
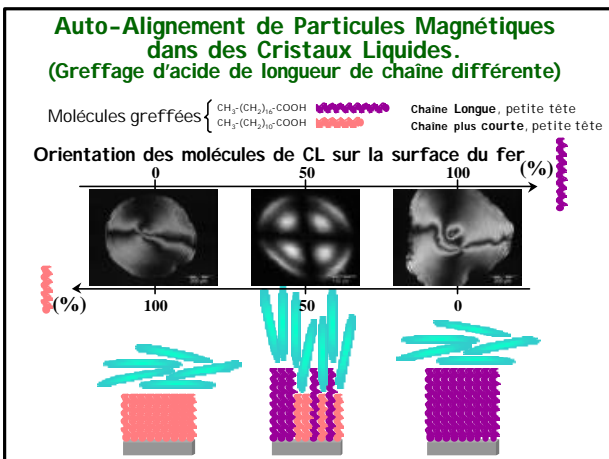
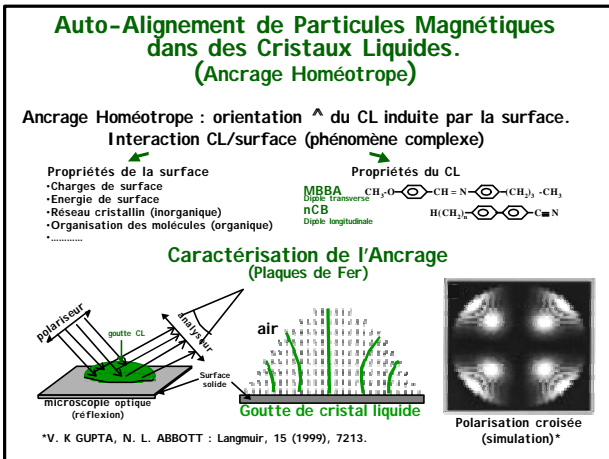
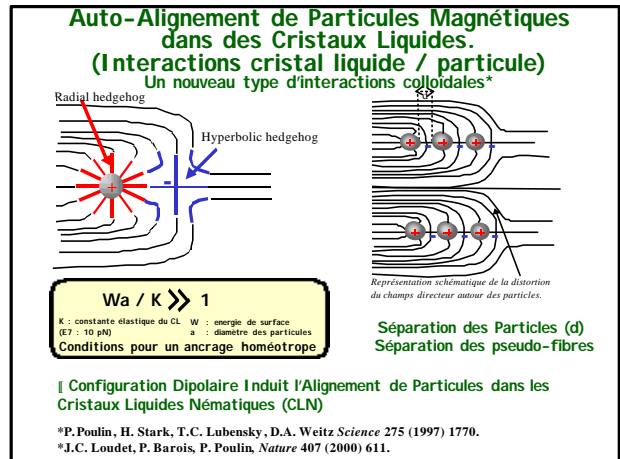
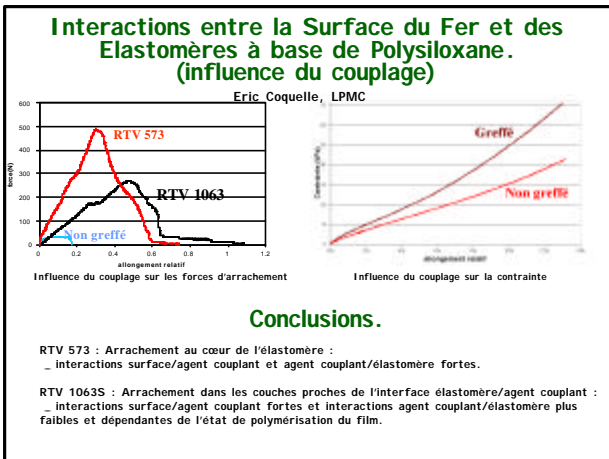
Après la rupture, sur une épaisseur de 50-100nm, N et S ont disparus. Présence de O, C et Si - RTV pur - Rupture dans l'élastomère

Caractérisation RA-IR de cette surface (e = 100µm) agent de couplage + élastomère (après arrachement) :

	SiOCH3/3	SiOSi	SiOH
longueur d'onde cm-1	1500-1150	1130-1010	820
aminosilane	Absent	Fort	Absent
diaminosilane	Absent	Fort	Absent
thiosilane	Faible	Moyen	Moyen
disilane	Absent	Fort	Moyen
RTV	Absent	Fort	Absent

Observation : couches (élastomère + agent couplant)

aminosilane pas de SiOH - bonne polymérisation.
 disilane 50% de SiOH - médiocre polymérisation
 Force à la rupture plus faible pour disilane.



Auto-Alignement de Particules Magnétiques dans des Cristaux Liquides. (Molécules fluorées)

$F(CF_2)_n(CH_2)_mOP(O)(O)CH_2CH_2NH(CH_2)_2$

$t=0$ (65°C) $t=10$ mn $t=2$ mn (20°C)

Microscopie Optique (polarisation croisée).

Goutte de CL posée sur une plaque de fer, évolution de la phase isotrope à la phase nématique.

Orientation perpendiculaire des cristaux liquides nématiques aux surfaces traitées par des surfactants fluorés

Auto-Alignement de Particules Magnétiques dans des Cristaux Liquides. (Structures des couches de molécules fluorées)

Coll. M. Goldmann, P. Fontaine (Lure)

Sur la surface du fer

$F(CF_2)_n(CH_2)_mSi(CH_3)_2Cl$

Maille rectangulaire : $\theta \approx 10^\circ$
 $Qz = 0.02$; $\epsilon = 204 \text{ \AA}$; Multicouches (13couches)

$F(CF_2)_n(CH_2)_mCOOH$

Maille hexagonale : $\theta \approx 10^\circ$
 $Qz = 0.4$; $\epsilon = 16 \text{ \AA}$; Monocouche

Sur l'eau et à l'interface cristal liquide/eau

Tête large \Rightarrow désorganisation
 $FuCaMP = 42 \text{ \AA}^2$ $FuCaMDMP = 40 \text{ \AA}^2$
 $F6C2MP = 33 \text{ \AA}^2$ $FuCaMP = 42 \text{ \AA}^2$

Petite tête \Rightarrow réseau cristallin hexagonal
 $FuCaMP, FuCaCOOH, F8C2Si(OH)_3$
 $F8C2MP = 29 \text{ \AA}^2$ $F9C1MP = 29 \text{ \AA}^2$

Auto-Alignement de Particules Magnétiques dans des Cristaux Liquides. (Particules traitées avec des molécules hydrogénées)

Céline Noël CMOM-LPMC

$CH_2-(CH_2)_{17}-N(CH_2)_2-Si(OCH_3)_2$ (DMOAP)

Polarisation croisée

Contraste de phase

5 μm

Auto-Alignement de Particules dans des Cristaux Liquides. (Particules traitées avec des molécules fluorées)

microscopie optique

Fe dans LC 5 μm

Traitement : Particules de Fer C8F17C2H4COOH Gouttes d'eau F6C2PCH

Lames traitées planaires

Eau dans LC

Fort Ancre Homéotrope de E7 sur les Surfaces Traitées avec des Molécules Fluorées.

Fe dans LC 8 μm

simulation (H. Stark)

Conclusions

Le traitement des surfaces et leur caractérisation est primordial dans l'élaboration de matériaux composites.

- Renforcement des interactions matrice/surface du fer.**
 - \downarrow
 - Influence sur les propriétés des élastomères
- Auto-alignement de particules sans champ magnétique**
 - \downarrow
 - Formation de pseudo-fibres isolées les unes des autres et composées de particules distantes environ de la moitié de leur rayon (R/2).
 - \downarrow
 - Mesure directe des forces de répulsion stabilisant ces fibres en appliquant un champ magnétique faible.
 - \downarrow
 - Elaboration de nouveaux matériaux