



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**THESE**

présentée à L'UNIVERSITE DE NANCY I

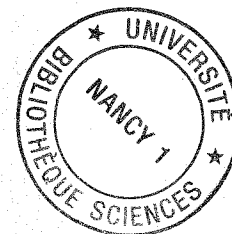
pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I**

en sciences et génie des matériaux

par

**Jean-Michel FRADA**



Sujet : **Contribution à l'étude des multimatériaux  
acier-polymère-acier :**  
**caractérisation chimique et structurale des interphases  
dans des systèmes métal-oxyde-polymère .**

**Membres du jury :**

Président : O. EVRARD

Examineurs : J.C. BERNIER (rapporteur)  
E. BAUER-GROSSE(rapporteur)  
R. GERARDIN  
B. MALAMAN  
M F. VALLAT  
H. GUYON

A la mémoire de mon père

Toute ma gratitude à ma mère

A Patricia

A Sonia et Thierry

A tous mes amis

## AVANT - PROPOS

Ces travaux de recherche, situés dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (C.I.F.R.E.), ont été menés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction du Professeur Omer EVRARD, en étroite collaboration avec le Laboratoire d'Etude et Développement des Produits Plats (L.E.D.E.P.P.) de S.O.L.L.A.C. Florange sous la direction de M. H.GUYON chef de service.

Je souhaite témoigner mon plus grand respect et ma plus sincère reconnaissance au Professeur Omer EVRARD avant tout pour ses qualités pédagogiques remarquables qui ont permis le développement de mes compétences dans le domaine de la chimie en général notamment industrielle, mais aussi pour ses qualités humaines largement appréciées dans les moments les plus difficiles . Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude .

Mes plus sincères remerciements s'adressent également au personnel de SOLLAC Florange, pour le suivi permanent de ce travail, assuré dans un premier temps par Mme A.JOUET, M G.TREMOUILLES puis par Mme P.MERCIER et M H.GUYON . Nous sommes reconnaissant à M H.GUYON de participer à ce jury .

Je tiens à remercier vivement Mme E.BAUER-GROSSE Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy(E.N.S.M.I.N.) et M J.C.BERNIER Professeur à l'Ecole Européenne des Hautes Industries Chimiques de Strasbourg(E.H.I.C.S.), pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Que Mme M.F. VALLAT Chargée de Recherches au Centre de Recherche sur la Physicochimie des Surfaces Solides de Mulhouse



(C.R.P.C.SS), soit également remerciée pour son aimable participation et pour l'intérêt avec lequel elle a suivi l'évolution de ce travail .

Je ne saurais exprimer toute ma reconnaissance au Professeur B.MALAMAN Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, pour son aide précieuse et pour le temps qu'il a su me consacrer afin de m'initier à la Cristallochimie .

Que M R.GERARDIN Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Nancy et M G.VENTURINI chargé de recherches au C.N.R.S. soient également assurés de toute ma gratitude pour leurs nombreux conseils .

Je désire également associer M F.JEANNOT Ingénieur au C.N.R.S. qui a su me faire partager son expérience et son sens du "pratique", ainsi que M C.GLEITZER Directeur de Recherches au C.N.R.S. pour ses explications toujours d'une grande clarté, sans oublier M B.DUPRE chargé de recherches au C.N.R.S. .

Mes plus chaleureux remerciements sont destinés à M J.P.EMERAUX et à M A.KOHLER ainsi qu'à Melle J.JOFFRAIN pour leur collaboration en diffraction X et Microscopie Electronique à Balayage .

La rédaction de ce mémoire a été effectuée grâce au soin de Mme A.EGG que je remercie particulièrement pour sa patience, sans oublier Mme F.ROCHER pour sa contribution aux rapports intermédiaires .

Je n'oublierai pas mes collègues du laboratoire et amis à qui j'adresse mes plus sincères remerciements . L'amitié n'est pas un vain mot et j'ai pu apprécier leur dévouement au cours des épreuves que j'ai traversées . Qu'il soit tous assurés de mon amitié .

# SOMMAIRE

	Pages
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>LES NOUVEAUX COMPOSITES ACIERS-POLYMERES (SOLLAC)</b>	3
<b>I - Les composites dans l'industrie moderne</b>	4
1 - Généralités	4
2 - Métaux et polymères, quelques propriétés	5
<b>II - Les composites anti-vibration</b>	11
1- Généralités	11
2 - Le caractère amortissant	14
3 - Présentation des tôles sandwich	16
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>LES MODELES CLASSIQUES DE L'ADHERENCE</b>	19
<b>Introduction</b>	19
<b>I - L'adhésion mécanique</b>	19
1 - Généralités	19
2 - Exemples d'associations métal-polymère	22
<b>II - La contribution des interactions métal-polymère aux théories de l'adhésion</b>	25
1 - Modèle du mouillage	25
2 - L'adhésion électrique	28
3 - La liaison chimique	30
<b>Conclusion</b>	35

## CHAPITRE III

<b>MISE EN EVIDENCE DES REACTIVITES ENTRE METAUX, OXYDES ET POLYMERES</b>	39
<b>Introduction</b>	41
<b>I - Le pouvoir rédox</b>	42
1 - Généralités	42
2 - Mise en évidence de réactions d'oxydo-réduction	42
3 - Quantification du pouvoir rédox	47
4 - Etude de la dégradation thermique de EVA	51
<b>II - Activité catalytique des métaux exemple du nickel</b>	56
1 - Etude bibliographique	56
2 - Etude expérimentale	60
3 - Discussion	64
<b>III - Réactivité métal-polymère et formation de complexes</b>	66
<b>A - Caractéristiques</b>	66
1 - Formation	66
2 - Etude aux rayons X	69
3 - Etude infra-rouge	73
4 - Morphologie des cristaux d'acétates métalliques	80
<b>B - Stabilités</b>	84
1 - L'acétate de fer	84
2 - Les acétates de cobalt et nickel isostructuraux	86
3 - Les acétates de cuivre et de zinc	89
4 - Les acétates de chrome et manganèse	89
<b>IV - Influence des faibles tensions de vapeurs sur les équilibres métal-oxyde- polymère</b>	91
1 - Rappels thermodynamiques	91
2 - Les équilibres métal-oxyde	92
3 - Les réactions chimiques sans contact	94
4 - Détermination des vapeurs réactives de EVA	96
5 - Tension de vapeur des acétates métalliques	102
<b>Conclusion</b>	104
<b>Annexe</b>	105

## CHAPITRE IV

<b>MODIFICATION DES REACTIVITES ACIER-POLYMERE</b>	108
<b>Introduction</b>	109
<b>I - Modification de la réactivité du polymère</b>	110
1 - Utilisation d'une base	111
2 - Utilisation d'un alcool	114
3 - Traitement oxydant du polymère EVA	116
<b>II - Traitement de l'acier</b>	118
1 - Intérêt des éléments zinc et nickel à la surface de l'acier	118
a - Le cas du nickel	118
b - Les alliages zinc-nickel	121
2 - Rôle d'un sulfure de fer sur l'adhérence acier-polymère	125
<b>Conclusion</b>	129

## CHAPITRE V

<b>RESOLUTIONS STRUCTURALES DE SIX NOUVEAUX ACETATES METALLIQUES</b>	131
<b>I - Démarche de la détermination d'une structure</b>	132
1 - Cristallisation	132
2 - Diffraction des rayons X	132
<b>II - Complexes obtenus à partir des systèmes EVA-monoxydes métalliques</b>	135
1 - Les acétates de cobalt et nickel	135
2 - L'acétate de cuivre anhydre	143
<b>III - Complexes obtenus à partir des systèmes EVA-métaux purs</b>	148
1 - L'oxyacétate de chrome	148
2 - L'acétate de cobalt anhydre	155
3 - L'acétate de zinc anhydre	161
4 - Conclusion	161
<b>Annexe</b>	165
<b>CONCLUSION</b>	171

## INTRODUCTION

C'est peut-être en Inde ou en Mésopotamie, il y a 5000 ans, que l'on trouve la trace des premières utilisations de matières adhésives. Le bitume, d'origine minérale mais aussi constitué de composés hydrocarbonés, servait alors de colle pour cimenter les matériaux de construction et assurer l'étanchéité.

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, l'essor industriel permet la fabrication de l'acier ; en Lorraine c'est la "minette" minerai de fer assez pauvre (31 % en Fe), qui est exploitée à cet effet. La guerre de 1870 stoppe cette progression qui connaîtra un nouvel élan d'abord avec les aciéries De Wendel, ensuite avec le groupe USINOR-SACILOR dont la Société Lorraine de Laminage Continu (SOLLAC) est la branche produit plat. Les procédés d'élaboration de ce matériau ont considérablement évolué, du convertisseur Bessemer à l'aciérie à oxygène. Les moyens mis en oeuvre sont importants et la technicité de cette industrie permet à ce jour la fabrication d'un matériau de plus en plus complexe où interviennent de nombreux éléments qui s'ajoutent au fer dans la composition des aciers tant au coeur qu'en surface du matériau. Ainsi, on peut trouver des éléments à l'état de trace comme l'arsenic, le silicium, le titane..., et des revêtements à base de zinc, zinc-nickel, chrome, étain...

Dans le même temps, on assiste au développement de l'industrie chimique et les premières macromolécules de synthèse voient le jour. Le pionnier de ces matières plastiques artificielles restera peut-être le polychlorure de vinyle obtenu en ampoule scellée à partir du chlorure de vinyle par H.V. REGNAULT en 1832. C'est alors la naissance d'une nouvelle chimie marquée en 1879 par l'obtention du caoutchouc synthétique par G. BOUCHARDOT qui catalyse la polymérisation de l'isoprène par l'acide chlorhydrique.

L'évolution simultanée de ces deux industries de nature différente, puisque l'une fait appel à la chimie minérale et l'autre à celle du carbone, devait inévitablement conduire à leur rapprochement. C'est ainsi que, depuis ces dernières années, une nouvelle catégorie de matériaux, les composites, connaît une montée en puissance significative. Cette association métal-polymère présente de multiples avantages. Dans le SOLPLEX élaboré par SOLLAC, le film de polymère procure une protection contre la corrosion. La durée de vie du métal est alors prolongée. Dans le cas qui nous intéresse, c'est le caractère amortissant de certains polymères visco-élastiques qui confère une propriété d'isolant phonique exceptionnelle à l'assemblage acier-polymère.

Longtemps cantonné dans le domaine de l'empirisme, le collage de matériaux aussi distincts que les polymères et les aciers, soulève aujourd'hui de nombreuses discussions scientifiques visant la détermination des mécanismes intimes de leur association. Comme nous allons le constater, de nombreuses théories tentent d'expliquer le phénomène de l'adhésion. La théorie de la thermodynamique des interfaces, dont on se sert encore souvent aujourd'hui, en est un exemple classique. Cependant, jusqu'à présent, les multiples phénomènes rencontrés aux interfaces n'ont pu être expliqués par cette seule approche. Ceci est particulièrement vrai pour la durabilité à long terme des collages exposés aux agressions de l'environnement (corrosion saline, humidité). L'adhésion métal-polymère doit en effet faire appel à l'ensemble des théories qui tentent de montrer sa rationalisation scientifique.

Toutefois notre intérêt s'est porté sur un modèle récent qui prend en compte la formation d'une zone appelée interphase, à l'interface métal-polymère. Cette interphase provient de la réaction chimique entre métaux et polymères et engendre la formation de complexes qui associent métaux et fonctions organiques. Nous montrerons en effet que certains polymères, comme les acétates de vinyle, favorisent la formation de ces complexes.

## **CHAPITRE I**

### **LES NOUVEAUX COMPOSITES ACIERS-POLYMERES (SOLLAC)**

#### **I - Les composites dans l'industrie moderne**

- 1 - Généralités
- 2 - Métaux et polymères, quelques propriétés

#### **II - Les composites anti-vibration**

- 1- Généralités
- 2 - Le caractère amortissant
- 3 - Présentation des tôles sandwich

# I - LES COMPOSITES DANS L'INDUSTRIE MODERNE

## 1 - Généralités

Les revêtements peintures des métaux constituent sans doute les composites métaux-polymères les plus répandus. Ils répondent en effet à la définition des composites souvent considérés comme l'assemblage de matériaux différents associés à l'échelle microscopique et caractérisés par des nouvelles propriétés à l'échelle macroscopique.

Bien qu'ils soient d'une apparente simplicité, ces composites sont l'objet de nombreuses études qui visent à améliorer la qualité de ces revêtements. Et c'est fréquemment l'adhésion qui est le pôle dominant de ces travaux.

C'est ainsi qu'à SOLLAC, le C.E.D. de Montataire a pu mettre en évidence l'influence de l'orientation des cristaux de zinc d'un acier galvanisé sur l'adhérence des peintures (figure 1).

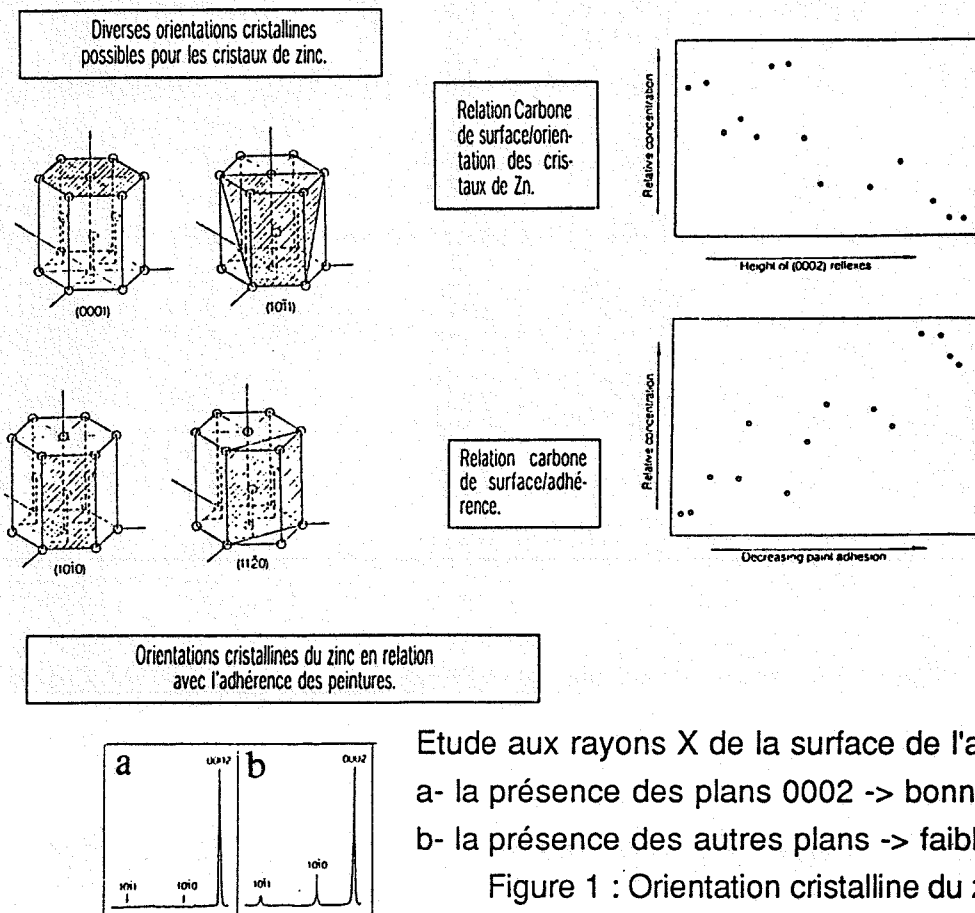


Figure 1 : Orientation cristalline du zinc et adhérence (1)



Ces travaux amènent les réflexions suivantes :

- la cristallinité du zinc présent dans le dépôt galvanisé influe sur la concentration en carbone, présent en surface (une forte concentration en carbone induit une faible proportion des plans 0002) ;

- la présence des seuls plans (0002) ou (0001) à la surface du zinc procure une bonne adhérence.

Une importante concentration en carbone à l'interface semble donc être néfaste pour l'assemblage acier galvanisé -peinture, en matière d'adhérence.

Cet exemple nous permet d'apprécier la complexité de tels composites; les matériaux sont en effet intimement liés et s'influencent mutuellement. C'est pourquoi nous allons avant tout décrire les caractéristiques générales de ces matériaux.

## 2 - Métaux et polymères, quelques propriétés

Les métaux présentent généralement une grande dureté et une résistance à la compression considérable, ce qui témoigne de l'importance des forces de liaisons interatomiques assurant leur cohésion. Ils ont l'avantage d'être bons conducteurs (thermiques et électriques). Leur relative inertie en fait des matériaux de choix pour la constitution de structures à longue durée de vie, comme l'atteste le vaste domaine d'application qui s'étend de l'automobile à l'aéronautique sans oublier le bâtiment.

En revanche les polymères sont souvent plastiques; leurs températures de fusion, de beaucoup inférieures à celles des métaux, expriment des forces de cohésion plus faibles. Ce sont fréquemment des isolants électriques et thermiques. Cette différence de propriétés entre métaux et polymères prend sa source dans la disparité structurale qui existe entre ces matériaux.

### a) La liaison métallique

Les atomes métalliques s'ordonnent selon trois types structuraux, cubique centré CC (Cr, Fe, W...), cubique à faces centrées CFC (Al, Ni, Cu....), hexagonal H (Zn, Co, Ti...). Dans tous les cas, il s'agit d'un empilement compact de sphères (figure 2).

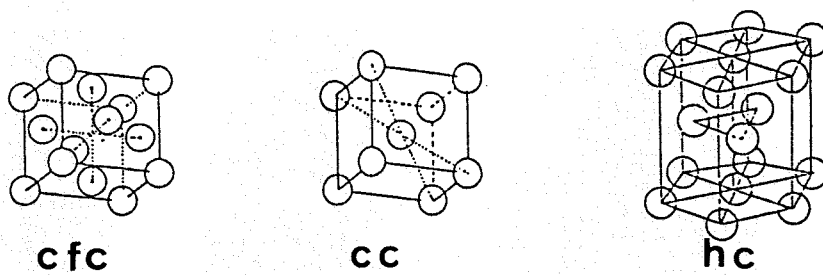
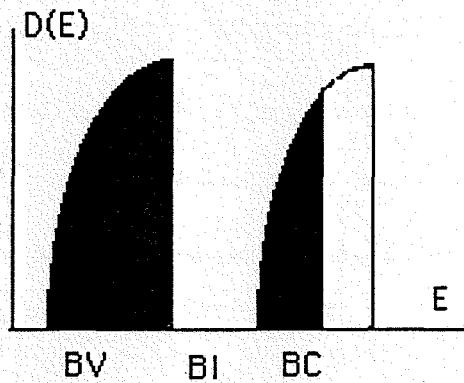


Figure 2 : Les trois types d'empilement (2)

La liaison entre ces atomes est assurée par les électrons délocalisés, c'est la théorie des bandes qui rend compte de cette liaison métallique. Les électrons remplissent en effet des bandes d'énergie. On trouve des bandes de valence et des bandes de conduction, séparées par des bandes interdites (figure 3) :



$N(E)$  représente la probabilité qu'un électron ait une énergie  $E$ , elle est fonction de la structure métallique

BV est la bande de valence (remplie pour un métal)

BC est la bande de conduction (partiellement remplie pour un métal)

BI la bande interdite.

Figure 3 : Représentation des bandes d'énergie (3)

C'est la bande de conduction qui confère aux métaux leurs propriétés électriques et thermiques. L'empilement compact des atomes procure quant à lui, la grande cohésion des métaux dont la dureté est une conséquence.

Nous avons introduit précédemment la notion de compacité (C), il est important d'y revenir pour comprendre les importantes forces de cohésion qui règnent dans les métaux.

Dans le cas du fer qui peut avoir la structure CFC dans sa forme  $\gamma$ , la compacité peut se définir comme le volume atomique des premiers voisins rapporté au volume de la maille et prend la forme suivante (4) :

$$C = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3 \times n}{a^3}$$

où R est le rayon atomique ici  $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

a est le paramètre de la maille

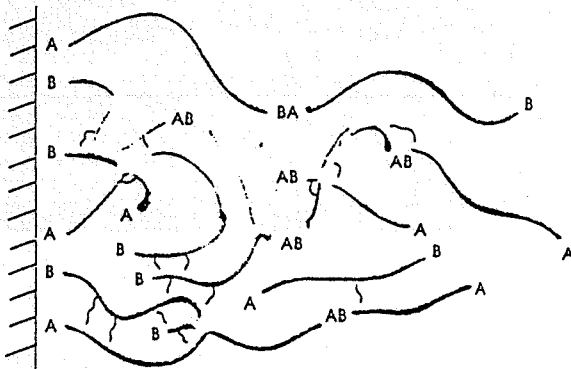
n est le nombre de premiers voisins pondéré du partage avec les mailles adjacentes, ici  $n = 8 \times \frac{1}{8}$  (sommet du cube) +  $6 \times \frac{1}{2}$  (milieu des faces)

soit  $n = 4$

et  $C = 74 \%$ , ce qui est relativement important par rapport aux polymères d'une nettement moindre densité.

#### b) Les polymères

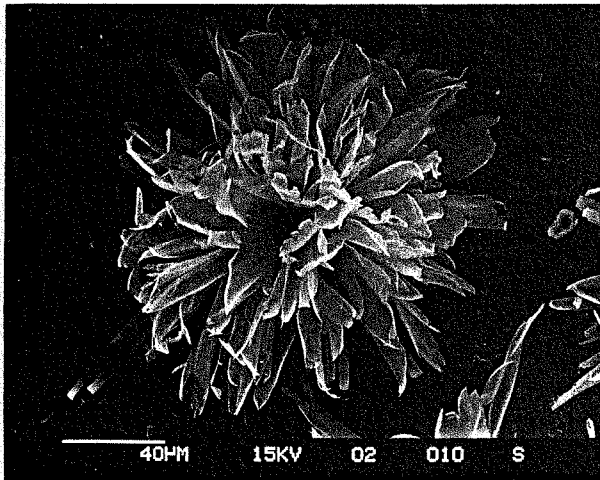
Leurs morphologies diffèrent nettement des métaux très cristallins. C'est en effet le caractère amorphe qui prédomine. Le plus souvent, un film de polymère déposé sur une surface, présente un désordre. L'enchevêtrement des chaînes est favorable aux interactions dipôle-dipôle et aux réticulations qui contribuent à la cohésion des films (figures 4 et 5) :



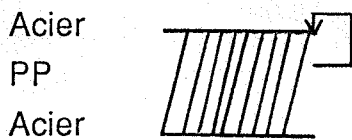
A et B sont des extrémités de polarités différentes

Figure 4 : Aspect d'un film de polymère sur un substrat (5)

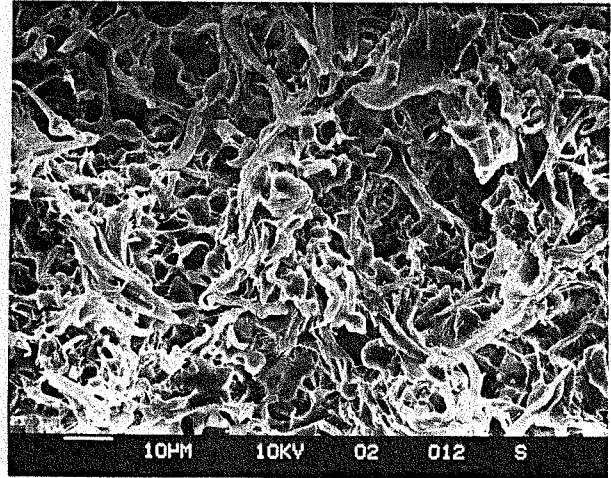
faciès de l'acier



On constate des amas de fibrilles résultants de la sublimation du polymère vers la surface métallique :



faciès d'arrachement dans le polymère



C'est l'enchevêtrement des fibrilles qui procure la cohésion du film

Figure 5 : Morphologie d'un composite acier-polypropylène (PP) au M.E.B., après un traitement thermique (72 h à 250°C sous vide)

Les principales forces de cohésion des polymères sont donc des liaisons covalentes entre les atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, et des liaisons polaires dues aux dissymétries dans la répartition des charges. Le polyacrylonitrile est un bon exemple de cette répartition non homogène avec un fort moment dipolaire  $\Delta = 3,99$  Debye, porté par le groupement nitrile (figure 6). Cette fibre textile très employée, sous le nom de Courtelle ou d'Orlon, est par ailleurs le précurseur des fibres de carbone (obtenues par pyrolyse du polymère).

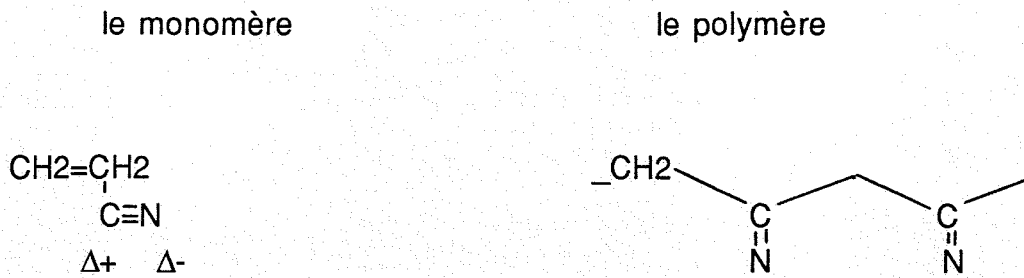


Figure 6 : Le polyacrylonitrile (5)

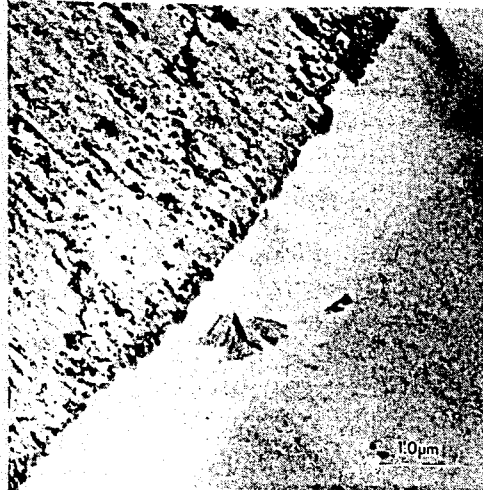
c) Quelques exemples de composites

Grâce à l'association métal-polymère, on obtient de nouveaux matériaux qui présentent la complémentarité des propriétés de leurs éléments constitutifs.

L'aluminium est un métal léger ( $\rho = 2,7 \text{ g/m}^3$ ) utilisé depuis longtemps dans l'industrie aéronautique. Spontanément recouvert d'une couche d'oxyde, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H_f = -400 \text{ Kcal/mole}$ ), ce métal est très sensible à la corrosion saline. Et une immersion prolongée dans l'eau salée provoque une corrosion par piqûre. Ce mécanisme bien connu peut être inhibé par la présence d'un revêtement protecteur de nature organique, qui fait obstacle aux ions chlorures, responsables de cette dégradation. Toutefois, un vieillissement parvient à modifier la cohésion de ces assemblages.

La figure 7 nous montre un composite aluminium-résine époxy, après une exposition de 500 h à l'eau. Il apparaît une zone de transition entre le métal et la résine, qui est par ailleurs le lieu de la rupture de ces assemblages.

Alliage



Zone de transition

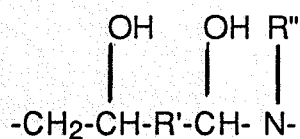
Résine

Figure 7 (6) : Région interfaciale d'un composite aluminium-résine époxy au M.E.B.

Dans l'industrie aéronautique militaire, la première fonction des revêtements organiques est le rôle protecteur évoqué précédemment, la seconde fonction est de procurer un bon camouflage aux avions de combat. C'est pour cette raison que l'US-NAVY a assuré le développement de matériaux primaire-revêtement, pour l'aluminium qui était l'un des principaux métaux utilisés.

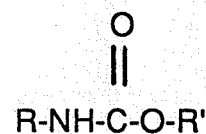
Le primaire de type époxy-polyamide permet la protection du métal, alors que le revêtement externe de nature polyuréthane, fournit le camouflage (figure 8) :

le primaire



où R' dérive du bisphénol A  
et R'' est une chaîne polyamide

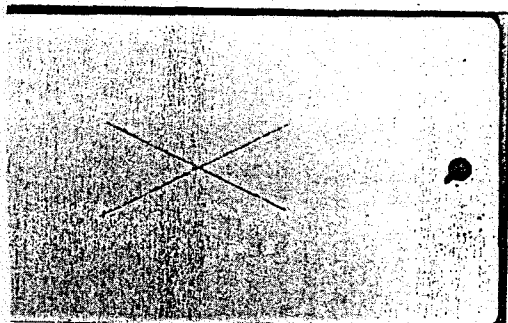
le revêtement externe



où R est une chaîne aliphatique  
et R' une chaîne polyester

Figure 8 : Revêtement dans l'aéronautique militaire (7)

Sur la figure 9, on peut constater l'efficacité de ces revêtements contre la corrosion saline



Aluminium revêtu



Aluminium nu

Figure 9 (7) : Aluminium nu et revêtu après une exposition de 2000 h en brouillard salin (5 % en NaCl)

## II - LES COMPOSITES ANTI-VIBRATION

### 1 - Généralités

La réduction du bruit et des vibrations est un problème considérable pour les industriels. Les raisons qui les animent relèvent à la fois du domaine social (amélioration des conditions de travail des employés soumis aux bruits des machines, par exemple), mais aussi du domaine économique. En effet les vibrations sont souvent la cause de nombreuses détériorations.

Cependant le souci permanent qui consiste à apporter à leurs clients de nouvelles commodités, reste leur principale motivation. C'est ainsi que l'automobile de demain fera appel, dans une large mesure, aux matériaux composites, comme le préfigurent les récentes évolutions technologiques.

C'est pour résoudre ces problèmes que des chercheurs japonais dans un premier temps et français aujourd'hui (grâce à SOLLAC), ont élaboré des structures mixtes métaux-polymères amortissants (figure 10), les tôles sandwich.

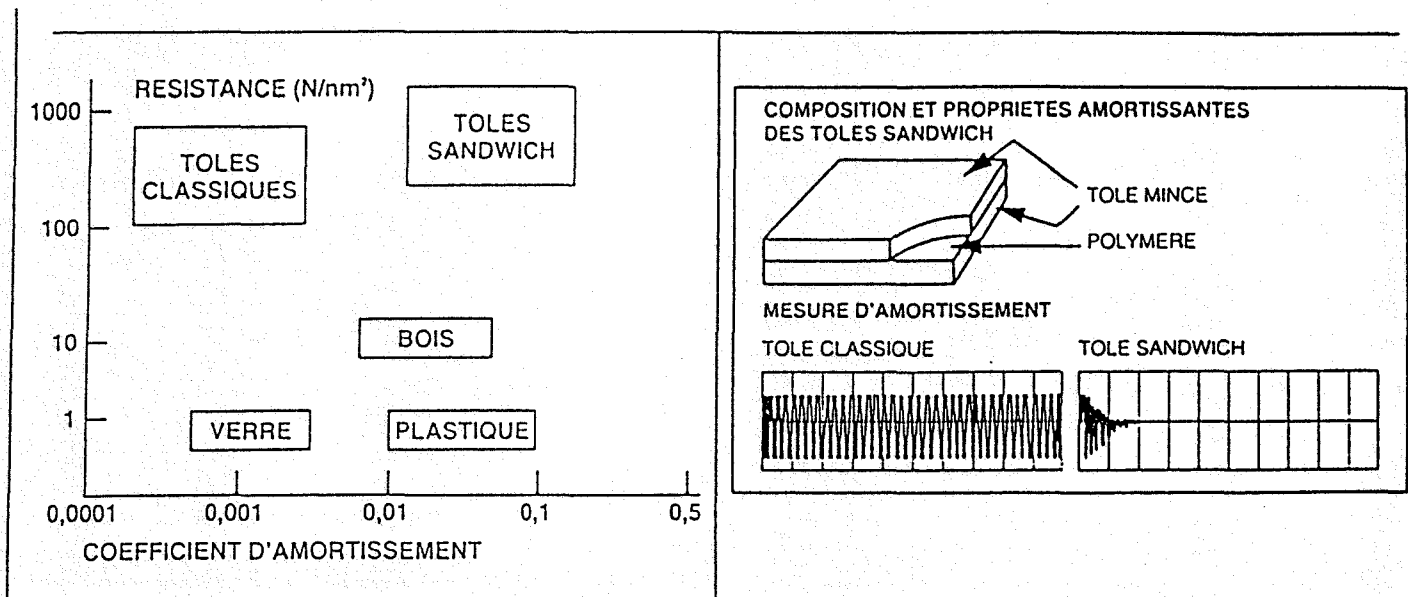


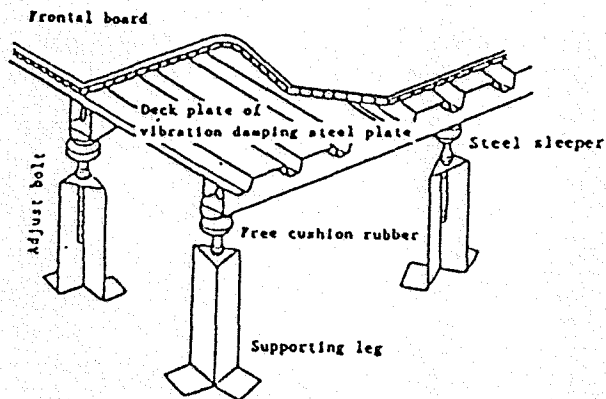
Figure 10 (8) : Principes et propriétés des tôles sandwich

Comme l'indique la figure ci-dessus, ces tôles sandwich associent les caractéristiques mécaniques des aciers aux propriétés amortissantes des polymères. Il est primordial que ces composites aient une résistance considérable car ils sont amenés à subir des traitements d'emboutissages notamment. Certaines pièces d'automobiles comme les carters d'huile sont déjà en tôle sandwich au Japon (9).

Bien que l'industrie automobile soit l'un des principaux demandeurs de ce type de matériaux, d'autres, comme le bâtiment, leur montrent un intérêt particulier. Certains gymnases japonais sont d'ailleurs déjà conçus à l'aide de ces matériaux (figure 11). La forte densité de population des villes japonaises n'est sans doute pas étrangère à ce développement considérable.



## Structure d'un gymnase utilisant les tôles anti-vibration



## Effet de la réduction du bruit

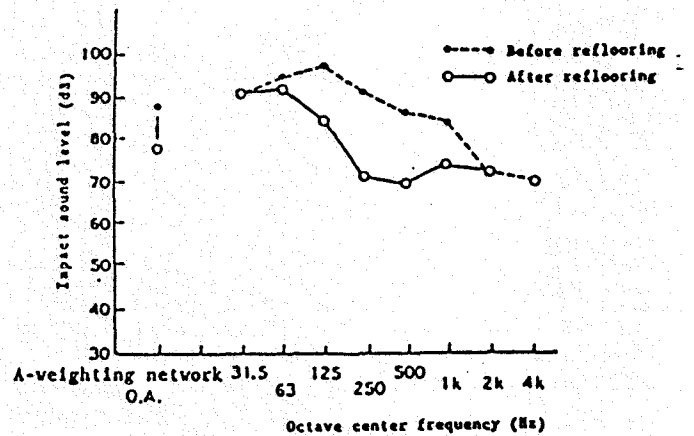


Figure 11 (7)

On peut apprécier la réduction sensible du niveau sonore. Il faut noter que l'intervalle de fréquence d'une conversation normale s'échelonne de 500 à 4000 Hz et qu'une augmentation de **3** DB provoque un doublement du bruit perçu. A titre de comparaison, on pourra consulter le tableau suivant qui présente le niveau sonore occasionné par différentes sources, ainsi que l'isolation fournie par les matériaux traditionnels.

niveau sonore en dB		isolation en dB	
avions au décollage	130	mur de briques 11 cm	44
atelier de chaudronnerie	100	plaque de plâtre 7 cm	36
conversation courante	60	porte ordinaire	28
auto peu bruyante	50	vitre ordinaire	27

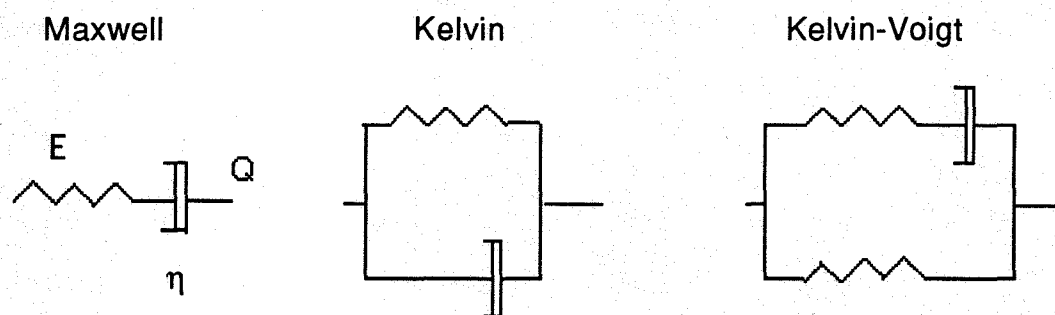
## 2. Le caractère amortissant

On attribue généralement l'amortissement des polymères viscoélastiques aux mobilités des chaînes qui les constituent. Comme nous l'avons déjà vu, les interactions entre les chaînes sont de nature polaire, et suffisamment faibles pour leur permettre une relative mobilité. C'est en effet grâce aux frottements de ces chaînes les unes contre les autres que l'énergie mécanique des vibrations se dissipe sous forme d'énergie calorifique.

Il existe différents modèles qui tentent de représenter le comportement viscoélastique des polymères. MAXWELL considère le polymère comme l'association d'un ressort et d'un amortisseur en série. Le ressort caractérise l'élasticité du matériau alors que l'amortisseur en détermine la viscosité.

KELVIN, quant à lui, assimile le polymère à un ressort et un amortisseur en parallèle. Enfin, c'est le modèle de KELVIN-VOIGT qui semble être l'un des plus adaptés, il comporte un ressort et un amortisseur en série, associé avec un ressort en parallèle.

### Les différents modèles rhéologiques de la viscoélasticité (10)



où E représente la raideur du ressort et  $\eta$  la viscosité de l'amortisseur.

D'une façon générale, il est possible d'appliquer la loi fondamentale de la dynamique :  $\Sigma f = m \gamma$  à ces systèmes.

Il faut alors considérer la mise en jeu des forces de rappel du ressort et des forces de viscosité de l'amortisseur :

$$Q = Eq \text{ pour un ressort et } Q = \eta \frac{dq}{dt} \text{ pour un amortisseur.}$$

Les résultats des équations conduisent à déterminer le module d'Young  $E'$  et le module de perte  $E''$ , ainsi que le rapport de ces modules  $\frac{E''}{E'}$  égal à  $\tan \delta$ . C'est ce dernier terme qui est souvent utilisé pour caractériser le comportement visco-élastique des polymères. La figure 12 nous montre les variations de ces grandeurs en fonction des fréquences appliquées et de la température.

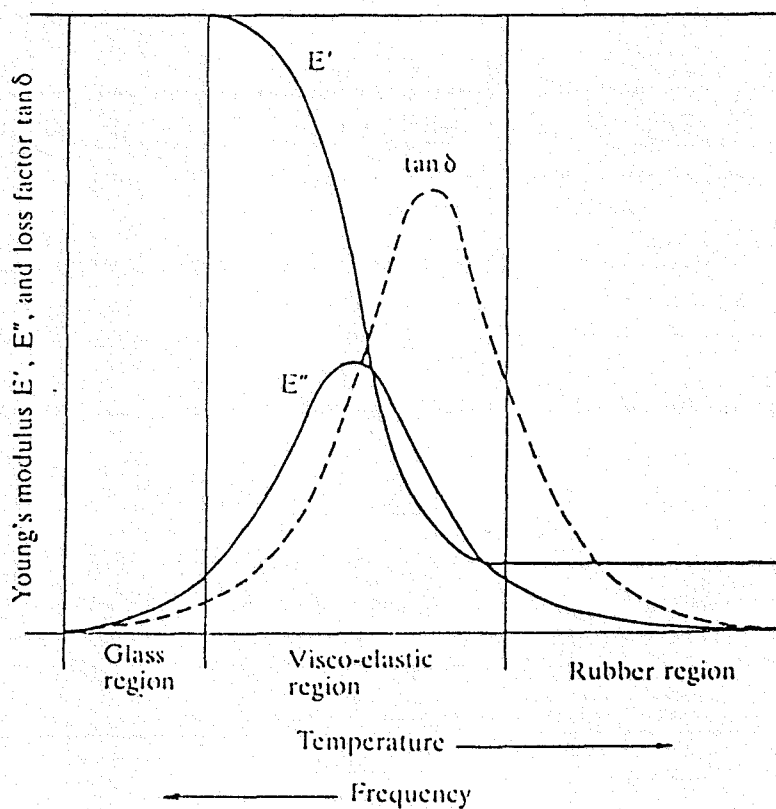


Figure 12 : Diagramme schématique du comportement de polymères (11)

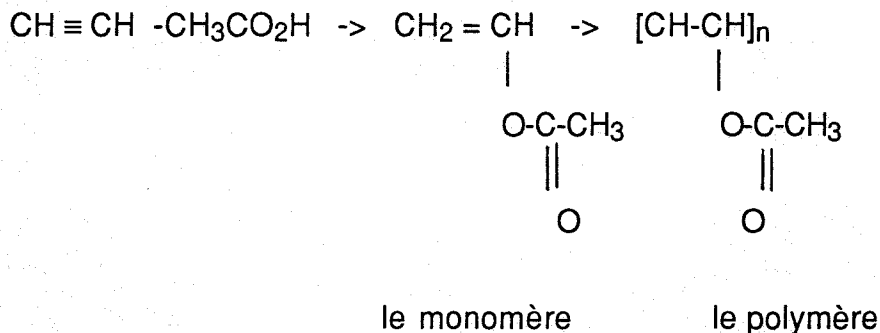
On peut constater que la température joue un rôle important sur la visco-élasticité. En effet, l'agitation thermique provoque une mobilité des chaînes, facilitant l'amortissement en diminuant les énergies de liaison. Cependant, quand la température approche la fusion, l'amortissement diminue considérablement.

### 3. Présentation des tôles sandwich

Ce sont les premières réalisations de ces composites par SOLLAC qui ont motivé le début de notre étude. Le matériau était alors élaboré selon un procédé de thermo-collage au stade pilote. Par ce procédé, le film de polymère se retrouve inséré entre deux parements métalliques (acier) par ailleurs préchauffés à une température de 100°C supérieure à la température de fusion du polymère. L'acier utilisé est un acier doux laminé à froid, d'une épaisseur de 3/10 de mm alors que l'épaisseur du polymère est de 1/10<sup>e</sup> de mm. Le matériau ainsi obtenu possède donc 7/10<sup>e</sup> mm d'épaisseur.

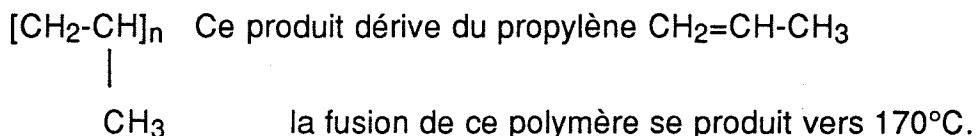
Deux polymères ont principalement été étudiés :

- l'éthylène vinyle acétate (EVA), issu de la polymérisation de l'acétate de vinyle lui-même produit de la réaction de l'acide acétique sur l'acétylène :



sa température de fusion est complexe, mais s'échelonne entre 45 et 100°C.

- le polypropylène (PP)

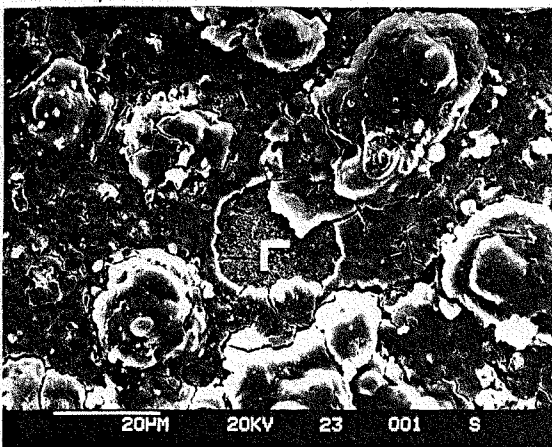


Des caractéristiques plus détaillées de ces matériaux seront fournies dans la suite de notre développement.

Pour satisfaire aux conditions imposées par les demandeurs, notamment les constructeurs automobiles, les composites sont soumis à des tests de corrosion dont le vieillissement humide en atmosphère saline est un exemple. L'application de ce type de test aux sandwich EVA-acier et PP-acier a conduit au délaminage des composites. C'est sous cet aspect que nous avons abordé l'étude de ces matériaux. Un test moins agressif qui consiste à immerger les éprouvettes EVA -acier dans une solution de chlorure de sodium (NaCl 5 %) produit aussi une décohésion rapide des composites. On observera sur la figure 13, la corrosion de l'acier ainsi que la surface du polymère qui présente à la fois du chlorure de sodium et des résidus ferriques (image X de répartition du fer). Cette dernière constatation corrélée à l'absence de modification apparente du film polymérique suggère que la rupture s'effectue dans une zone de décohésion de l'acier plutôt que dans le polymère. La formation de ces zones de moindre cohésion est par ailleurs la base de l'un des modèles qui tente de comprendre les mécanismes d'adhésion entre un polymère et un métal.

Cependant d'autres théories essaient de rationaliser ces mécanismes, comme nous allons à présent le constater.

aspect corrodé de l'acier



observation du polymère

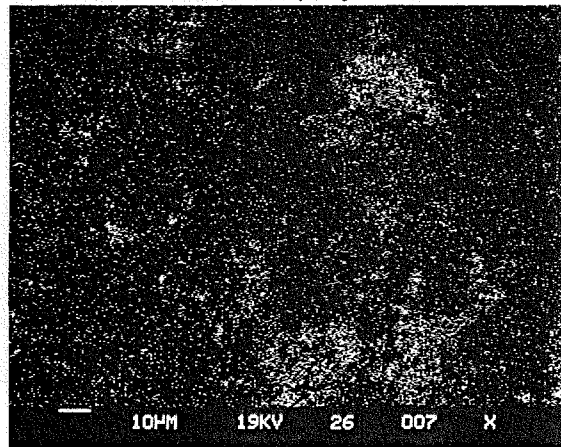


Image X qui témoigne de la présence de fer sur le polymère

Figure 13 : Etude au MEB d'un sandwich EVA-acier après une immersion de 4 jours dans une solution NaCl 5 %.

## Références bibliographiques

- 1 - A. BONNARD, D. QUANTIN  
Mater . Tech, Décembre 1988, p.23
- 2 - M. BERNARD  
"Cours de Chimie Minérale", Dunod 1990, p.287
- 3 - C. KITTEL  
"Introduction à la physique de l'état solide", Dunod 1972, p.239
- 4 - J. BEARD  
"Metallurgie Générale", Masson et Cie Ed. 1969, p.35
- 5 - C. BOIZIAU et G. LECAYON  
La Recherche 19-01, Juillet 1988, p.890
- 6 - J.S. CROMPTON  
J . Adhes, 28, 2-3, 1989,, p.135
- 7 - C.R. HEGEDUS et al  
J . Coatings . Technol, 61, 778, 1989, p.31
- 8 - N. CHIKA  
Steel Committee - Nations Unies - Commission économique pour l'Europe.  
Séminaire Luxembourg, 2-6 Mai 1988
- 9 - Y. SHINDO et al  
Nippon Steel Tech . Rep, n°25, Avril 1985, p.19
- 10 - J D. FERRY  
Viscoelastic properties of Polymer  
EDITION J.WILLEY 1980
- 11 - H. ENDOH  
Nippon Steel Tech . Rep,n°44, Janvier 1990, p.29

## **CHAPITRE II**

### **LES MODELES CLASSIQUES DE L'ADHERENCE**

#### **Introduction**

#### **I - L'adhésion mécanique**

- 1 - Généralités
- 2 - Exemples d'associations métal-polymère

#### **II - La contribution des interactions métal-polymère aux théories de l'adhésion**

- 1 - Modèle du mouillage
- 2 - L'adhésion électrique
- 3 - La liaison chimique

#### **Conclusion**

## INTRODUCTION

Est-il possible de déterminer un ensemble de lois régissant les phénomènes du collage ? Cette question suscite un intérêt permanent pour de nombreux chercheurs. Les interactions entre métaux et polymères apparaissent classées en deux catégories, la première de nature purement mécanique alors que la seconde relève d'interactions physiques ou chimiques. Les différents modèles que nous allons présenter tentent chacun d'apporter leur solution aux problèmes des collages.

### I - L'ADHESION MECANIQUE

#### 1 - Généralités

Il est usuel de concevoir que l'assemblage entre deux matériaux nécessite une grande surface de contact. C'est sur ce postulat que s'appuie le modèle mécanique de l'adhésion. D'autre part, la présence de points d'ancrage sur chacun des matériaux devrait favoriser leur résistance à la décohésion. Les menuisiers ont depuis longtemps utilisé ce principe, notamment par le biais de tenons et mortaises.

Ainsi l'existence de substrats rugueux ou poreux a longtemps été recherchée pour produire une bonne association de matériaux différents. Plus précisément, dans le cas de l'aluminium, il est possible d'augmenter la quantité d'oxyde  $Al_2O_3$  présent à la surface du métal, par voie chimique et plus généralement électrochimique. Les couches d'oxyde obtenues sont alors très poreuses et principalement constituées de faisceaux compacts de cellules hexagonales (figure 1).



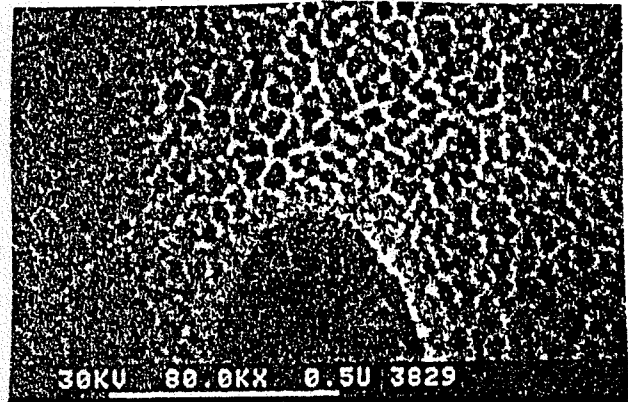
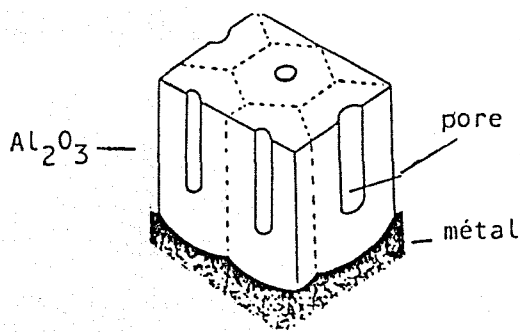


Figure 1 : Aluminium anodisé, schéma et photo MEB (1)

Cette morphologie caractéristique trouve une utilisation importante pour la décoration de l'aluminium, que ce soit dans le bâtiment (fenêtres, vérandas...) depuis plusieurs décennies ou plus récemment dans l'industrie du pin's, par le truchement des colorants organiques qui pénètrent facilement les pores de l'alumine.

Toutefois, dans le cas des polymères, des chercheurs ont pu montrer que le facteur déterminant la pénétration du polymère (à l'état liquide) est la pression capillaire  $P_c$ , développé au niveau de chaque pore (2 et 3). Cette pression peut se définir selon la relation :

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle,  $\theta$  l'angle de mouillage et  $R$  le rayon des pores.

D'après cette expression, on peut obtenir des pressions de plusieurs dizaines d'atmosphères (4). De plus, le rapport entre les surfaces de contact et les surfaces réelles  $\frac{SR}{SC}$  peut avoisiner 700 pour des pores de 200 Å de diamètre, sur une épaisseur de 20  $\mu$  avec une densité de  $5,5 \cdot 10^{10}$  pores/cm<sup>2</sup> (4). L'examen de la relation ci-dessus nous permet d'en déceler ses limites. En effet, lors d'une mouillabilité insuffisante du substrat par le polymère,  $\theta$  est grand et  $P_c$  tend vers 0. La validité de ce modèle ne s'étend donc qu'aux polymères présentant une fluidité suffisante pour pouvoir ainsi "épouser" la surface du substrat.

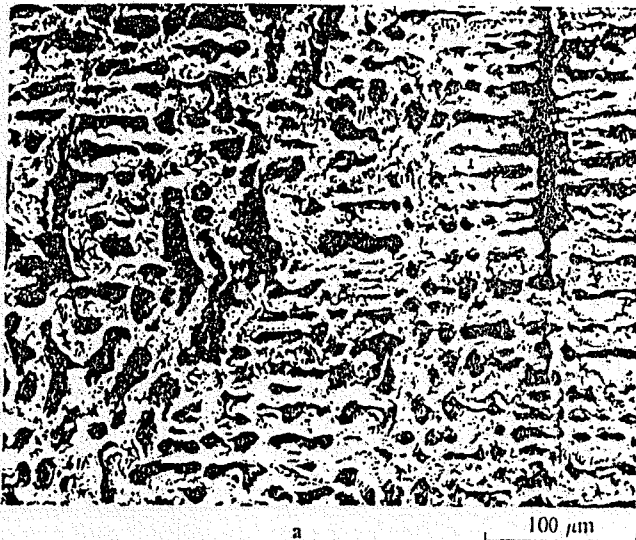
D'autres exemples d'interactions mécaniques entre un substrat et un polymère sont fréquemment utilisés dans le domaine du collage. Le paragraphe suivant a pour but d'en présenter quelques aspects.

## 2 - Exemples d'associations métal-polymère par "ancrage mécanique"

### a) Les prothèses dentaires

Le collage des structures prothétiques est essentiel dans le domaine odontologique. Parmi les résines couramment utilisées, on trouve des composites à base de méthacrylate de méthyle. Il est indispensable que l'adhésion soit forte et durable. C'est pour cette raison que divers alliages type nickel-chrome ont été développés, afin d'augmenter l'adhérence (5 et 6). Ces alliages polyphasés permettent l'attaque sélective d'une ou l'autre phase, créant ainsi des microrugosités responsables de l'augmentation des surfaces de contact (figure 2).

après mordantage chimique



après attaque électrochimique

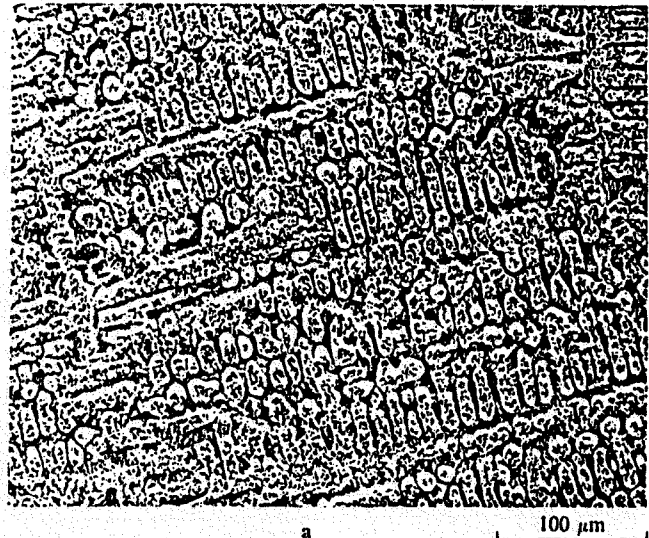


Figure 2 : Morphologie au MEB d'alliages Ni-Cr (6)

On peut observer les dendrites produites par l'attaque sélective, dans le premier cas c'est une phase riche en NiCrAl qui est attaquée, alors que dans le second c'est la phase  $\beta\text{BeNi}$  qui est partiellement détruite.

## b) Métallisation des matières plastiques

L'intérêt croissant des matériaux semi-conducteurs a conduit l'étude des composites cuivre-polymère où le cuivre est déposé par évaporation sous vide (7). Cependant, afin d'obtenir des matériaux résistants (en terme d'adhérence), des traitements ont été élaborés dans le but d'augmenter l'ancrage mécanique des polymères. Dans l'exemple suivant, les auteurs ont obtenu une meilleure adhésion du polyéthylène basse densité (PEBD), grâce à une couche de sulfure de cuivre CuS (8). Ici c'est le polymère qui est traité et non le substrat (comme précédemment). Le traitement consiste en une immersion du film dans une solution de polysulfure de sodium, ce qui a pour conséquence un enrichissement en sulfure. Le film est ensuite plongé dans une solution de chlorure cuivreux CuCl, provoquant la précipitation de sulfure de cuivre dendritique à la surface du polymère (figure 3).

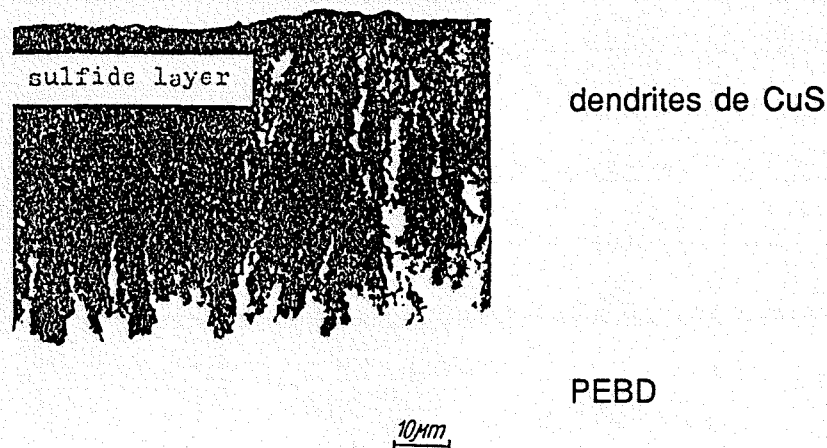


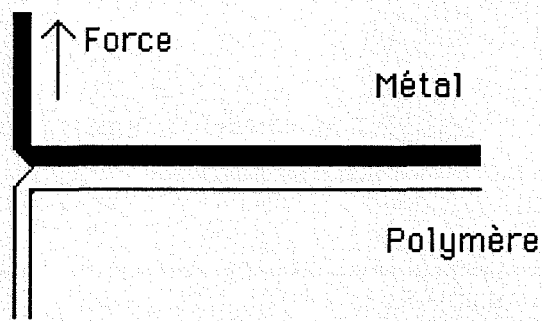
Figure 3 : Section du PEBD avec la couche de sulfure au MEB.

Selon les auteurs de ce travail, l'augmentation de l'adhésion est très forte. Une mesure classique à l'aide d'un test de pelage montre une croissance de 0,05 KN/m à 1,5 KN/m avec le sulfure.

Remarque : Quelques tests classiques

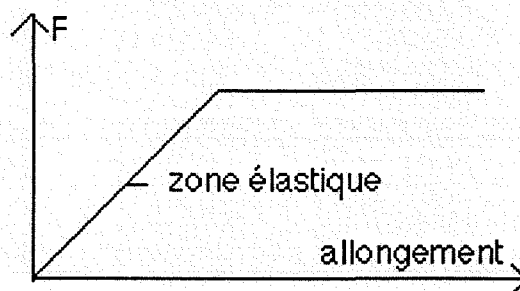
### Le pelage (9,10)

Ce test très utilisé requiert une flexibilité suffisante des adhérents. On exerce une traction perpendiculaire au composite, à vitesse constante à l'aide d'une machine de traction et on mesure ainsi la force nécessaire à la décohésion du sandwich.



Dans l'exemple précédent, le sulfure de cuivre est recouvert d'une couche de 2  $\mu$  de nickel et 20  $\mu$  de cuivre par voie électrolytique, afin d'obtenir l'épaisseur suffisante du revêtement nécessaire à l'application de la force de traction.

Exemple de courbe obtenue



## II - LA CONTRIBUTION DES INTERACTIONS METAUX-POLYMERES AUX THEORIES DE L'ADHESION

### 1 - Modèle du mouillage

#### a) Nature des interactions

D'une façon générale, l'équilibre qui régit le dépôt d'une goutte de liquide sur une surface est déterminé, selon ce modèle, par des liaisons de Van der Waals. Ces forces responsables des interactions entre atomes ont divers effets physiques comme la dispersion, l'orientation ou l'induction (10 et 11).

Dans le cas de la dispersion, c'est la dissymétrie ponctuelle des nuages électroniques sur chaque atome, qui induit la création de forces électriques du type :

$$U_D = -\frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{R^6}$$

pour la distance moyenne  $R$  entre deux molécules, où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les polarisabilités (12).

En outre, la formation de ces dipôles instantanés produit l'existence d'une énergie relative à leurs orientations respectives  $U_O$ . KEESOM a ainsi élaboré l'expression suivante :

$$U_O = \frac{-\mu_1 \mu_2}{R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 (\varphi_2 - \varphi_1))$$

où  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les moments dipolaires,  $R$  la distance entre ces dipôles et  $(\theta, \varphi)$  les coordonnées polaires des molécules.

Un autre effet de ces disparités de charge est l'induction responsable de l'énergie  $U_I$ , produite par l'action d'un dipôle sur un autre dipôle :

$$U_I = -\frac{1}{6} (\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2)$$

Enfin une dernière composante fait appel aux effets répulsifs des nuages électroniques dont l'énergie  $U_R$  est de la forme :

$$U_R = \frac{b}{R^n} \text{ où } b \text{ et } n \text{ sont des constantes.}$$

Une énergie totale peut alors s'exprimer sous la forme d'une somme des énergies précitées, auxquelles il convient d'ajouter l'énergie due aux liaisons hydrogènes lorsqu'elles existent  $U_H$  :

$$U_{\text{total}} = U_D + U_I + U_O + U_R + U_H$$

C'est donc la conjugaison de ces forces qui détermine les énergies de surface des solides ou des liquides qui n'échangent pas de liaisons autres que celle de Van der Waals.

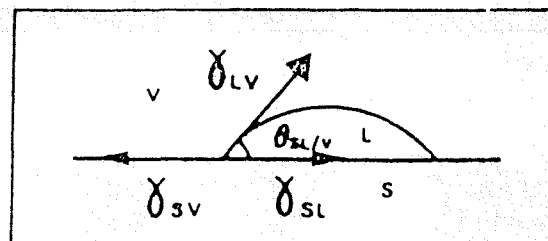
Toutefois, dans le cas des interfaces solides-liquides, les énergies de surface ne peuvent être évaluées de façon simple. Un modèle thermodynamique, couramment utilisé, permet alors d'en rendre compte.

*Remarque : l'énergie superficielle  $\gamma$  traduit l'excès d'énergie libre d'une surface.*

### b) Approche thermodynamique

En s'appuyant sur des considérations d'énergies interfaciales, on peut représenter les interactions d'une goutte de liquide sur un solide par le modèle d'Young (13-15). Trois états de la matière sont alors pris en compte, les états solides et liquides grâce à l'équilibre solide  $\leftrightarrow$  liquide, et l'état vapeur par le biais des équilibres solide  $\leftrightarrow$  vapeur et liquide  $\leftrightarrow$  vapeur.

Modèle d'une goutte de liquide sur un solide



L'équation d'équilibre d'un tel système s'écrit :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_{SL/V}$$

Cependant l'énergie de surface du solide avec la vapeur adsorbée  $\gamma_{SV}$  est fonction de la pression d'étalement  $\pi_e$  et  $\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_e$ . La relation précédente prend finalement la forme suivante :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_{SL/V} + \pi_e \quad (I)$$

où  $\gamma_{SL}$  est l'énergie interfaciale S-L  
 $\gamma_L$  est l'énergie superficielle du liquide  
 $\theta_{SL/V}$  l'angle entre le liquide et le solide  
 $\pi_e$  la pression d'étalement, c'est-à-dire la diminution de l'énergie superficielle du solide par adsorption de la vapeur du liquide.

Pour apprécier l'aptitude au mouillage, on peut faire appel à la différence  $\Delta$  ;  $\Delta = W_{SL} - W_{LL}$  (II), qui caractérise à la fois l'énergie de cohésion des liquides  $W_{LL}$  et l'énergie d'adhésion  $W_{SL}$  avec la condition  $\Delta > 0$  pour un bon mouillage.

La combinaison des relations I et II permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\Delta = \pi_e - \gamma_L(1 - \cos \theta)$$

et le critère assujetti à  $\Delta$  ( $\Delta > 0$ ) impose donc une grande pression d'étalement  $\pi_e$  ainsi que des valeurs minima pour  $\gamma_L$  et  $\theta$ . Il faut enfin noter que  $\gamma_L$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\pi_e$  sont des grandeurs accessibles expérimentalement.

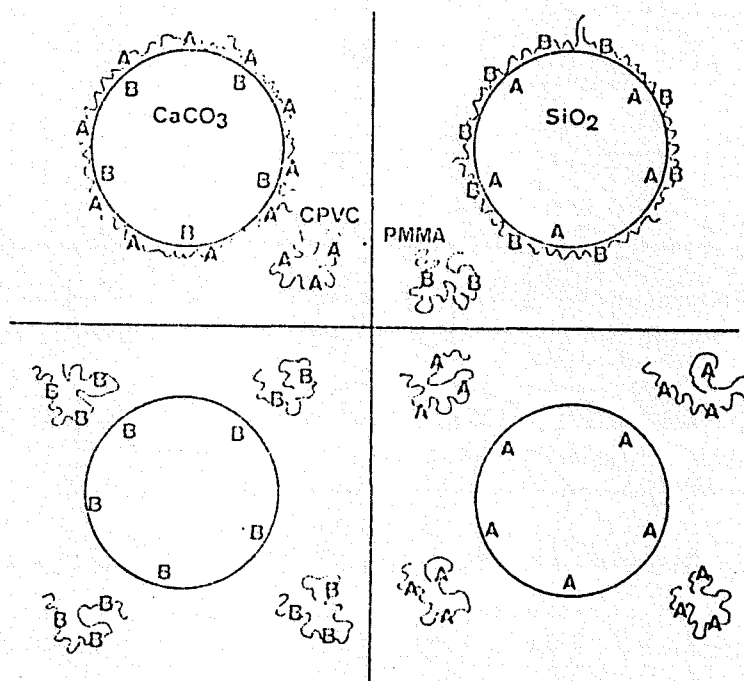
Cette approche thermodynamique a été développé par GENT et SCHULTZ (16,17) en terme de travail d'adhésion, notamment lors du pelage sur le polybutadiène du mylar.

FOWKES applique aussi un modèle thermodynamique en considérant des interactions acides-bases.

### c) Interactions acides-bases

FOWKES considère l'adhésion d'un liquide L sur un solide S comme la somme d'une composante dispersive, issue des forces de Van der Waals et d'une composante acido-basique (18, 19) :  $W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{AB}$ .

Pour illustrer ces considérations, nous présenterons l'adhérence de deux polymères, l'un acide la chlorure de polyvinyle (PVC), l'autre basique, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur deux surfaces le calcaire  $CaCO_3$  et la silice  $SiO_2$  acide (10).



Ce schéma montre clairement l'affinité des polymères acides pour des surfaces basiques et corrolairement des polymères basiques pour des surfaces acides.

### 2. L'adhérence électrique

Ce modèle s'appuie sur l'observation d'une émission d'électrons lors de la rupture d'assemblage métaux-polymères (21). DERYAGIN (22) et SKINNER (23) ont développé deux modèles similaires qui considèrent les assemblages métaux-polymères comme un condensateur où le polymère et le métal constituent les



armatures, le travail d'adhésion  $W$  est alors l'énergie nécessaire pour séparer les faces de ce condensateur :

$$W = \frac{2\pi\sigma^2h}{\epsilon}$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique

$h$  la distance séparant les charges

et  $\sigma$  la densité de charge.

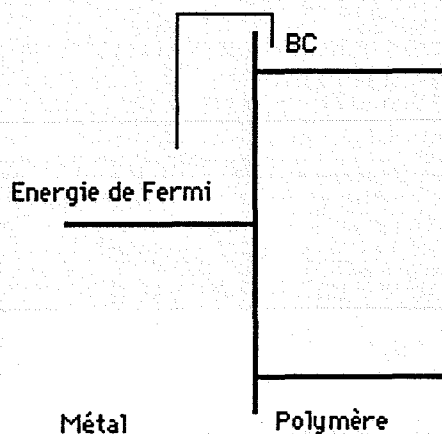
D'autres auteurs (24) ont calculé l'énergie d'adhésion à l'aide de ce modèle pour le polychlorure de vinyle (PVC) sur le laiton. On pourra trouver ci-dessous le compte rendu de ces résultats et remarquer l'écart considérable entre les valeurs calculées et expérimentales.

Compte-rendu

Vitesse de séparation des assemblages	Energie des électrons émis	$W_{\text{calculé}}$	$W_{\text{expérimental}}$
1 cm/s	$2,45 \cdot 10^3$ eV	$1,04 \cdot 10^4$ J/m <sup>2</sup>	$2,45 \cdot 10^4$ J/m <sup>2</sup>

Cette théorie pose le problème de la répartition des charges; en effet qui du polymère ou du métal possède une charge positive ou négative ?

WEAVER propose le diagramme d'énergie suivant (25) :



Dans ce cas de figure, c'est un transfert d'électrons du polymère vers le métal qui est avancé, par le biais des électrons de conduction du polymère. Toutefois, il faut bien remarquer que les électrons de conduction sont très rares dans les polymères classiques.

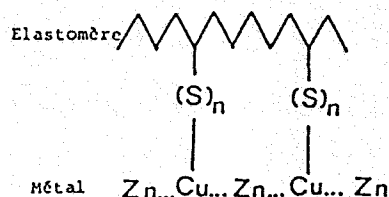
Une autre approche, peut-être plus réaliste, est la prise en compte de la quantité d'électrons disponibles notamment dans le polymère.

### 3 - La liaison chimique

Dans le domaine de l'adhérence, la littérature révèle de nombreux exemples où pour expliquer la force de cohésion on évoque la création d'un véritable lien chimique entre les adhérents. Nous en présenterons les aspects les plus classiques, ainsi que des notions plus récentes qui constituent les bases de notre développement.

#### a) Quelques exemples

\* Le plus connu concerne sans doute l'adhérence du caoutchouc sur le laiton (alliage cuivre-zinc). Dans le polyisoprène (le caoutchouc naturel), la réticulation est assurée par le soufre. Il a été montré que l'adhésion est due à l'existence de liaisons entre le cuivre et l'élastomère, par l'intermédiaire de ponts polysulfures (26).



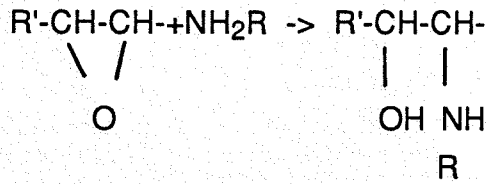
Le soufre introduit comme agent de réticulation produit ici une réaction secondaire avec le cuivre.

\* D'autres composés sont aussi utilisés comme promoteur d'adhésion. C'est le cas des silanes qui réagissent à la fois avec les polymères et avec les métaux par le biais de ponts oxygènes.

Il faut toutefois noter que la liaison métal-silane est très controversée (27).

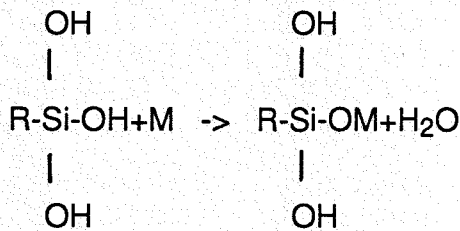
- la liaison silane-polymère

Un silane comprenant une amine primaire sera en mesure de réagir avec une résine présentant une fonction époxyde selon :



- la liaison silane-métal

L'hydrolyse d'un silane permet la réaction avec le métal grâce à l'oxygène:



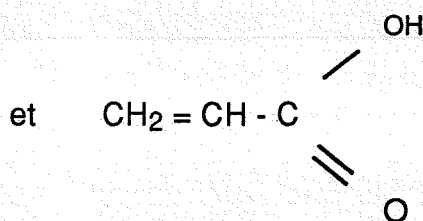
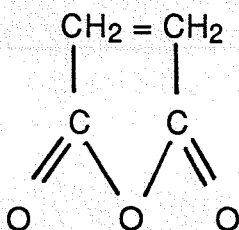
On trouvera ci-dessous quelques organosilanes couramment employés en tant que promoteur d'adhésion (28) :

Vinyltriéthoxysilane  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Méthacryloxypropyl-triméthoxysilane  $\text{CH}_2=\text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O}(\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$\gamma$  Mercaptoxypropyl-triméthoxysilane  $\text{HS-C}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$

Dans le cas de l'éthylène vinyle acétate (EVA) que nous avons plus particulièrement étudié, ce sont l'anhydride maléïque et l'acide acrylique qui jouent le rôle d'agent d'adhésion :



Il est cependant difficile de définir exactement le rôle des agents de couplage et leurs utilisations relèvent souvent de l'empirisme.

#### b) Les notions d'interphases

Plutôt que de considérer l'adhésion comme la résultante de la somme des propriétés des métaux et polymères, BIKERMANN postule la formation de zones intermédiaires existant graduellement entre le métal et le polymère (29). Selon cet auteur, la rupture purement adhésive des assemblages à l'interface métal-polymère est très improbable et se produit plutôt dans une zone interfaciale de cohésion différente. Parmi les hypothèses retenues à propos de la nature de ces interphases, on trouvera l'existence d'air entre les matériaux, ou de substances étrangères (additifs et polluants), mais surtout la présence des produits de réactions entre les adhésifs. C'est par ailleurs cette dernière notion qui sera le support de notre travail.

Ce modèle d'interphase prend sans doute son origine dans l'influence réciproque des polymères et des métaux. Dans l'exemple des revêtements peintures sur l'acier, une influence de la cristallinité du zinc sur le revêtement a pu être observée. Un phénomène analogue a été montré par SCHONHORN (30). Cet auteur a déterminé l'existence d'une structure transcristalline, dans le polymère et induite par le métal, ceci pour des assemblages métaux-thermoplastiques.

Le modèle de la diffusion fait aussi appel à la création de couches de transition entre le substrat et le polymère. VOYUTSKII (31) propose une interpénétration des molécules, ce qui annihile toute transition nette entre les adhésifs. A priori, ce modèle concerne surtout la diffusion des molécules du polymère car les faibles densités de leurs réseaux paraissent plus adaptées. Dans le cas des métaux plus denses, des températures élevées sont nécessaires à la mobilité des atomes. Toutefois nous verrons comment la notion d'interphases peut pallier cette considération en adoptant des structures mixtes métal-oxygène-polymères complexes.

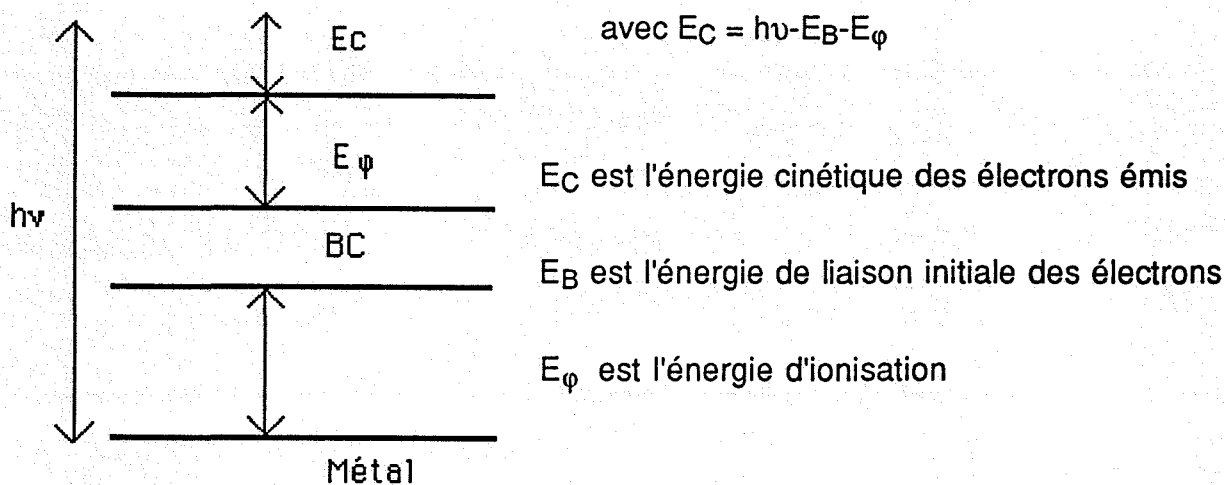
De tels complexes ont d'ailleurs déjà été supposés par de nombreux auteurs sans être précisément définis (32).

BURKSTRAND a ainsi étudié des polymères métallisés lors d'un dépôt sous vide, par photo émission d'électrons (généralement X Ray Photoelectron

Spectroscopy : XPS) (33). Parmi les études effectuées, nous citerons le cas du nickel et du chrome déposés sur l'alcool de polyvinyle (PAV) et le polystyrène (PS).

Rappelons brièvement le principe de la technique X.P.S. Des photons très énergétiques (KeV) entrent en collision avec les électrons de coeur des atomes, ce qui provoque leurs extractions. Les électrons ainsi émis sont recueillis par un spectromètre où l'énergie cinétique mesurée est directement corrélée à leurs énergies de liaisons initiales (34, 35).

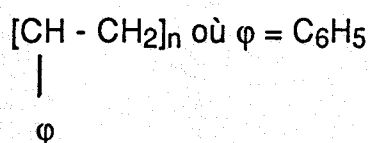
Principe de la photo-émission électronique (35) :



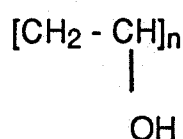
Pour le nickel et le chrome, c'est le niveau énergétique  $2p_{3/2}$  (où  $2p$  représente le niveau d'énergie et  $\frac{3}{2}$  l'état de spin excité pour l'électron), qui a été étudié. Sur les figures 4 et 5, on observera une augmentation de l'énergie de liaison pour les électrons de coeur quand la couche métallique diminue de 1 à 0,01 monocouche. Ceci traduit une interaction des électrons périphériques avec les polymères. On remarque que cet effet est observable pour des épaisseurs très faibles, inférieures à une monocouche. D'autre part l'augmentation énergétique est nettement plus

importante dans le cas du PVA. Ceci est attribué à la formation de liaison grâce à l'oxygène présent en forte concentration dans le PVA et absent dans le PS.

Le polystyrène PS

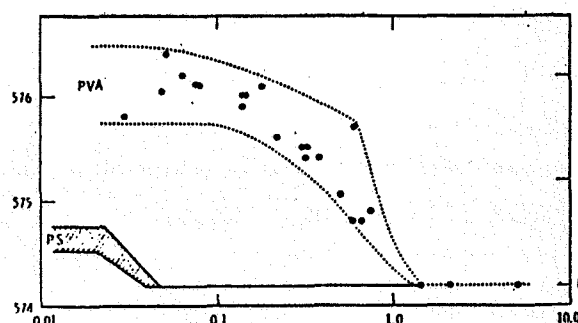
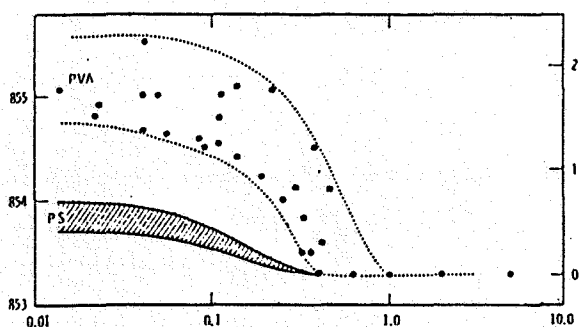


L'alcool de polyvinyle PVA



4 : cas du nickel sur PS et PVA

5 : cas du chrome sur PS et PVA

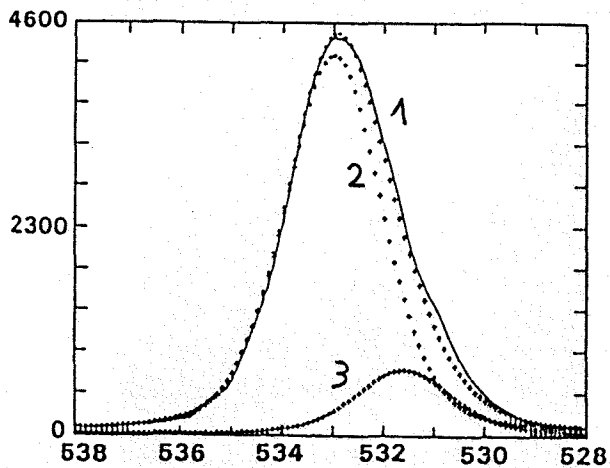


Nombre de monocouches

Figures 4 et 5 : Variation de l'énergie des électrons

$3p_2$  en fonction du nombre de monocouches (33)

La liaison métal-oxygène peut se concevoir en étudiant les variations énergétiques des électrons de coeur de l'atome d'oxygène. C'est ce que BURKSTRAND a montré en étudiant cette fois le niveau 1s de l'oxygène par X.P.S. Dans le cas du nickel sur le PVA figure 6, on observe deux pics, l'un intense attribué à l'oxygène dans le PVA et l'autre plus faible et d'énergie inférieure attribué à l'oxygène engagé dans une liaison avec le métal.



- la courbe 1 représente la somme des contributions énergétiques des électrons 1s
- la courbe 2 est la contribution de l'oxygène sans interaction avec le métal
- la courbe 3 est la déconvolution de l'épaule de la courbe 1 et représente les électrons 1s engagés dans une liaison avec le nickel.

Alors que dans le cas du nickel, les électrons de coeur présentent une augmentation de l'énergie, du fait de l'engagement des électrons périphériques, les électrons 1s de l'oxygène montrent un affaiblissement énergétique (533 eV pour les électrons indépendants et 531,7 eV pour les électrons liés). Cette variation montre l'engagement de l'oxygène dans la liaison avec le métal, mais à l'instar de l'exemple précédent, les électrons de coeur 1s de l'oxygène semblent participer à cette liaison. Ils sont en tout cas influencés par les atomes métalliques voisins. Ceci s'explique par la différence de taille entre le cortège électronique important du nickel et celui plus faible de l'oxygène.

Les conclusions de BURKSTRAND suggèrent la formation de complexes métal-oxygène-polymère, de structure chélate avec un ou deux atomes métalliques. D'autres auteurs aboutissent aux mêmes conclusions (36). Toutefois, ces structures n'ont jamais été identifiées.

## Conclusion

L'abondance des théories précitées, concernant l'adhérence, montre la complexité du problème posé par la mise en contact de matériaux aussi différents que métaux et polymères.

Toutefois, quoique ces modèles possèdent chacun leurs spécificités, ils ne sont pas totalement indépendants. Il semble en effet que chaque modèle apporte sa contribution à l'empirisme du collage.

## Références bibliographiques

- 1 - F. NITSCHKE  
J . Adhes . Sci . Technol, 4, 1, 1990, p.41
- 2 - C.G. MUNGER  
Mater . Perform, juillet 1983, p.33
- 3 - J.M. MCBAIN, D.G. HOYKINS  
2nd Rep. Adh. Research Comittee HMSO, London, 1926
- 4 - A. CARRE  
5° Ecole d'Eté Méditerranéenne  
ED Physique, 361, 1983, p.321
- 5 - L.D. ZARDIAKAS  
Odontologia, 6, 1986, p.373
- 6 - G. BAUCHEZ et M. DIRAND  
Matér . Tech, Décembre 1988, p.9
- 7 - M. ZOR et C.A. HOGARTH  
Physic . Stat . Sol (a), 104, 1987, p.761
- 8 - A. ZEBRANSKAS  
J . Adhes . Sci . Technol, 4, 1, 1990, p.25
- 9 - M. JOUSSELIN  
I.R.S.I.D, RI 959, 1984, p.19
- 10 - J. NECHSTEIN et A.SCHILTZ  
Mater . Tech, Décembre 1988, p.13
- 11 - R.J. GOOD  
"Treatise on adhesion and adherives", vol. 1, R.L. Patrick, Ed. Marcel Dekker,  
New York, 1967, p.9
- 12 - D.E. PACKKAM  
J . Appl . Polym . Sci, 18, 1974, p.3249
- 13 - A.D. McLAREN  
J . Polym . Sci, 7, 1951, p.463
- 14 - T. YOUNG  
Trans. Roy. Soc. London, 95, 1805, 65
- 14 - K.L. MITTAL  
in "Adhesion Science and Technology", LH Lee Editor, vol. 9A, p.129,  
Plenum Press New York 1975



- 15 - L.H. SHARPE  
J. Adher, 4, 51, 1972
- 16 - A.N. GENT et J. SCHULTZ  
J. Adhes, 3, 1972, p.281
- 17 - A.N. GENT et J. SCHULTZ  
J. Chem. Phys., 70, 1973, p.708
- 18 - F.M. FOWKES  
"Hydrophilic Surfaces", Ed. F.M. FoWkes, Academic Press New York, 1969,  
p.151
- 19 - F.M. FOWKES  
J. Adhes. Sci. Technol, 1, 7, 1987
- 20 - F.M. FOWKES et M.A. MOSTAFA  
I.E.C. Prod. R et D, 17, 3, 1978
- 21 - B.V. DERYAGIN  
"Proc 2nd Int. Congr. Surface Acitivity III", Butterworth London, 1957, p.417
- 22 - B.V. DERYAGIN  
"Adhesion Fundamentals and Practice", McLaren and Son London, 1969,  
p.152
- 23 - S.M. SKINNER, R.L. SAVAGE  
J. Appl. Phys, 24, 1953, p.438
- 24 - K.L. MITTAL  
J. Vac. Sci. Technol, 13, 1976, p.19
- 25 - C. WEAVER  
"Adhesion Fundamentals and Practice", McLaren and Son London, 1969,  
p.46
- 26 - S. BUCHAN, W.D. RAE  
Trans. Inst. Bull. Ind., 20, 1946, 205
- 27 - P. WALKOR  
J. Coat. Technol, 52, 49, 1980, p.670
- 28 - E.P. PLUEDMANN  
J. Adhesion, 2, 1970, p.184
- 29 - J.J. BIKERMANN  
"The Science of adhesive joints", 2nd Ed. Acad. Press New York, 1968
- 30 - H. SCHONHORN et R.H. HANSEN  
J. Polym. Sci. B4, 1966, p.203
- 31 - S.S. VOYUTSKII

"Autoadhesion and Adhesion of high polymers", John Wiley and Son New York, 1963

- 32 - W.J. van OOIJ  
"Physical aspect of polymer surfaces", K.L. Mittal Ed. Plenum Press New York, 2, 1983, p.1035
- 33 - J.M. BURKSTRAND  
J. Appl. Phys., 52, 7, juin 1981, p.4795
- 34 - G. HALLINGER  
J. Microsc. Spectrosc. Electron, 1, 1976, p.335
- 35 - G.K. WERTHEIM  
in "Solid State Chemistry Techniques", ed. A.K. Cheetham and Peter Day, Clarendon Press Oxford, 1988, p.84
- 36 - TSUKADA  
J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, p.348.

## **CHAPITRE III**

### **MISE EN EVIDENCE DES REACTIVITES ENTRE METAUX, OXYDES ET POLYMERES**

#### **Introduction**

#### **I - Le pouvoir rédox**

- 1 - Généralités
- 2 - Mise en évidence de réactions d'oxydo-réduction
- 3 - Quantification du pouvoir rédox
- 4 - Etude de la dégradation thermique de EVA

#### **II - Activité catalytique des métaux : exemple du nickel**

- 1 - Etude bibliographique
- 2 - Etude expérimentale
- 3 - Discussion

#### **III - Réactivité métal-polymère et formation de complexes**

##### **A - Caractéristiques**

- 1 - Formation
- 2 - Etude aux rayons X
- 3 - Etude infra-rouge
- 4 - Morphologie des cristaux d'acétates métalliques

##### **B - Stabilités**

- 1 - L'acétate de fer
- 2 - Les acétates de cobalt et nickel isostructuraux
- 3 - Les acétates de cuivre et de zinc
- 4 - Les acétates de chrome et manganèse

#### **IV - Influence des faibles tensions de vapeurs sur les équilibres métal-oxyde-polymère**

- 1 - Rappels thermodynamiques
- 2 - Les équilibres métal-oxyde
- 3 - Les réactions chimiques sans contact
- 4 - Détermination des vapeurs réactives de EVA
- 5 - Tension de vapeur des acétates métalliques

#### **Conclusion**

## INTRODUCTION

L'acier moderne est un matériau en constante évolution et le fer, qui en demeure le constituant majeur, est aujourd'hui accompagné d'un nombre considérable d'éléments, en quantités variables (du % au ppm). Dans le contexte des interactions chimiques acier-polymère, nous avons choisi d'étudier les réactivités entre un polymère (EVA) et les métaux de transition pour la série qui s'étend du chrome au zinc. Ces éléments jouent en effet un rôle essentiel comme agents protecteurs de l'acier vis-à-vis de la corrosion. Ainsi le chrome et le nickel alliés au fer constituent l'atout majeur des aciers inox. On pourra également citer le zinc, dont l'utilisation en tant que revêtement de l'acier (électrozingué ou galvanisé), connaît actuellement un regain significatif en vertu de son pouvoir sacrificiel par rapport au fer.

Les réactivités métal-polymère que nous observerons suggèrent différents mécanismes; nous retiendrons le pouvoir oxydo-réducteur des polymères, l'activité catalytique des métaux et surtout la formation de complexes métaux-groupements organiques.

## I - LE POUVOIR REDOX

### 1 - Généralités

L'oxydo-réduction est un processus chimique qui peut se définir, au sens large, comme un échange d'électrons entre des particules (atomes, molécules ou ions) d'électronégativités différentes. Les particules électronégatives ont tendance à acquérir des électrons pour compléter leurs nuages électroniques ; c'est le cas des halogènes (F, Cl, Br, I) qui, pour obtenir la configuration stable des gaz rares, captent facilement un électron.

Dans le cas des métaux alcalins (Li, Na, K, Cs), l'effet est inversé, et ces éléments perdent, moyennant un apport d'énergie limité, leur électron de valence. Une approche équivalente, peut-être plus répandue, consiste à observer l'échange d'oxygène. L'oxydation des métaux est un phénomène connu depuis longtemps qui est rencontré inévitablement au cours de leurs élaborations. Les métaux sont en effet très réducteurs et leurs oxydations, par l'air ambiant oxydant, sont souvent spontanées ( $\Delta H_f \text{Al}_2\text{O}_3 = -400 \text{ kcal}$  ;  $\Delta H_f \text{Cr}_2\text{O}_3 = -274$ ,  $\Delta H_f \text{Fe}_2\text{O}_3 = -200$ ). (1)

Des considérations thermodynamiques et cinétiques permettent de classer les propriétés rédox des matériaux. L'originalité de notre démarche réside dans la nature des couples rédox, à savoir : métaux et oxydes métalliques en équilibre avec les polymères qui n'ont jamais, à notre connaissance, été envisagés sous cet aspect lors des études de leurs relations avec les métaux.

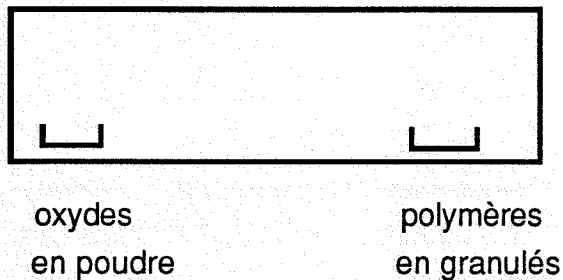
### 2 - Mise en évidence des réactions d'oxydo-réduction

La structure composite des sandwiches acier-polymère-acier, fournis par SOLLAC, nous a naturellement amené à envisager des réactions mettant en cause le fer, le zinc, leurs oxydes et les polymères. L'acier est en effet principalement constitué de fer (dans notre cas), il peut être protégé par une couche de zinc, que ce soit par électrozinguage ou galvanisation. En outre, dès son élaboration, l'acier est recouvert

d'oxydes ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (2). Quoique ces oxydes soient en grande partie éliminés lors du processus de décapage de la calamine (3), il a été montré que de l'oxygène subsistait en surface en faible proportion. C'est pourquoi nous étudierons aussi les réactivités entre la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et les polymères.

#### a) Les oxydes

Le polypropylène (PP) et l'éthylène acétate de vinyle (EVA) ont été mis en présence des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en ampoules scellées sous vide et à l'air, à des températures s'échelonnant entre 150 et 300°C selon le schéma suivant :



Les premières constatations, lors d'expériences à 150°C pendant 1 heure, ont permis de relever un jaunissement et une bullosité des polymères. Toutefois, les études aux rayons X ne permettaient pas d'observer de modifications des oxydes. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'opérer à 250 et 300°C afin d'accélérer les vitesses de réaction. Quoique ces températures paraissent élevées pour les polyméristes, nous montrerons ultérieurement qu'elles correspondent au seuil d'un maximum de dégradation qui débute dès l'ambiante.

- La mise en présence des polymères PP, EVA et de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à 300°C pendant 24 h, montre nettement la formation de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , fait vérifié aux rayons X ; c'est donc le caractère réducteur des polymères qui est observé dans ce cas. Notons que le transport d'oxygène se fait de l'oxyde vers le polymère sans contact. A l'équilibre, en considérant les diagrammes d'Ellingham (4) (détaillé dans la partie IV de ce chapitre), on peut déterminer la pression d'oxygène du système :  $p_{\text{O}_2} : 10^{-34}$  atm imposée par le couple  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

- La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'est pas modifiée par le chauffage du système  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PP ou EVA à  $300^\circ\text{C}$ . Cette constatation nous montre la limite de ce pouvoir réducteur, car le fer métal n'est pas observé. Il faut noter que  $\text{FeO}$  ne peut pas se former à une température inférieure à  $575^\circ\text{C}$ .

#### b) Les métaux

Lors du chauffage simultané du fer ou du zinc en présence de PP ou EVA à  $300^\circ\text{C}$  selon le schéma précédent, c'est le pouvoir oxydant des polymères qui se manifeste. On pourra comparer sur la page suivante (photos 1 et 2) l'aspect d'un acier brut à celui d'un acier mis en présence de EVA à  $300^\circ\text{C}$  sous vide ; sur la photo 2, on observe des cristaux qui recouvrent la surface de l'acier ; leurs analyses révèlent la présence de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'EVA en tant qu'oxydant produit la transformation du fer en magnétite. Ce caractère corrosif est aussi visible sur la photo 3 d'une tôle électrozinguée mise en présence d'EVA. On y observe des zones claires d'oxyde  $\text{ZnO}$  et des zones sombres de magnétite. Le revêtement zingué est donc oxydé, de même que l'acier sous-jacent.

#### c) Etude de mélanges oxydes-EVA

Les études précédentes nous ont permis de détecter un pouvoir réducteur et un pouvoir oxydant de EVA et PP, respectivement vis-à-vis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et des métaux Fe et Zn. Le transfert d'oxygène s'effectuait alors sans contact entre les matériaux. Nous allons montrer ici que ces échanges d'oxygène peuvent aussi s'effectuer au sein même du polymère par le biais de mélanges oxydes-polymères. L'idée consiste à dissoudre l'éthylène vinyle acétate (EVA) dans un solvant approprié et de mélanger à cette solution de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A cet effet, le trichloroéthylène, qui nous est apparu comme un bon solvant de EVA, a été utilisé. Le mélange ainsi obtenu est placé à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 h afin d'évaporer le solvant qui possède un point d'ébullition de  $86^\circ\text{C}$ . Nous obtenons ainsi une masse de EVA qui contient une dispersion de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5-7).

Pour pouvoir observer la réduction de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par le polymère EVA, nous avons choisi la spectroscopie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  qui permet de déterminer le degré d'oxydation du fer dans un sel et de caractériser les oxydes de fer.



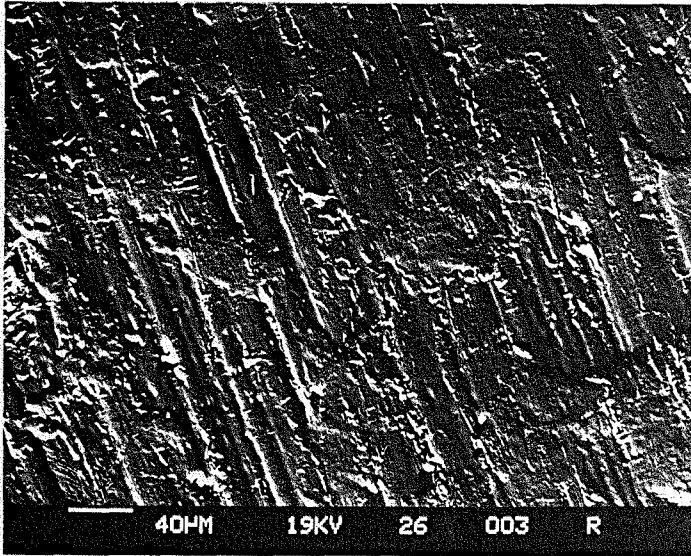


Photo 1  
Acier brut au MEB  
on y distingue les  
traces de laminage

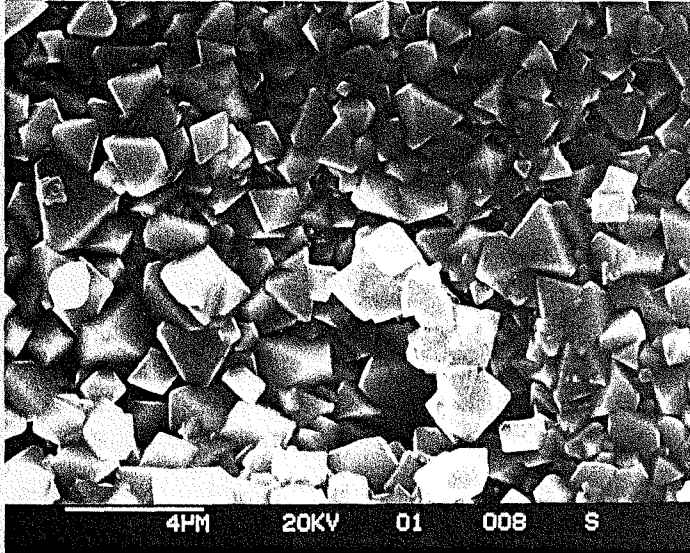


Photo 2  
Acier+EVA 300°C 24h  
Les cristaux de  
magnétite  $Fe_3O_4$   
recouvrent l'acier

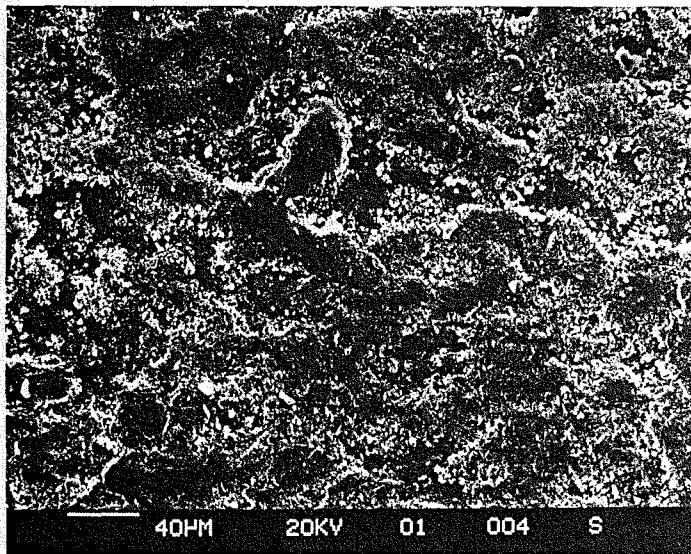
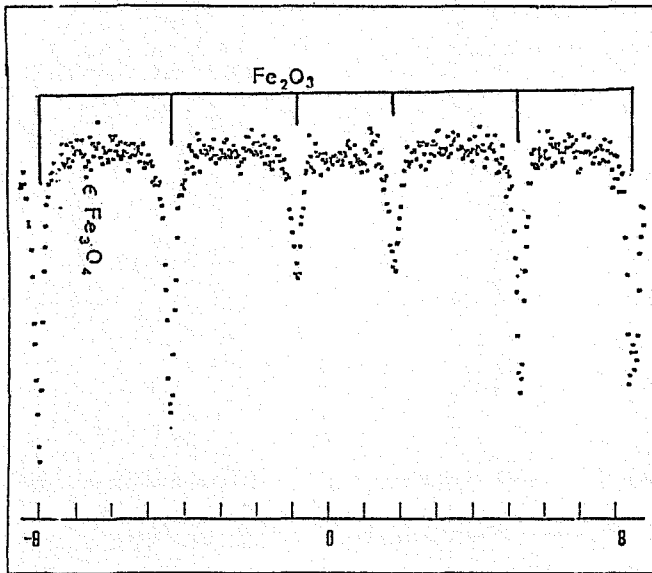


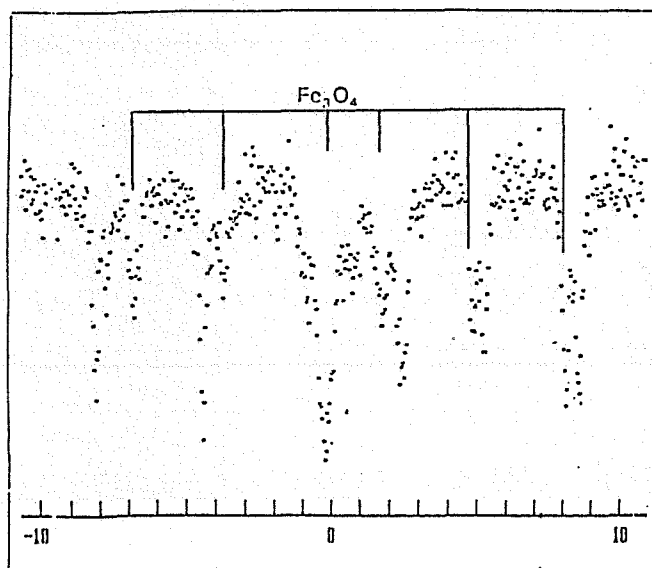
Photo 3  
Acier électrozingué +  
EVA 300°C  
La surface est  
corrodée, les zones  
claires correspondent  
à l'oxyde  $ZnO$ , les  
zones foncées à  
l'acier oxydé.

Dès l'étuvage à 120°C, le mélange EVA-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudié en spectroscopie Mössbauer, montre en plus des pics classiques de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le début d'une réduction en magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (figure 1). Une coupe réalisée sur un mélange EVA-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant postérieurement subi un traitement thermique de 4 jours à 300°C sous vide montre nettement la formation de l'oxyde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (figure 2).



mélange EVA-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après un étuvage à 120°C de 24h. Début de réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, observé par spectroscopie Mössbauer du fer 57.

Figure 1



mélange EVA-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après un étuvage à 120°C et un traitement thermique de 4 jours à 300°C sous vide. On y distingue nettement la formation de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figure 2

Ces diverses expériences nous ont permis de mettre en évidence un pouvoir oxydo-réducteur pour les polymères, notamment pour l'éthylène vinyle acétate (EVA), principal sujet de notre étude. Nous allons à présent évaluer, d'une façon quantitative, ce pouvoir rédox.

### 3 - Quantification du pouvoir rédox de EVA

L'éthylène vinyle acétate nous a été fourni sous deux formes, l'une brute, l'autre commerciale contenant des agents d'adhérence (l'anhydride maléïque et l'acide acrylique). Nous comparerons ici le pouvoir rédox de ces polymères en observant leurs réactions sur l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour le pouvoir réducteur et sur le fer Fe pour le pouvoir oxydant.

Des ampoules scellées sous vide ont alors été réalisées pour les systèmes suivants :

Fe-EVA

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -EVA

Fe-EVA commercial

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -EVA commercial

la masse de polymère étant 40 fois celle du métal ou de l'oxyde.

Un traitement thermique de 4 jours à  $300^\circ\text{C}$  conduit, comme nous l'avons déjà montré, à la formation de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à partir de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et à la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à partir de Fe.

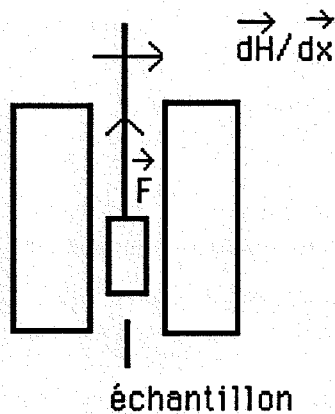
Pour apprécier la réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et l'oxydation de Fe en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nous avons fait appel à des mesures d'aimantation. En effet ces produits de réactions peuvent se différencier par leurs propriétés magnétiques ; à l'ambiante, le fer est ferromagnétique, l'hématite est antiferromagnétique et la magnétite est ferrimagnétique. Nous avons utilisé la balance magnétique de Faraday pour mesurer les aimantations des produits de réaction. Nous en détaillerons le principe et on pourra trouver en annexe de ce chapitre un schéma de l'installation.

### Principe de la mesure d'aimantation à saturation

L'échantillon de masse  $m$  est placé dans un gradient de champ magnétique  $\frac{d\vec{H}}{dx}$  ;  
il subit alors la force  $\vec{F}$ ,

$$\vec{F} = m \chi H \frac{d\vec{H}}{dx}$$

$\chi$  étant la susceptibilité magnétique.



Cette force  $\vec{F}$  est proportionnelle à l'aimantation  $\sigma$  de l'échantillon ; l'évolution de l'aimantation  $\sigma$  en fonction du champ magnétique  $\vec{H}$  conduit à une courbe dont la tangente aux champs forts permet la détermination de l'aimantation à saturation  $\sigma_s$  proportionnelle à l'oxydation du fer ou à la réduction de l'hématite.

#### - Pouvoir réducteur de EVA et EVA commercial par rapport à $Fe_2O_3$

Sur les courbes des figures 3 et 4, on observe une aimantation  $\sigma_s$  qui provient seulement de  $Fe_3O_4$  car celle de  $Fe_2O_3$  antiferromagnétique est négligeable. Le rapport des aimantations observées à celles de la magnétite pure (96 uem/g) nous permet alors de calculer les pourcentages de réduction de  $Fe_2O_3$ , 4,91 % pour EVA commercial et 7,57 % pour EVA ; EVA apparaît donc plus réducteur que EVA commercial à 300°C.

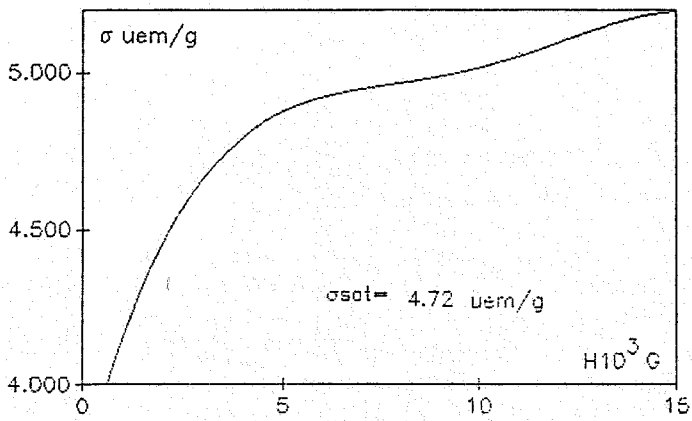


Figure 3 : Evolution de l'aimantation  $\sigma$  en fonction du champ H pour le produit de: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EVAcommercial (4 jours à 300°C, sous vide)

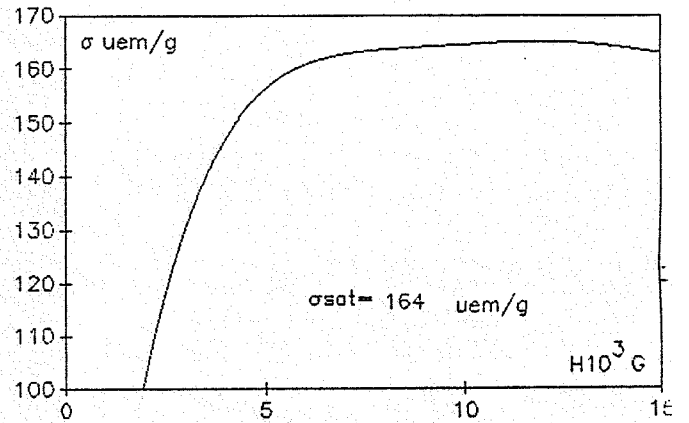


Figure 5 :  $\sigma = f(H)$  pour le produit de : Fe-EVAcommercial (mêmes conditions)

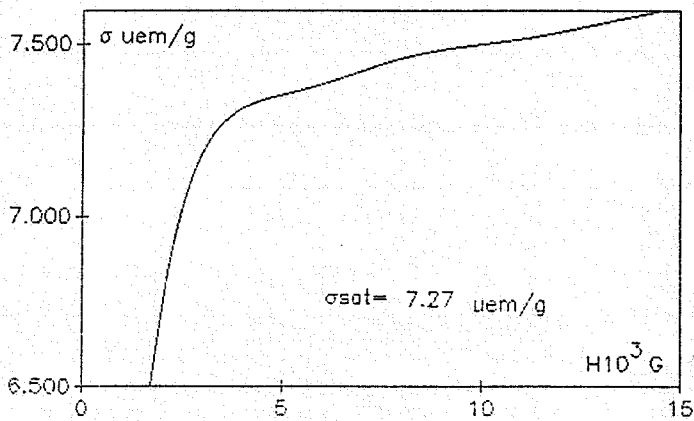


Figure 4 :  $\sigma = f(H)$  pour le produit de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EVA(mêmes conditions)

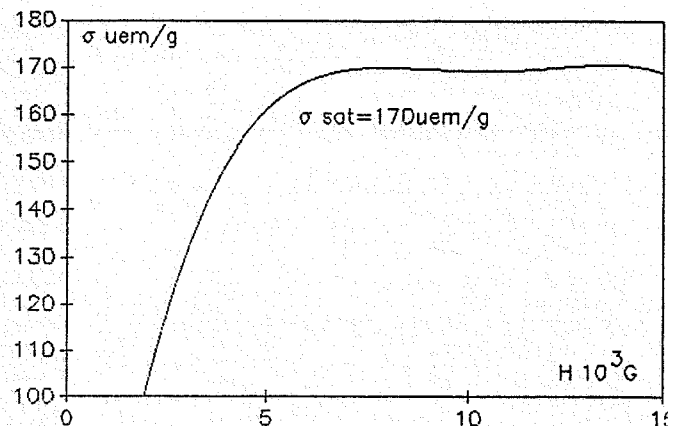


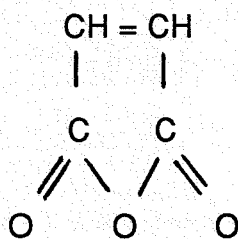
Figure 6 :  $\sigma = f(H)$  pour le produit Fe-EVA(mêmes conditions)

- Pouvoir oxydant de EVA et EVA commercial par rapport à Fe

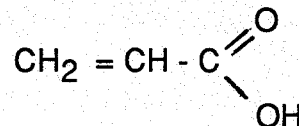
Des calculs analogues effectués sur les courbes 5 et 6 qui prennent en compte l'aimantation du fer  $\sigma_s = 200 \text{ uem/g}$  nous ont permis de déterminer un pouvoir oxydant de 28,84 % pour EVA et 34,61 % pour EVA commercial. EVA commercial est donc plus oxydant que EVA par rapport au fer. Remarquons ici que le produit de réaction est constitué du mélange Fe non oxydé -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

- Ces expériences montrent que EVA est plus réducteur que EVA commercial et que EVA commercial est plus oxydant que EVA. Ces deux constatations sont logiques car l'une est la corollaire de l'autre en terme d'oxydo-réduction. L'ajout des agents d'adhérence (anhydride maléïque et acide acrylique) semble donc renforcer le caractère oxydant de l'éthylène vinyle acétate. On comprend mieux pourquoi ces agents sont aussi appelés oxydes d'adhérence.

l'anhydride maléïque



l'acide acrylique

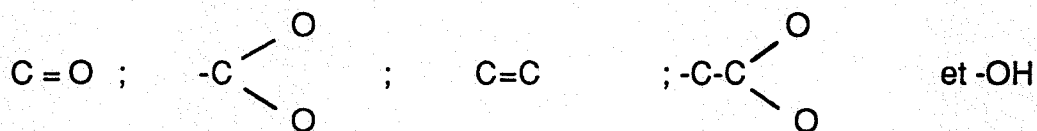


Ces réactions d'oxydo-réduction proviennent des échanges gazeux s'effectuant entre les métaux et oxydes et le polymère EVA. Ils sont initiés par la dégradation thermique que subit le polymère, par ailleurs accentuée par l'ajout des oxydes d'adhérence, nous allons maintenant en préciser quelques aspects.

#### 4 - Etude de la dégradation thermique de l'éthylène vinyle acétate

L'existence de réactions d'oxydo-réduction sans contact entre le fer, ses oxydes et l'éthylène vinyle acétate implique que ce polymère possède une tension de vapeur accentuée par son chauffage. Toutefois, la complexité chimique des polymères en général, et celle de EVA en particulier, rend difficile les déterminations de ces vapeurs.

Le spectre infra-rouge de EVA par réflexion permet néanmoins la distinction des fonctions caractéristiques de ce polymère (figure 7) :



On peut penser que des combinaisons de tels groupements interviennent dans les produits de dégradation. Une analyse plus fine par spectroscopie de masse confirmera cette hypothèse (partie IV de ce chapitre).

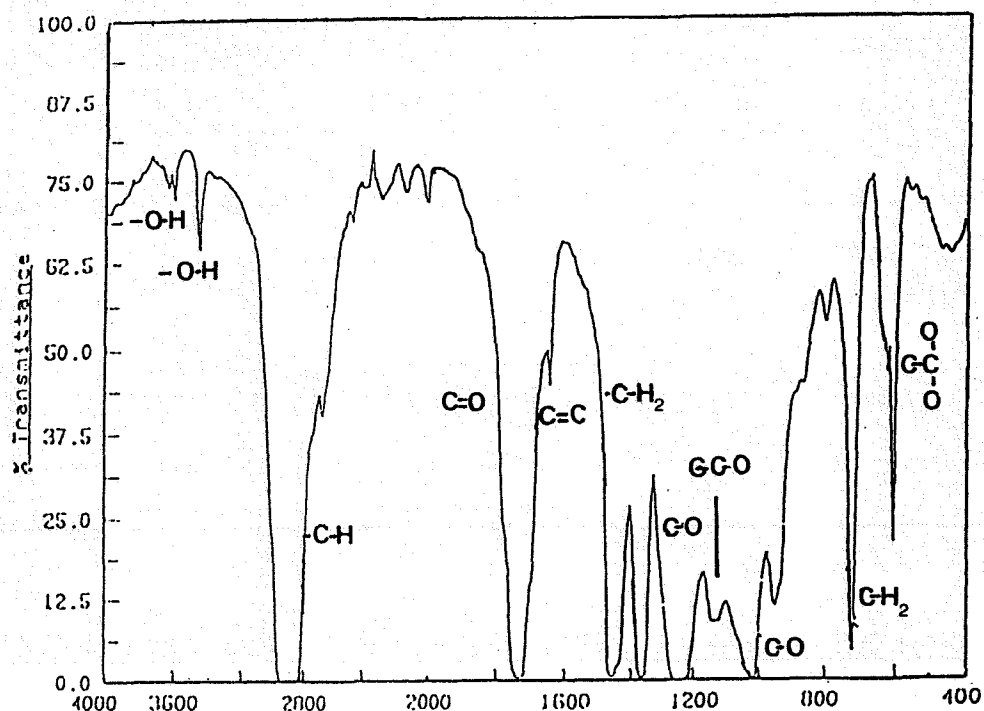


Figure 7 : Spectroscopie infra-rouge de EVA par réflexion et analyse par transformée de Fourier (8)

Dans une première approche de ces phénomènes de dégradation, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques de EVA, figures 8 et 9 respectivement sous air et sous oxygène. Ces mesures montrent une perte de masse sensible qui débute autour de 200°C. Cependant, une détermination de faibles quantités de vapeurs se heurte à la sensibilité de cette technique (0,1 mg de perte massique). Les deux zones principalement détectées, par l'observation d'une rupture de pente, suggèrent les départs successifs de deux familles de produits. Il faut remarquer que la thermogravimétrie sous oxygène conduit à une perte de masse plus rapide (après 50h à 250°C,  $\frac{\Delta m}{m} = 10\%$  sous air et 40% sous oxygène).

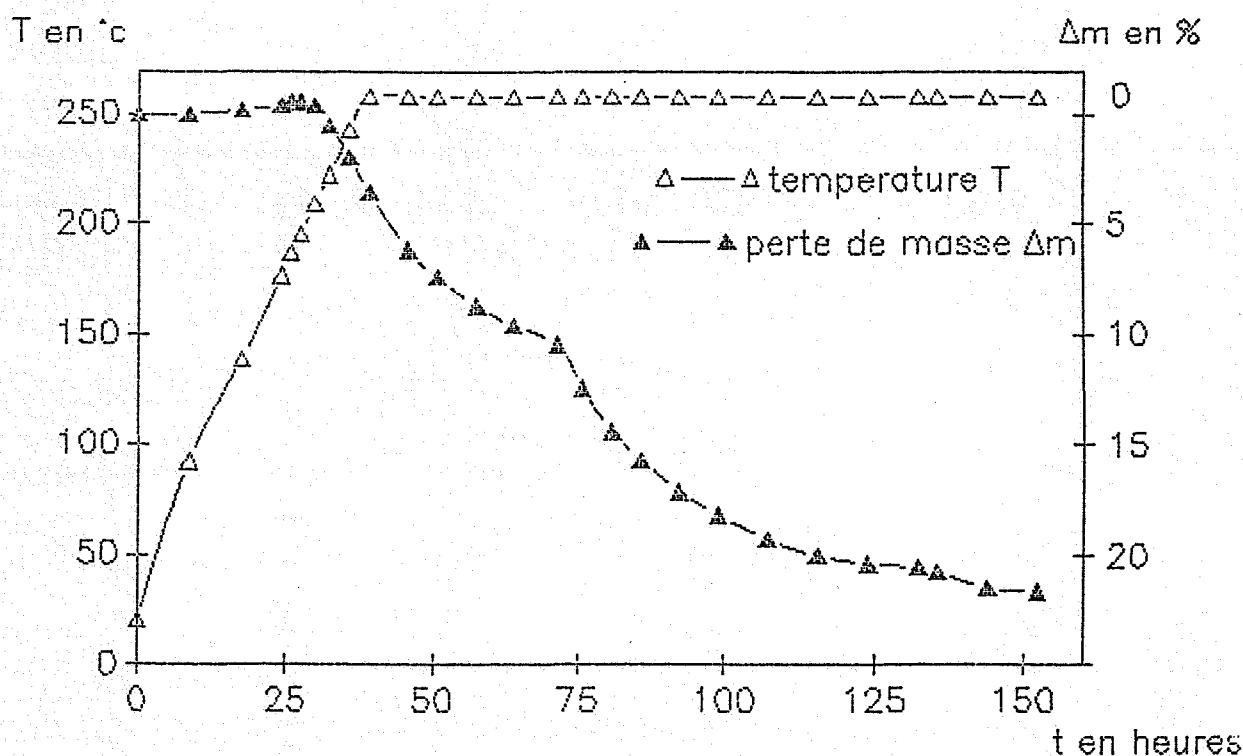


Figure 8 : Analyse thermogravimétrique de EVA sous air  
 masse initiale : 88,9 mg



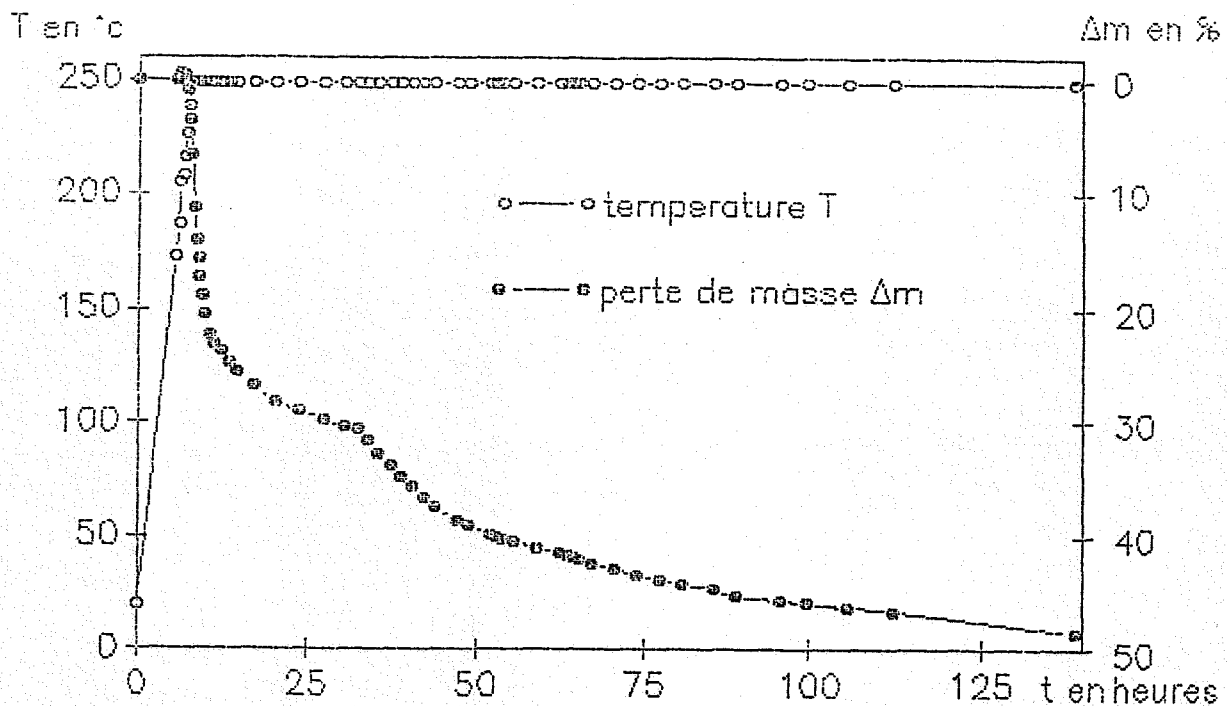


Figure 9 : Analyse thermogravimétrique de EVA sous oxygène  
 masse initiale : 97,6 mg

Cette altérabilité des polymères provoqué par l'oxygène a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études. Il a été montré que l'existence de double liaison éthylénique, associée à des groupements donneurs d'électrons était un élément favorable à l'oxydabilité des polymères (9). On remarquera que l'éthylène vinyle acétate répond à ce critère.

La calorimétrie différentielle est aussi un bon moyen d'étude des polymères. La figure 10 présente l'évolution du polymère EVA étudié en DSC (Differential Scanning Calorimetry). On peut y relever une fusion complexe, preuve de l'état copolymère de EVA (polyéthylène-acétate de vinyle), les trois maxima détectés à 35°, 54° et 90°C peuvent être apparentés à la fraction polyéthylène du polymère, mais c'est surtout le pic n°4 qui a retenu notre attention ; en effet, ce pic correspond notamment au départ d'acide acétique, qui débute vers 100°C et évolue progressivement pour connaître son apogée à 340°C. Nous montrerons à l'aide de la spectrométrie de masse comment divers composés, dont l'acide acétique, ont pu être identifiés et leur importance sur les réactivités vis-à-vis des métaux et oxydes métalliques.

Pour compléter le commentaire de cette étude calorimétrique, nous attribuerons le pic n°5 (plutôt un triplet) à la pyrolyse du polymère EVA.

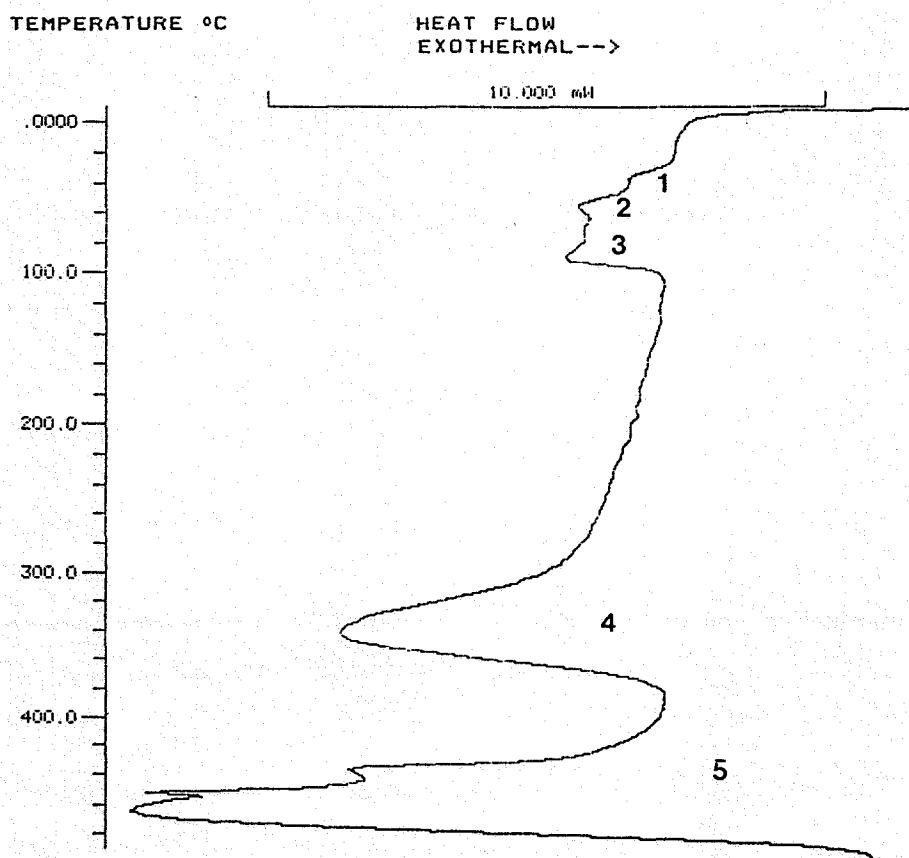


Figure 10 : Etude en calorimétrie différentielle de EVA sous argon.  
 masse : 21,1 mg  
 vitesse : 5°/mn

Le traitement thermique des polymères provoque non seulement des modifications chimiques mais aussi des changements structuraux. L'étude aux rayons X de EVA, réalisée à l'aide d'un goniomètre muni d'une source de cobalt (figure 11), présente le caractère initial semi-cristallin de ce polymère, et par voie de conséquence son caractère semi-amorphe ; on observe en effet un pic large et peu intense. Un recuit de ce polymère à 120°C sous vide induit une diminution du caractère amorphe au profit d'une croissance de la cristallinité de la phase polyéthylène. On pourra en effet observer une bonne corrélation du diffractogramme (figure 12) avec celui obtenu avec un polyéthylène basse densité (PEBD) recuit dans les mêmes conditions (figure 13). Ces résultats sont en accord avec ceux donnés dans la littérature (10,11).

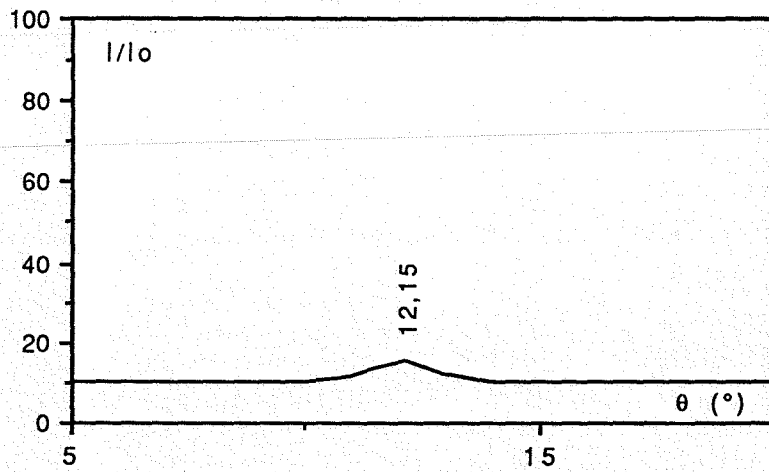


Figure 11 : Diffractogramme de EVA initial

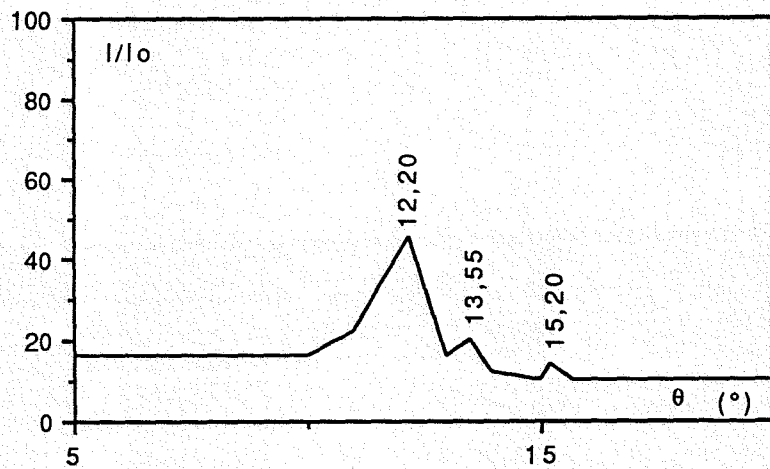


Figure 12 : Diffractogramme de EVA après 24h à 120°C sous vide

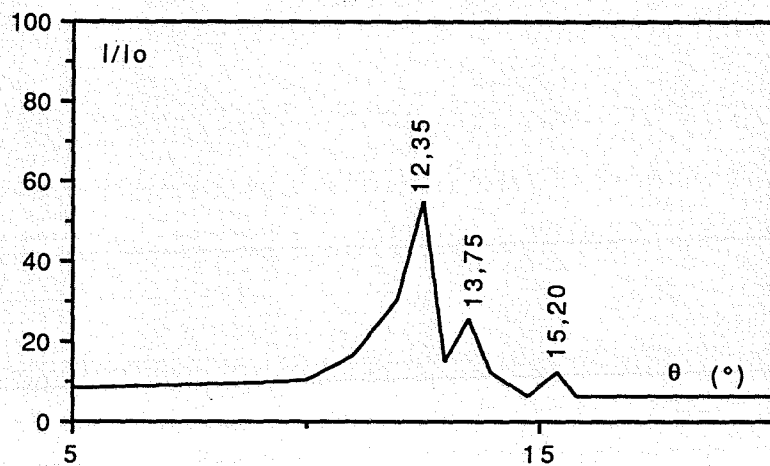


Figure 13 : Diffractogramme d'un PEBD après 24h à 120°C sous vide.

## II - ACTIVITE CATALYTIQUE DES METAUX : EXEMPLE DU NICKEL

Nous avons constaté précédemment une modification structurale d'un polymère lors de son chauffage. En outre, lors de l'étude de l'adhérence des peintures sur des aciers zingués (Chapitre I), des auteurs ont montré l'influence de la structure cristalline du zinc sur le revêtement organique. L'association polymère-métal peut donc être dépendante de la modification structurale du métal en plus des réactions d'oxydo-réduction déjà évoquées.

Dans le cas de l'éthylène vinyle acétate en présence de nickel, nous avons observé un changement structural du métal. Cette particularité est sans doute à relier aux propriétés catalytiques du nickel dont nous allons présenter quelques aspects dans une étude bibliographique succincte, avant d'engager une discussion qui prend en compte nos observations expérimentales.

### 1. Etude bibliographique à propos du nickel

#### a) Ses variétés allotropiques

La forme courante du nickel  $\alpha$  est cubique à faces centrées. Son paramètre de maille est  $a = 3,517 \text{ \AA}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Ce nickel usuel est ferromagnétique et présente une transformation ferro-para vers  $360^\circ\text{C}$  sans changement de structure.

Une forme métastable ( $\beta$ ) mise en évidence dès 1927 par BREDIG et ALLOLIO (12) a été obtenue par pulvérisation cathodique du nickel dans un courant d'hydrogène. Sa structure, de type hexagonale compacte, présente un rapport  $\frac{c}{a} = 1,632$  avec les paramètres de maille  $a = 2,684 \text{ \AA}$  et  $c = 4,382 \text{ \AA}$ . D'autres auteurs font également état de cette phase hexagonale, toutefois les paramètres de maille sont très variables au même titre que les raisons proposées pour expliquer l'origine de cette structure :

- WEIK (13) considère que c'est l'oxygène qui est responsable de la variété allotropique  $\beta$  du nickel. Il pense en effet que cet élément perturbe les orbitales 3d du métal, et provoque un changement structural. Les paramètres de maille qu'il a

déterminés sur des dépôts, obtenus par évaporation du métal, sont  $a = 2,622 \text{ \AA}$  et  $c = 4,321 \text{ \AA}$  avec  $\frac{c}{a} = 1,648$ .

- BONNELLE (14) a aussi signalé la formation d'une phase hexagonale, au cours du chauffage sous vide partiel ( $10^{-5} \text{ mm Hg}$ ) de couches minces de nickel obtenues par évaporation. Les paramètres de cette phase, déterminés par diffraction électronique, sont  $a = 2,62 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,31 \text{ \AA}$  et  $\frac{c}{a} = 1,64$ . Pour expliquer ses observations, l'auteur fait appel à l'insertion du carbone dans le réseau CFC du nickel. Il rappelle en effet que l'atmosphère résiduelle d'un évaporateur classique est principalement constituée d'hydrocarbures, on peut donc s'attendre selon lui à ce que des atomes de carbone se condensent dans le réseau cristallin du métal.

- L'étude de DOREMIEUX (15) se distingue des précédentes, car c'est cette fois la décomposition d'un acétate de nickel qui a permis la détermination d'une phase hexagonale avec les paramètres de maille  $a = 2,492 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,087 \text{ \AA}$  et  $\frac{c}{a} = 1,64$ . C'est aussi l'insertion du carbone qui, selon cet auteur, conduit à la formation du nickel  $\beta$ .

- Nous citerons enfin les travaux d'ANGELY (16), relatifs à des dépôts de nickel toujours obtenus par évaporation, qui concluent à une transformation structurale résultant des défauts d'empilement dans le réseau CFC initial. Il faut cependant préciser que les substrats utilisés pour déposer le nickel sont, soit du carbone vitreux, soit une résine époxy et que leur influence n'a pas été étudiée. La structure hexagonale obtenue possède les paramètres  $a = 2,48 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,01 \text{ \AA}$  avec  $\frac{c}{a} = 1,61$ .

Ces exemples présentent la pluralité de ces phases hexagonales comme en témoignent les variations de paramètres de maille. On note de plus, que l'environnement gazeux du nickel joue un rôle important dans la formation de ces phases, c'est pourquoi il est opportun de recenser les principales interactions gaz-nickel.

### b) Le nickel ( $\alpha$ ) et l'hydrogène

C'est au moyen de ce gaz que BREDIG a pu mettre en évidence la variété allotropique  $\beta$  du nickel. Il faut noter que l'hydrogène s'adsorbe très facilement sur ce métal et que certains composés comme le monoxyde de carbone, ont une influence remarquable sur cette propriété. Ainsi WHITE et BENTON (17) ont montré que CO, même à l'état de trace, augmente sensiblement la teneur en hydrogène fixé sur le métal (figure 14). L'hydrogène diffuse aussi dans le nickel, car sa petite taille lui permet de s'introduire dans les lacunes octaédriques du réseau CFC.

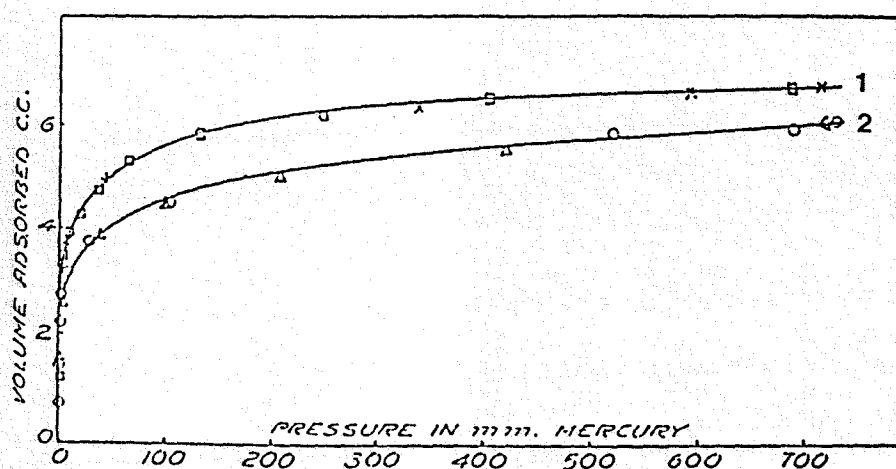


Figure 14 : Adsorption de l'hydrogène sur le nickel avec et sans monoxyde de carbone (courbes 1 et 2)

c) Le nickel et d'autres gaz

BEECK, SMITH et WHEELER (18) ont étudié l'adsorption de différents gaz sur le nickel et ont montré, au moyen des isothermes de la figure 15, que le monoxyde de carbone et l'oxygène s'adsorbent plus facilement que l'hydrogène ou l'éthylène. Ces mêmes auteurs remarquent la plus faible vitesse d'adsorption de l'oxygène par rapport au monoxyde de carbone et attribuent ce fait à une diffusion de l'oxygène dans les couches de nickel.

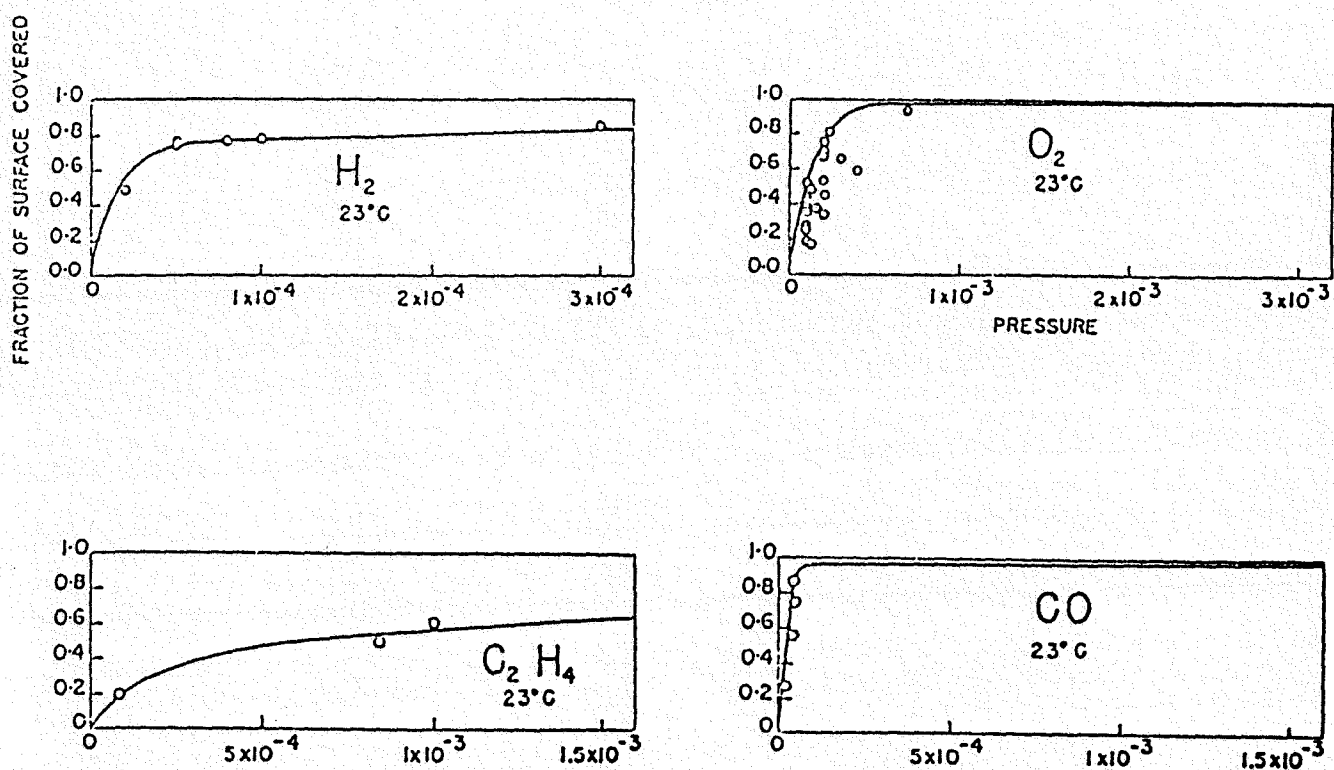


Figure 15 : Isothermes représentant la fraction de la surface occupée, en fonction de la pression des gaz utilisés.

#### d) Les propriétés catalytiques du nickel

En présence de nickel divisé, la plupart des molécules organiques se décomposent à des températures plus basses que celles observées en l'absence de catalyseurs, c'est le cas des aldéhydes, des cétones, des acides et dérivés, des alcools..

EBERT (19) a ainsi étudié la décomposition catalytique de l'acétaldéhyde selon la réaction suivante :



Le nickel catalyse la décomposition de l'acétaldéhyde à des températures qui peuvent être inférieures à 200°C. Ce résultat diffère nettement de ceux obtenus pour le fer ou le cobalt peu actifs. L'action de la soude sur du nitrate de nickel conduit après réduction, à un catalyseur qui permet une pyrolyse dès 175°C.

Pour clore cette étude bibliographique, nous citerons les deux types de nickel qui sont les plus réputés pour leur propriété catalytique :

- le nickel réduit, obtenu après réduction de l'oxyde NiO par l'hydrogène à basse température (300°C-500°C). On augmente son activité catalytique vis-à-vis des gaz en le dispersant sur une matrice inerte (gel de silice, alumine)

- le nickel de RANEY, qui provient de l'attaque (NaOH) d'un alliage pulvérulent Ni-Al.

## 2. Etude expérimentale

Nous avons mis en présence le nickel et deux polymères préconisés initialement pour l'élaboration des composites à structure sandwich acier-polymère-acier, l'éthylène vinyle acétate (EVA) et le polypropylène (PP).

Des traitements isothermes de 24 heures des systèmes nickel-EVA ou PP, à 250°C et 300°C, provoquent la formation d'une phase différente du nickel classique.



Afin d'en augmenter la proportion, nous avons réalisé des recuits plus longs, 5 jours à 300°C. On observe alors sur le diffractogramme aux rayons X, figure 16, les raies fines d'une structure simple qui s'ajoutent à celles du nickel non modifié (Ni $\alpha$ ). Dans une première approximation, les abaques de BUNN et CHART nous ont permis de déterminer un réseau hexagonal compact pour cette phase. Une étude plus précise menée au moyen du logiciel "Cell Ref" fournit l'affinement suivant des paramètres de maille :  $a = 2,656 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,356 \text{ \AA}$  et  $\frac{c}{a} = 1,640$  que nous attribuerons à une variété hexagonale compacte du nickel (Ni $\beta$ ).

Ce calcul rend compte des résultats expérimentaux avec une précision qui atteint le  $1/100^{\text{e}}$  d'Angström pour les distances réticulaires, comme en atteste le tableau ci-dessous qui recense les données expérimentales du diffractogramme, figure 16 et celles calculées par le logiciel "Cell Ref", pour la phase Ni $\beta$  :

expérience

calcul

d(hkl) en Å	indexation	d(hkl) en Å	indexation
2,297	100	2,300	100
2,174	002	2,178	002
2,030	101	2,034	101
1,578	102	1,581	102
1,325	110	1,328	110
1,224	103	1,227	103
1,147	200	1,150	200
1,131	112	1,133	112
1,109	201	1,112	201
1,086	004	1,089	004
1,014	202	1,017	202

Sachant que le nickel  $\beta$  présente la propriété d'être paramagnétique à l'ambiante (20), contrairement au nickel  $\alpha$  ferromagnétique, on peut en déterminer la proportion au sein du mélange Ni $\alpha$ -Ni $\beta$  produit dans la réaction EVA-Ni $\alpha$ , en

effectuant des mesures d'aimantation. En effet on peut négliger la part d'aimantation apportée par  $Ni\beta$  par rapport à celle de  $Ni\alpha$ . La figure 17 représente l'aimantation en fonction du champ H du mélange, celle-ci est effectivement plus faible que celle du nickel  $\alpha$  classique déterminée figure 18.

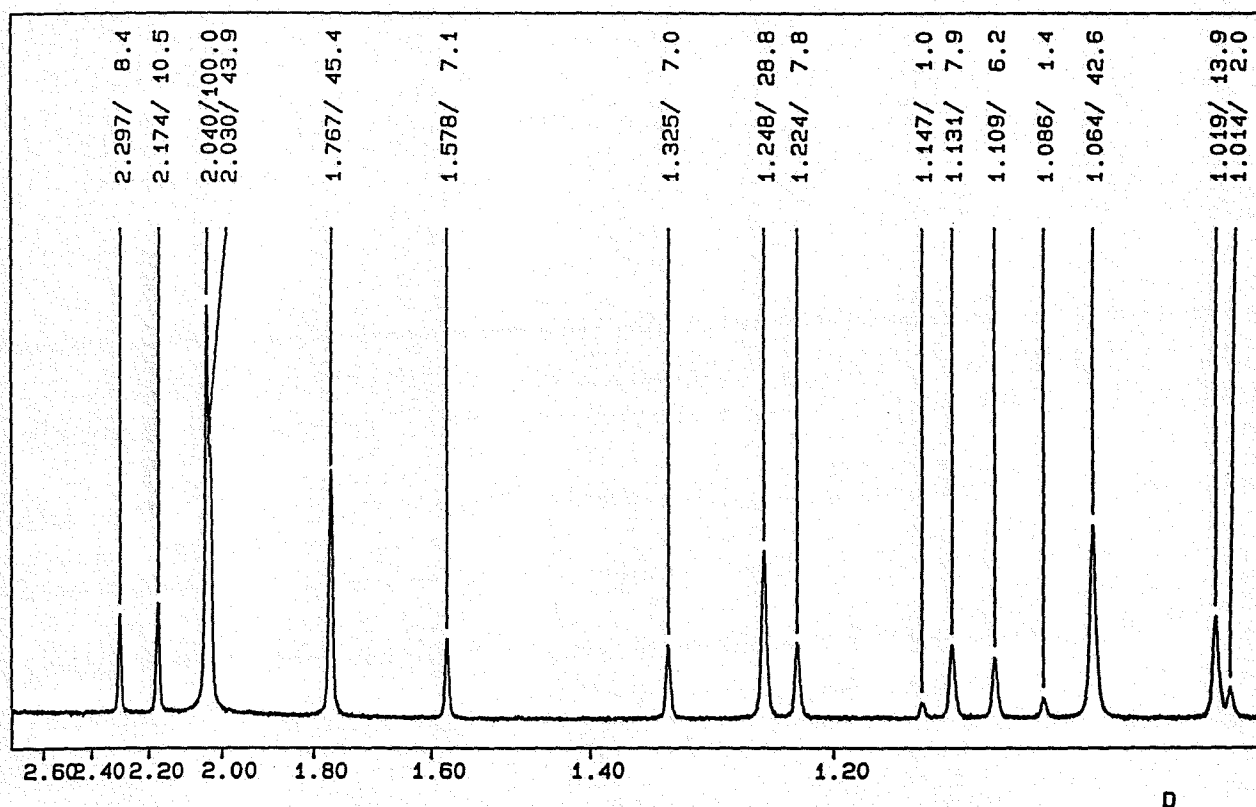


Figure 16 : Diffractogramme du produit de la réaction nickel-EVA à 300°C, 5 jours obtenu au moyen d'un détecteur courbe  $\theta-2\theta$  et d'une anticathode de cobalt.

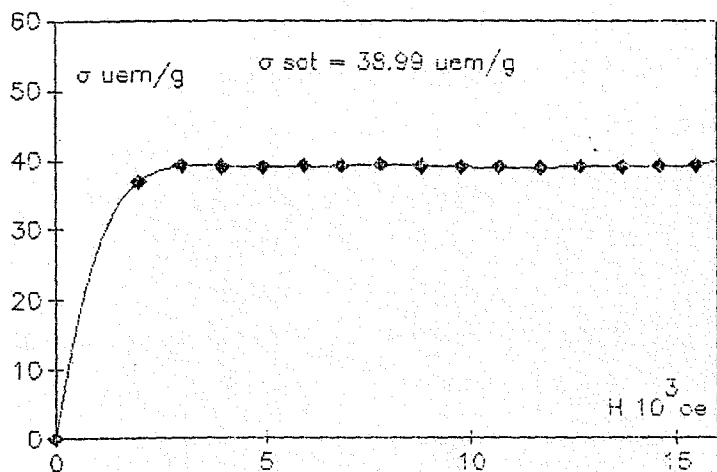


Figure 17 : Aimantation en fonction du champ  $\sigma = f(H)$  pour le produit de la réaction Ni-EVA 5 jours à 300°C

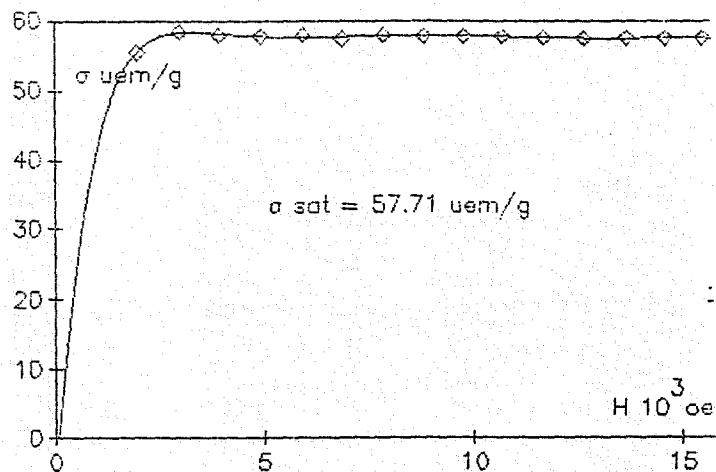


Figure 18 :  $\sigma = f(H)$  pour le nickel pur

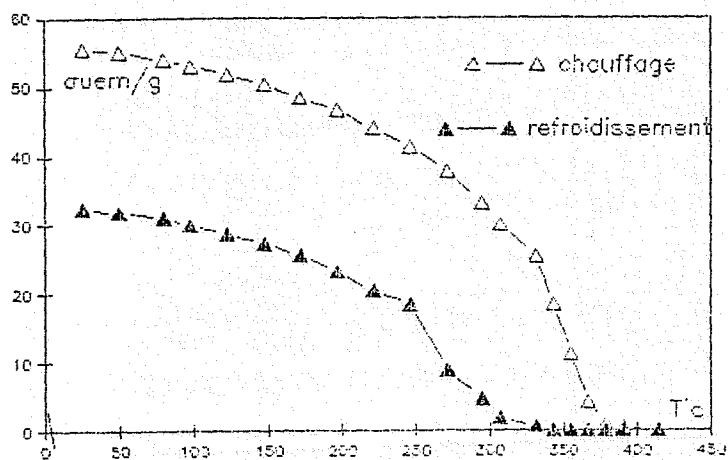


Figure 19 : Evolution thermomagnétique  $\sigma = f(T)$  pour le système Ni-EVA sous vide  $H = 3954$  Oe

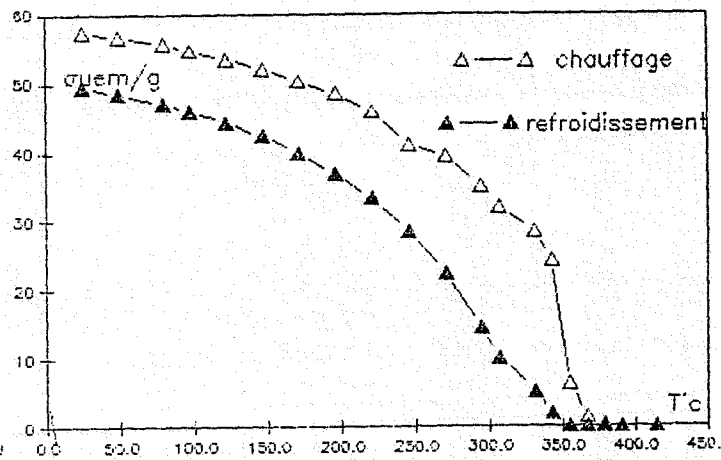


Figure 20 :  $\sigma = f(T)$  pour le système Ni-PP sous vide  $H = 3954$  Oe

On peut déduire de ces courbes des aimantations à saturation et calculer ainsi le pourcentage de nickel  $\alpha$  restant dans le mélange, soit  $\frac{38,99}{57,71} \approx 67,56 \%$ , d'où la fraction de nickel  $\beta = 32,44 \%$ .

Un recuit sous vide du seul mélange  $\text{Ni}\alpha\text{-Ni}\beta$  nous renseigne aussi sur la stabilité de la phase hexagonale. En effet, après un traitement isotherme de 5 jours à  $300^\circ\text{C}$ , on observe seulement la présence du nickel  $\alpha$  aux rayons X. Ce fait induit une destruction du nickel  $\beta$  que nous considérerons comme métastable, en faveur d'une transformation en nickel  $\alpha$  dont la structure CFC est thermodynamiquement la plus stable.

Pour comparer les effets des polymères EVA et PP sur le nickel, on pourra se référer aux figures 19 et 20 qui traduisent les évolutions thermomagnétiques sous vide d'échantillons Ni-EVA et Ni-PP. On constate qu'une plus grande diminution de l'aimantation observée après refroidissement, et par conséquent une plus forte proportion de nickel  $\beta$ , est favorisée par l'action du polymère EVA. Les aimantations avant chauffage et après refroidissement nous permettent en effet de calculer les proportions  $\text{Ni}\alpha\text{-Ni}\beta$  qui sont :  $85,66 \%$   $\text{Ni}\alpha$  -  $14,34 \%$   $\text{Ni}\beta$  pour le système PP-Ni et  $74,5 \%$   $\text{Ni}\alpha$  -  $25,5 \%$   $\text{Ni}\beta$  pour le système EVA-Ni.

### 3. Discussion

Nous avons pu établir lors de cette étude que les polymères EVA et PP réagissaient avec le nickel  $\alpha$  en transformant le réseau CFC initial en un réseau hexagonal compact. Cette réactivité est le témoin d'une action singulière de ce métal vis-à-vis des polymères. Comme l'indique en effet la littérature, le nickel possède des propriétés catalytiques qui lui permettent de décomposer les vapeurs issues de la dégradation des polymères. Les produits qui résultent de ces réactions comme le carbone, l'oxygène ou l'hydrogène peuvent alors s'introduire dans les sites interstitiels octaédriques du réseau CFC pour donner naissance à une nouvelle structure hexagonale compacte ( $\text{Ni}\beta$ ). Les paramètres de maille que nous avons déterminés pour ce nickel  $\beta$  :  $a = 2,65 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,35 \text{ \AA}$ , sont proches de ceux obtenus par BREDIG, WEIK et BONELLE, ce qui nous suggère l'insertion des éléments carbone, oxygène ou hydrogène sans toutefois plus de précision. Une étude complémentaire qui

consisterait à doser les éléments introduits sera facilitée par le caractère métastable de cette phase hexagonale qu'un recuit à 300°C parvient à détruire. Il est donc probable que les éléments incorporés soient réémis lors d'un tel traitement et accessibles à un analyseur, un spectromètre de masse peut fort bien convenir à cet effet.

La principale source de réactivité à 250°C concernant le polymère EVA vis-à-vis des métaux est sans aucun doute l'émission d'acide acétique qui conduit à la formation de complexes, comme nous allons le détailler. L'absence d'une telle réactivité envers le nickel suppose que cet acide est décomposé lors d'un processus catalytique qui reste à préciser. C'est alors l'interaction entre les produits de décomposition et le nickel  $\alpha$  qui engendrent la formation du nickel  $\beta$ . L'observation de cette même phase lors de la réaction nickel-polypropylène, polymère a priori exempt d'acide acétique suggère, quant à elle, que d'autres gaz sont aussi susceptibles d'être décomposés par un processus analogue. Nous constaterons en effet, au cours de l'étude des produits de dégradation de EVA, que d'autres gaz constitués de molécules qui entrent dans l'élaboration de nombreux polymères, accompagnent l'émission d'acide acétique.

En tout cas, l'incorporation des éléments C, O ou H dans le nickel nous paraît être de nature à favoriser les interactions de ce métal avec les polymères car elle diminue la différence de constitution qui existe entre ces matériaux. En effet, on peut attendre de cette insertion des liaisons de type covalente ou hydrogène entre le carbone, l'oxygène ou l'hydrogène dans le métal et les groupements fonctionnels du polymère.

### III - REACTIVITE METAL-POLYMERE ET FORMATION DE COMPLEXES

Les deux types de réactions déjà étudiées, le pouvoir oxydo-réducteur des polymères et le caractère catalytique des métaux (cas du nickel), sont complétés ici par l'étude de réactions qui nous semblent fondamentales lors des interactions métal-polymères. Il s'agit de la formation de complexes associant cations métalliques et fractions polymériques. Cette partie a pour but de présenter leurs caractéristiques et d'étudier leur stabilité notamment thermique. La résolution complète de certaines structures sera l'objet d'un développement dans le chapitre V.

#### A - Caractéristiques

Dans ce chapitre nous mettrons en évidence la formation de ces complexes et nous préciserons leurs conditions d'élaboration. Nous analyserons les interactions cations métalliques-groupements organiques, à l'aide des renseignements fournis par diffraction X et spectroscopie infra-rouge, puis nous présenterons leurs morphologies observées au microscope électronique à balayage

##### 1 - Formation

Par mesures thermomagnétiques, nous avons observé la formation des complexes acétates métalliques, issus de réaction métaux ou oxydes-EVA, du fait de leurs propriétés paramagnétiques. En effet, comme ils sont obtenus à partir de composés ferromagnétiques, il est noté une chute d'aimantation (transformation ferro-para). Ce phénomène est représenté figure 21 où trois domaines sont détectés. Sur cette figure qui exprime l'évolution thermomagnétique du fer en présence d'EVA, le fer (domaine A) se transforme d'abord en acétate (domaine B), puis on note l'évolution de l'acétate en magnétite domaine C, avec en plus l'oxydation du fer qui n'a pas réagi initialement, en magnétite. On remarquera la chute d'aimantation du fer à partir de 200°C, ce qui induit une formation d'acétate dès cette température.

Une étude magnétique isotherme du système fer-EVA à 250°C, figure 22, nous permet d'apprécier la cinétique de formation de l'acétate à cette température. On constate qu'un traitement thermique de 13 mn suffit pour qu'apparaisse la chute d'aimantation témoin de la formation du complexe.

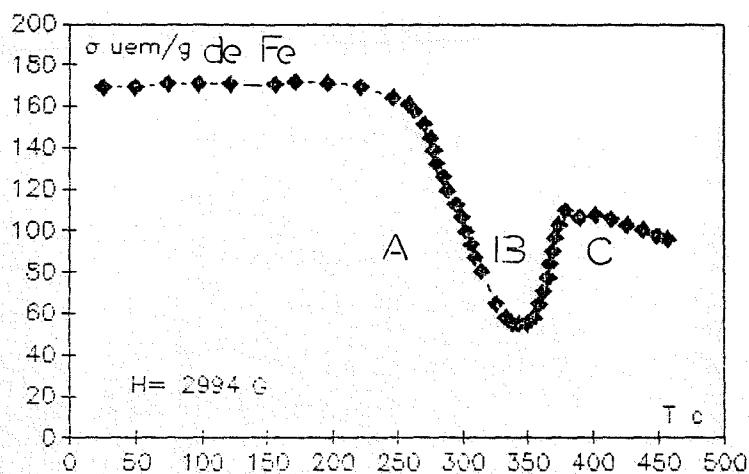


Figure 21 : Evolution thermomagnétique du fer en présence d'EVA ( $\sigma = f(T)$ )

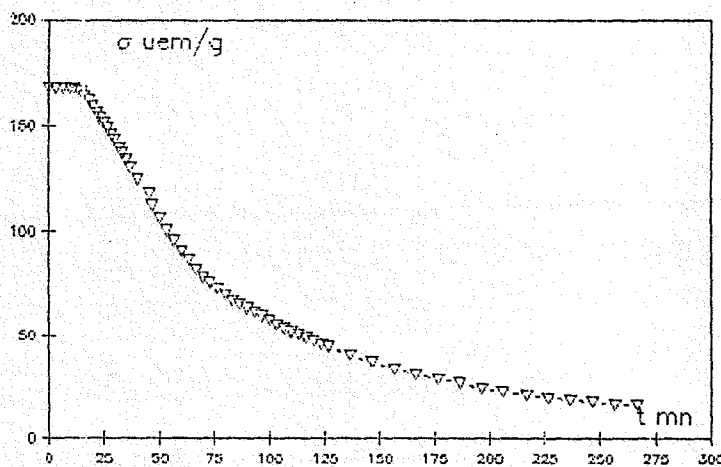


Figure 22 : Cinétique de transformation du fer en acétate par suivi de l'aimantation  $\sigma$  isotherme à 250°C.

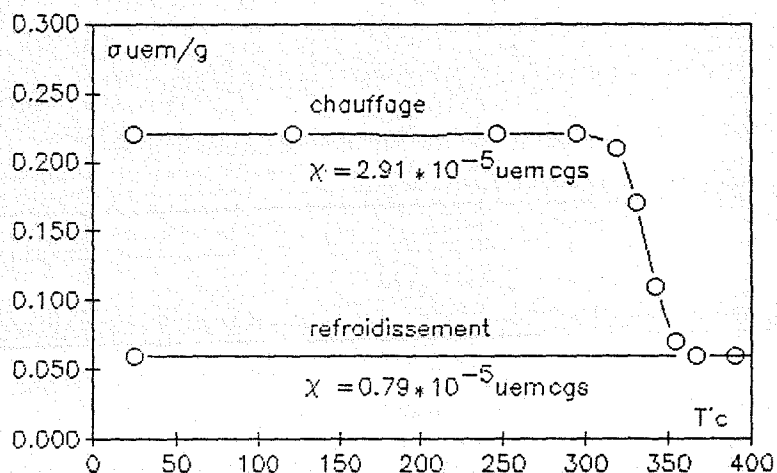


Figure 23 : Evolution thermomagnétique du chrome en présence d'EVA ( $\sigma = f(T)$ )

L'étude de la réactivité de l'éthylène vinyle acétate sur un composé paramagnétique est aussi possible. Toutefois, l'écart entre les paramagnétismes, caractérisés par leur susceptibilité magnétique  $\chi$ , des métaux et des acétates doit être suffisant. Pour le chrome en présence d'EVA figure 23, on distingue la formation d'un acétate de chrome vers 300°C, révélée par la diminution de l'aimantation qui passe de 0,22 uem/g à 0,06 uem/g.

D'autres réactions entre l'éthylène vinyle acétate et les métaux ou oxydes métalliques ont été envisagées. On trouvera ci-dessous un tableau récapitulatif des espèces engagées. On notera que les produits de réaction sont pour la plupart des acétates métalliques plus ou moins complexes. Ces réactions menées en ampoule scellée (sous vide et sous air), sans contact, conduisent aux mêmes produits dans la gamme de température 150°C - 250°C. Toutefois, afin d'obtenir des composés bien cristallisés, nous avons souvent opéré à 250°C.

réactifs en présence d'EVA	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	MnO	Fe	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Produits de réaction	AcCr	pas de réaction	AcMn	AcMn	AcFe	AcFe	pas de réaction	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
réactifs en présence d'EVA	Co	CoO	Ni	NiO	Cu	CuO	Zn	ZnO
Produits de réaction	Ac <sub>1</sub> Co	Ac <sub>2</sub> Co	Ni $\beta$	AcNi	pas de réaction	AcCu	AcZn	pas de réaction

Tableau récapitulatif des espèces engagées où A<sub>c</sub> signifie acétate.

*Remarque : Une absence de réactivité est relevée pour les oxydes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO et pour le cuivre métal. Ces composés sont donc stables vis-à-vis des vapeurs réactives de l'éthylène vinyle acétate.*

*Pour le cobalt, deux types d'acétates sont observés, l'un par réaction de EVA sur le cobalt métal, l'autre par la réaction sur l'oxyde CoO.*



Nous allons à présent décrire les caractéristiques générales de ces acétates métalliques à l'aide de la diffraction X et de la spectroscopie infra-rouge .

## 2 - Etude aux rayons X

Pour cette première approche cristallographique effectuée sur poudre, nous avons utilisé un détecteur courbe ( $\theta$ - $2\theta$ ) muni du rayonnement  $k_{\alpha}$  du cobalt. Les données obtenues au moyen de ce détecteur sont affinées à l'aide du logiciel Inel.

Dans les tableaux qui suivent nous présenterons les raies de diffraction et les intensités relatives des acétates ainsi que les indexations correspondantes lorsque des similitudes auront été relevées dans la bibliographie et lorsque la résolution de certaines structures sur monocristaux l'aura permis (chapitre V).

### a) Les acétates de cobalt et nickel

Ces acétates résultent des réactions d'une part entre EVA et les oxydes NiO, CoO et d'autre part entre EVA et le cobalt métallique, à 250°C sous vide, 48h.

Les composés issus de la réaction des monoxydes sont isostructuraux, comme le confirmera l'étude sur monocristal au chapitre V. A contrario, la réaction du cobalt métal conduit à un acétate différent. La comparaison des tableaux, figures 24, 25 et 26 met en évidence cette disparité.

En ce qui concerne les données sur les acétates isostructuraux, il faut signaler qu'elles s'accordent avec celles présentées par DOREMIEUX (21). Cet auteur observe cette phase lors de l'étude de la décomposition de l'acétate de cobalt tétrahydraté. Toutefois, la formulation " $\text{Co}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5\text{OH}$ " établie par dosage, nous paraît erronée et nous en proposerons la modification au chapitre V.

### b) Les acétates de fer et manganèse

Le fer métal ainsi que son monoxyde "FeO" conduisent à la formation d'un même acétate lors des réactions avec EVA à 250°C. Il en est de même pour le manganèse métal et son oxyde MnO.

Cependant, nous devons préciser que l'instabilité et l'hygroscopie de l'acétate de fer ont empêché la détermination structurale de ce composé. Pour l'acétate de manganèse en revanche, c'est la microcristallinité qui s'est révélée un obstacle à la résolution de sa structure.

Pour ces deux composés, nous ne présenterons donc que les tableaux (figures 27, 28) où sont signifiés des distances réticulaires et des intensités relatives, sans autre considération en raison de l'absence d'éléments bibliographiques .

*Remarque : Pour l'acétate de fer l'analyse aux RX concerne un produit oxydé.*

#### c) Les acétates de cuivre et de zinc

Alors que le cuivre métallique est inerte, l'oxyde CuO réagit avec l'éthylène vinyle acétate. La phase majoritaire obtenue, que nous avons identifiée sur monocristal (chapitre V), appartient à la famille du décanoate et de l'octanoate de cuivre étudiés par LOMER (22, 23). Une autre phase très minoritaire a aussi pu être observée, il s'agit de l'acétate  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (24). Le tableau figure 29 présente les données cristallographiques de la phase majoritaire.

L'acétate de zinc est seulement obtenu par action de EVA sur le métal. Les distances réticulaires correspondantes figurent dans le tableau 32.

#### d) L'acétate de chrome

Le chrome métal réagit avec EVA pour former également un acétate. Les données caractérisant ce complexe (figure 31) proviennent de l'étude d'une poudre issue de la réaction sous vide 48h à 250°C.

Nous sommes parvenus à résoudre la structure de ce composé original (Chapitre V), et nous verrons qu'elle s'apparente à un acétate de manganèse étudié par HESSEL (25). Des chloroacétates analogues au chrome ont fait l'objet d'études notamment par CHANG et JEFFREY (26) pour  $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et par FIGGIS (27) pour  $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot \text{OCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . ROBIN et DAY (28) relatent l'importance de ces composés quant aux échanges électroniques entre les cations métalliques. Sur

la figure 32 on peut observer la base de ces structures trimères où un atome d'oxygène central est entouré de trois atomes métalliques. Les acétates y jouent le rôle de ligands par le biais de leurs atomes d'oxygène.

Comptes rendus de diffraction aux rayons X réalisés sur détecteur courbe  
(source  $K_{\alpha}$  du cobalt)

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub>	hkl
7,76	100	121	2,88	16	004
6,66	4,4	301	2,84	7,2	204
5,89	34,2	231	2,62	6,2	480
5,67	20,4	321	2,56	12,1	363
5,25	42,1	420	2,45	5,3	273
5,15	6,2	411	2,36	6,8	680
4,89	3,1	222	2,28	12,6	215
4,35	18,6	431	2,12	20,1	374
4,20	21,0	402			
3,93	4,1	332			
3,61	18,6	512			
3,59	10,3	213			
3,36	27,4	323			
3,24	11,7	413			
3,13	3,0	721			
2,97	10,1	433			

Figure 24 : Acétate de cobalt CoO+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub>	hkl
7,76	100	121	2,87	17,9	004
6,43	7,6	301	2,81	7,3	204
5,76	22,5	231	2,64	5,7	480
5,62	31,2	321	2,59	11,8	363
5,25	38,4	420	2,53	9,8	709
5,15	8,5	411	2,51	4,8	244
4,78	1,9	222	2,47	4,5	273
4,29	17,7	431	2,41	17,3	482
4,11	4,8	402	2,36	7,0	680
4,02	13,6	332	2,31	11,8	210
3,65	15,3	512	2,26	13,4	215
3,59	16,7	213	2,23	13,9	383
3,30	17,4	323	2,17	6,4	235
3,20	11,7	413	2,15	10,9	2102
3,11	3,7	721	2,11	20,3	374
3,07	2,0	271	2,08	23,5	880
2,99	9,2	433	2,09	4,5	112

Figure 25 : Acétate de nickel  
NiO+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub> %	hkl
9,01	2,3	200	3,57	100	350
7,12	36,0	111	3,54	13,5	132
7,00	28,8	220	3,42	9,1	260
6,85	28,3	130	3,36	4,6	
6,63	56,0	021	3,32	6,7	
6,22	6,3	121	3,28	12,7	
5,88	54,2	211	3,24	2,3	
5,55	5,5	040	3,13	20,3	170
4,74	4,1	311	3,06	4,2	402
4,67	9,0	330	3,03	10,7	
4,61	6,8	041	2,99	8,6	152
4,51	8,2	400	2,96	10,4	451
4,46	27,9	141	2,87	3,4	252
4,37	1,6		2,82	33,0	432
4,32	3,1	150	2,79	13,4	080
4,19	4,7	420	2,75	11,4	062
4,13	11,5	002	2,71	10,6	502
4,07	16,3	331	2,68	9,7	023
3,90	25,9	411	2,65	41,5	551
3,83	10,4	151	2,57	11,9	223
3,71	31,4	212			
3,66	1,7	341			

Figure 26 : Acétate de cobalt Co+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub>	hkl
11,54	61,1	non	3,75	18,5	
9,04	46,9	déter	3,63	39,6	
8,86	41,5	miné	3,57	12,7	
8,63	100		3,50	11,4	
7,57	7,7		3,40	3,3	
6,99	10,0		3,28	73,9	
6,60	2,0		3,09	23,7	
6,29	84,5		2,98	7,4	
5,79	8,0		2,89	11,1	
5,51	1,9		2,86	27,6	
5,29	2,1		2,73	8,5	
4,98	14,9		2,69	11,3	
4,85	4,4		2,59	28,1	
4,68	5,5		2,53	4,3	
4,45	2,1		2,50	12,9	
4,14	3,2		2,46	4,8	
3,91	2,3		2,40	4,9	
3,85	10,0		2,27	19,8	

Figure 27 : Acétate de fer Fe+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub>	hkl
9,06	24,5	non	3,44	6,9	
7,09	15,1	déter	3,28	6,1	
6,32	25,2	miné	3,23	4,7	
5,62	39,7		2,94	18,3	
5,33	100		2,85	10,0	
5,09	74,1		2,77	15,9	
4,90	89,2		2,69	12,4	
4,69	94,9		2,62	20,1	
4,50	53,5		2,53	7,8	
3,88	7,3		2,49	9,8	
3,80	16,1				
3,71	14,6				
3,64	10,2				
3,60	22,2				
3,56	23,6				
3,52	12,8				

Figure 28 : Acétate de manganèse  
Mn+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub>	hkl
7,81	78,5	001	2,13	13,0	-113
7,36	100	010	2,05	3,3	203
5,96	33,1	011	1,99	3,6	2-21
4,91	10,5	0-11	1,93	1,8	0-32
4,67	8,5	101	1,89	3,4	024
3,77	28,0	012	1,86	1,8	232
3,70	13,7	1-11			
3,33	2,7	-1-11			
3,22	0,3	0-12			
3,12	5,9	0-21			
3,04	3,0	120			
2,71	3,0	-112			
2,64	5,5	013			
2,52	12,8	-1-12			
2,46	17,4	030			
2,36	9,3	202			
2,32	15,7	2-11			

Figure 29 : Acétate de cuivre  
CuO+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub> %	hkl
7,45	100	200	2,28	1,5	220
4,55	13,1	002	2,21	1,7	403
4,21	3,1	-111	2,20	1,2	221
4,02	3,5	111	2,12	2,5	512
3,73	8,7	400	2,07	1,7	-222
3,67	7,5	202			
3,63	3,1	-401			
3,45	4,3	310			
3,31	0,8	401			
3,12	2,5	-402			
2,90	1,0	-312			
2,82	10,5				
2,72	2,3	402			
2,61	6,4	312			
2,53	2,6	-511			
2,49	14,4	600			
2,48	11,1	113			
2,40	1,2	020			
2,37	0,7	511			

Figure 30 : Acétate de zinc Zn+EVA

d(hkl)Å	I/I <sub>0</sub> %	hkl	d(hkl)	I/I <sub>0</sub>	hkl
9,66	1,7	010	3,65	19,5	233
8,25	18,5	021	3,57	15,4	402
7,94	8,1	200	3,50	23,2	214
7,37	100	210	3,41	16,6	430
7,11	15,2	102	3,35	10,1	422
6,68	30,3	211	3,08	4,3	044
6,16	22,3	022	3,04	3,4	423
5,73	2,3	122	2,99	5,1	343
5,60	3,0	202	2,88	2,4	244
5,39	3,3	212	2,63	7,8	006
4,88	7,1	222	2,59	8,7	434
4,78	3,5	132	2,54	5,4	602
4,67	5	023	2,50	9,7	206
4,01	11,6	133	2,28	3,5	364
3,91	2,7	004	2,23	6,3	381
3,86	10,7	104	2,19	13,5	712
3,79	10,9	411			
3,68	54,4	332			

Figure 31 : Acétate de chrome  
Cr+EVA

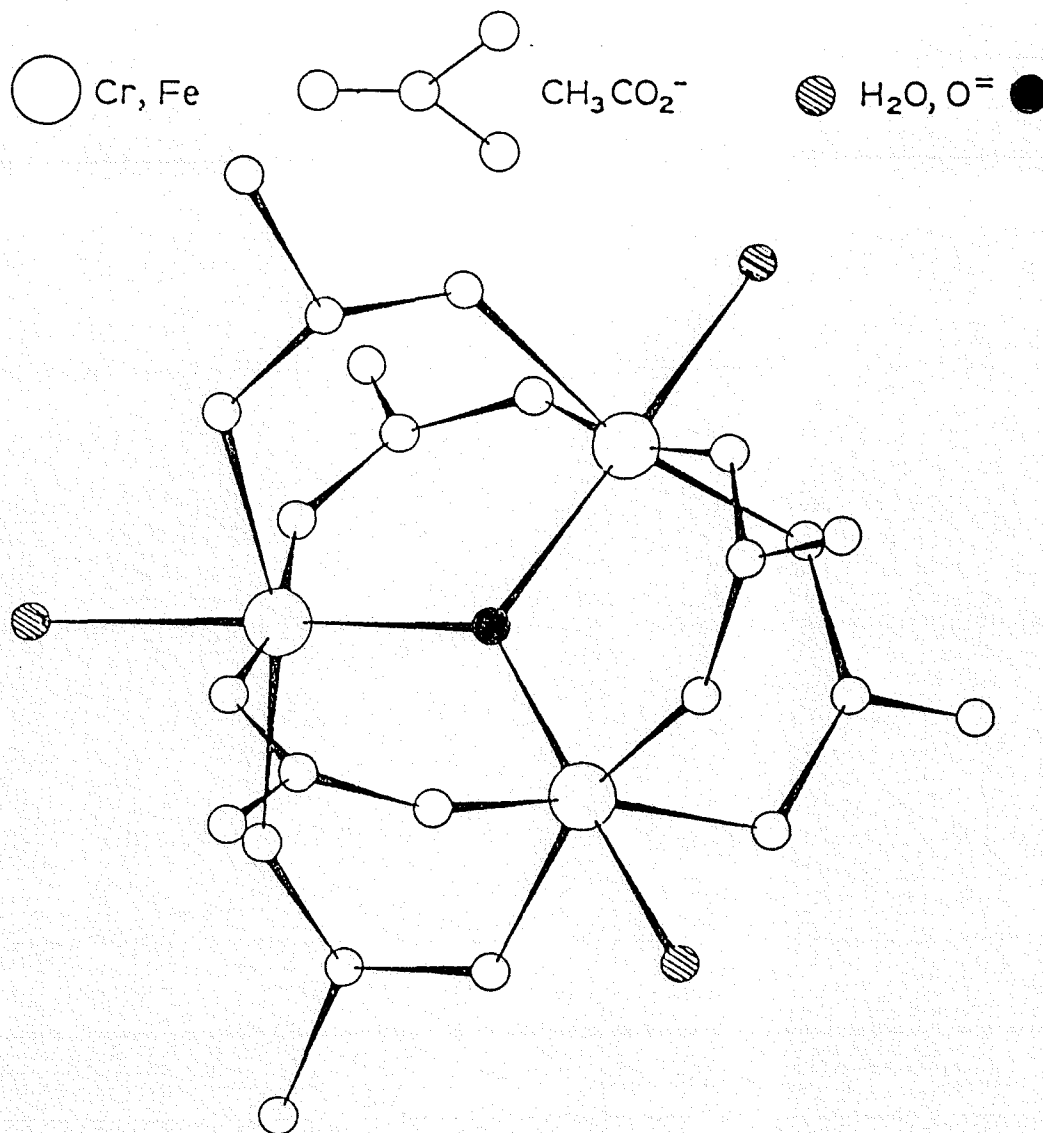


Figure 32 : Le trimère  $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  selon FIGGIS.

### 3 - Etude infra-rouge

Le rayonnement infra-rouge est bien adapté à l'étude des molécules organiques, il revêt aussi un intérêt pour des composés mixtes associant cations métalliques et groupements organiques. En outre S.BISTACK (8) a montré que des groupements carboxylates subsistaient à l'interface acier-EVA au moyen d'études infra-rouge menées en réflexion sur des assemblages clivés. La bande d'absorption correspondante qui se situe vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$  est en accord avec la liaison COO des acétates métalliques comme nous allons le constater. Les spectres présentés ont été réalisés sur des pastilles de mélanges acétates métalliques-KBr avec un appareil Perkin-Elmer 580B fonctionnant en transmission.

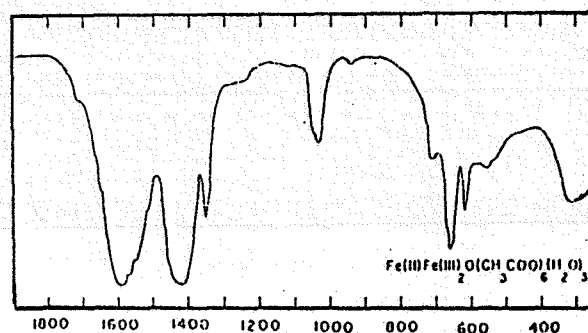
Le tableau ci-après résume les caractéristiques des acétates métalliques selon GRECU et LUPU (29)

nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	attributions
3200-3700	OH lié
3100	CH
1587-1412	élongation COO
1443-1428-1348-1036-1050	déformation CH <sub>3</sub>
943	élongation CC
659-615	déformation COO
565-529	M <sub>3</sub> O

### Caractéristiques infra-rouges des acétates métalliques

#### a) L'acétate de fer

Les réactions de l'éthylène vinyle acétate sur le fer Fe et son monoxyde FeO conduisent au même acétate. Ce fait déduit des études aux rayons X s'accorde avec des évolutions spectrales semblables, figures 33 et 34. Elles correspondent par ailleurs à l'étude présentée par CHESTER (30), à propos d'un acétate mixte ferreux-ferrique : Fe II Fe III<sub>2</sub> O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>.



Etude infra-rouge de Fe II Fe III<sub>2</sub> O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> par CHESTER.

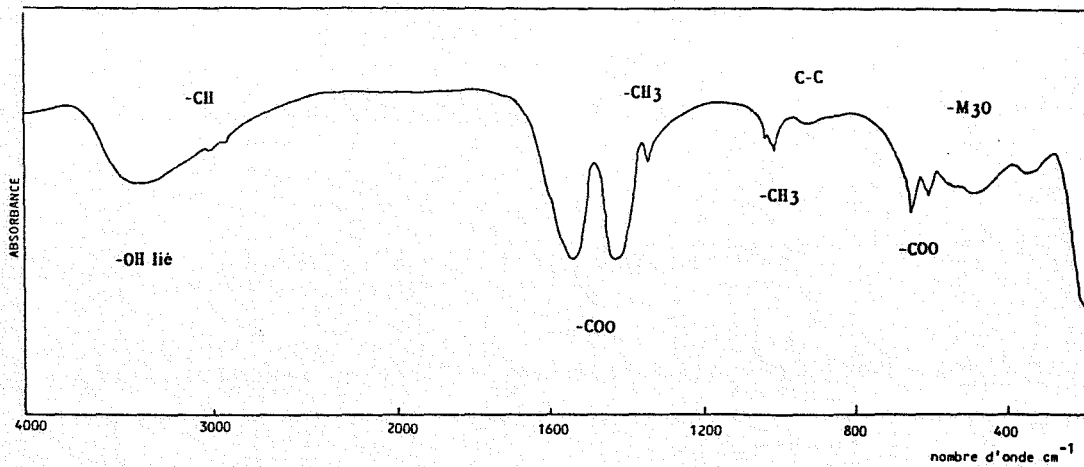


Figure 33 : Etude infra-rouge de l'acétate de fer, produit de la réaction Fe-EVA à 250°C.

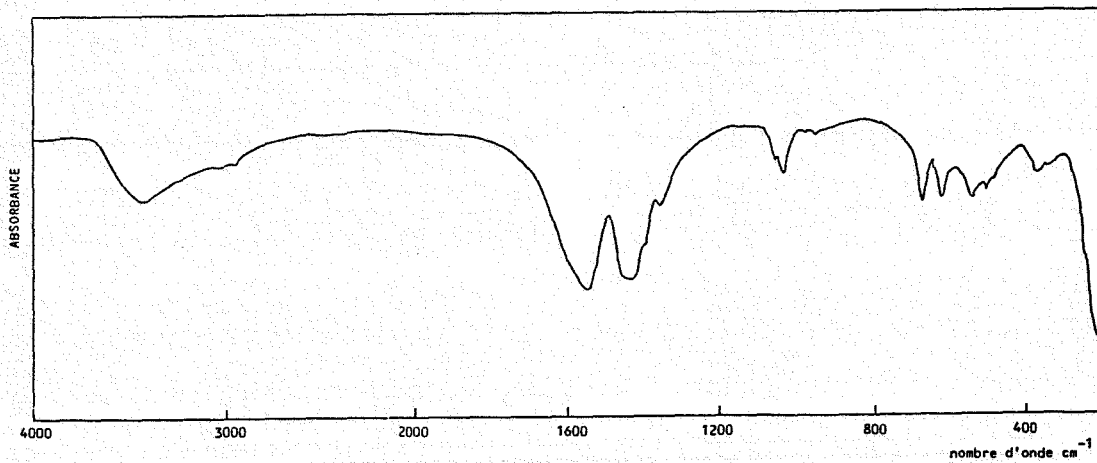


Figure 34 : Etude infra-rouge de l'acétate de fer, produit de la réaction FeO-EVA à 250°C.

## b) Les acétates de cobalt et nickel

### - Produit de la réaction Co métal-EVA

Cet acétate diffère structurellement de celui obtenu par réaction de CoO sur EVA (cf. études aux rayons X). On observe sur l'étude infra-rouge figure 35, les absorptions classiques des acétates. Une liaison métal-oxygène apparaît vers  $550\text{ cm}^{-1}$  mais reste peu marquée. L'étude structurale montrera qu'il ne s'agit pas d'une liaison  $\text{M}_3\text{O}$  qui présente une forte absorption dans cette région du spectre.

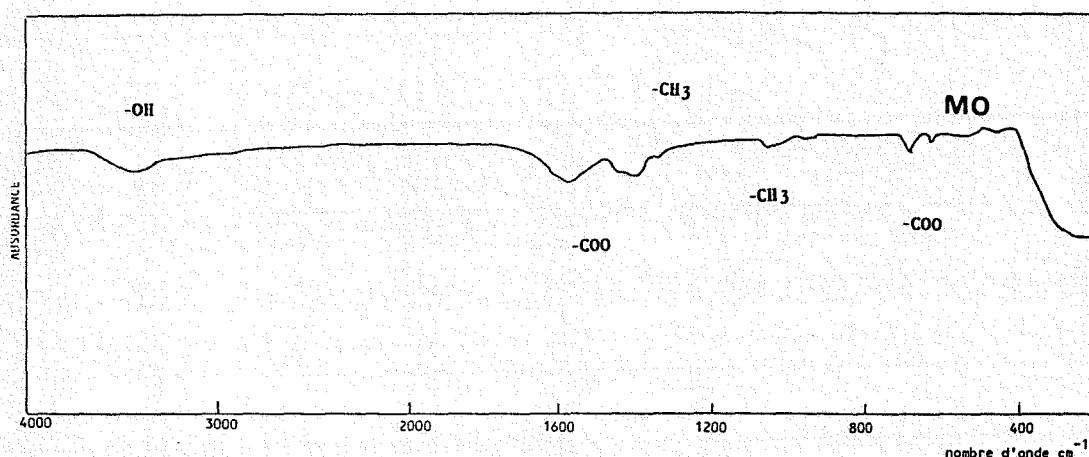


Figure 35 : Etude infra-rouge de l'acétate de cobalt, produit de la réaction Co-EVA à  $250^\circ\text{C}$ .

### - Produits de réaction CoO, NiO-EVA

Les études primaires aux rayons X et les études structurales (chapitre V) nous ont montré que ces composés étaient identiques. Les études infra-rouges (figures 36 et 37) le confirment. On remarquera cette fois, une forte absorption de la liaison  $\text{M}_3\text{O}$  où  $\text{M} = \text{Co}$  ou  $\text{Ni}$ .



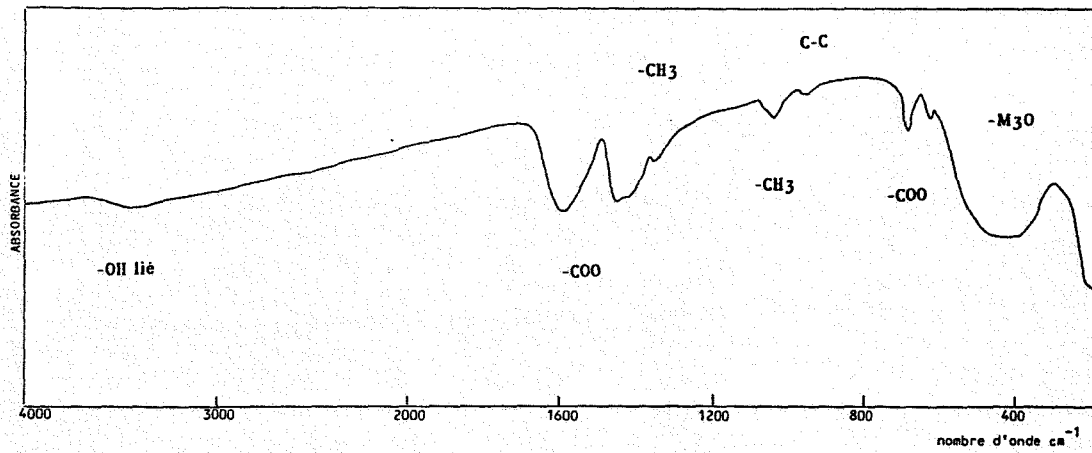


Figure 36 : Etude infra-rouge de l'acétate de cobalt

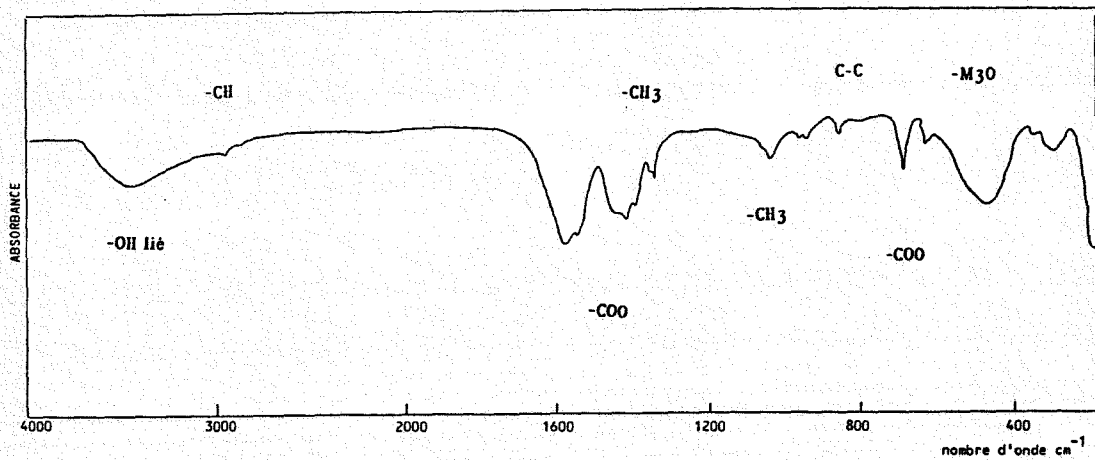


Figure 37 : Etude infra-rouge de l'acétate de nickel

### c) Les acétates de chrome et manganèse

Les spectres infra-rouge figures 381 et 382 apparaissent plus complexes. On retrouve cependant les absorptions des groupements COO, CH<sub>3</sub>, CH, C-C et celles des liaisons métal-oxygène autour de 500 cm<sup>-1</sup>. Les études bibliographiques n'ont pas permis l'attribution des pics supplémentaires observés. Toutefois dans le cas du complexe au chrome, dont nous avons résolu la structure, l'existence d'un motif ter-butyle n'est sans doute pas étranger à ces singularités spectrales.

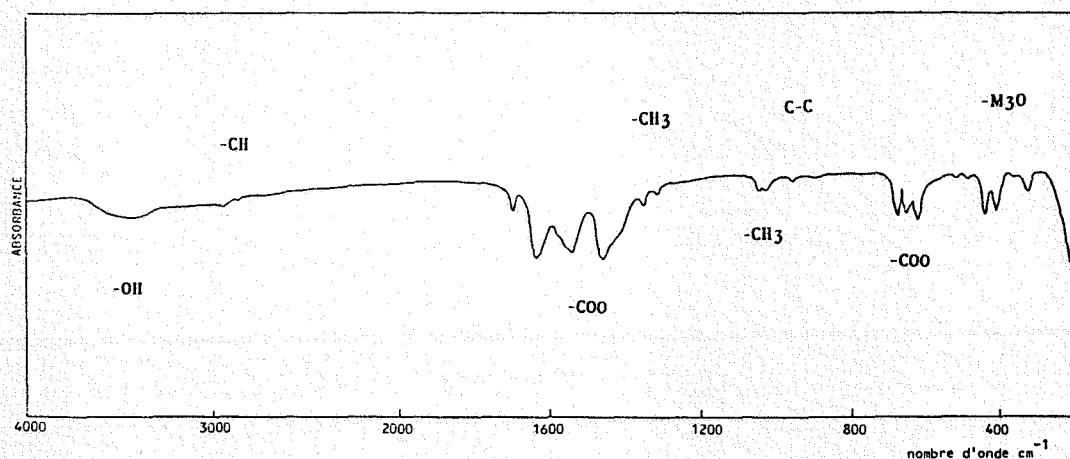


Figure 381 : Etude infra-rouge de l'acétate de chrome

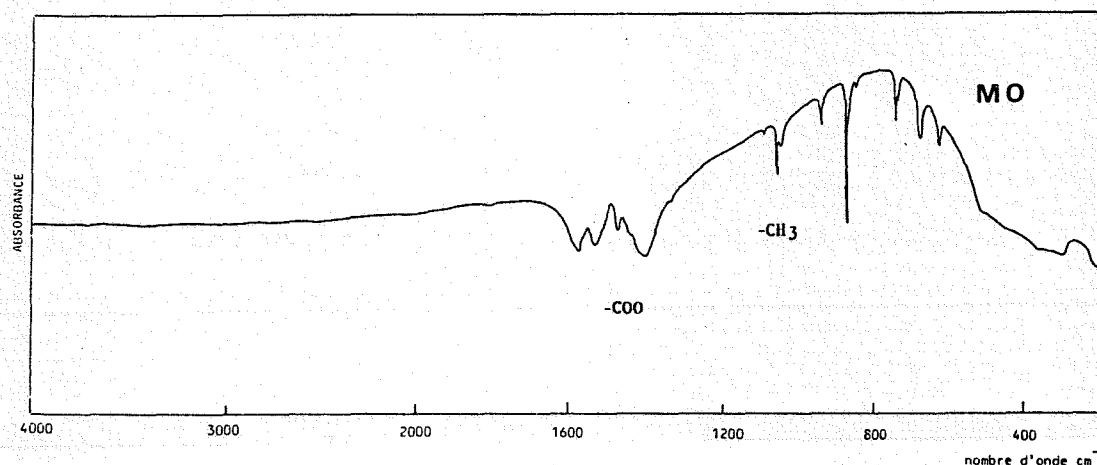


Figure 382 : Etude infra-rouge de l'acétate de manganèse.

#### d) Les acétates de cuivre et de zinc

La disparité structurale qui existe entre ces acétates, selon les études aux rayons X, ne se traduit que par l'existence d'un pic intense vers  $500\text{ cm}^{-1}$  en infra-rouge pour l'acétate de zinc (figure 39). C'est la région propre aux liaisons métal-oxygène qui est modifiée. Nous considérerons cette singularité comme une interaction  $\text{Zn-O}_4$  d'après les études structurales (chapitre V).

En revanche, pour l'acétate de cuivre nous attribuerons la même région d'absorption (figure 40), à la liaison  $\text{Cu}_2\text{O}$  plutôt qu'à la liaison  $\text{M}_3\text{O}$  préconisé par GRECU (29), au vu des études structurales présentées au chapitre V.

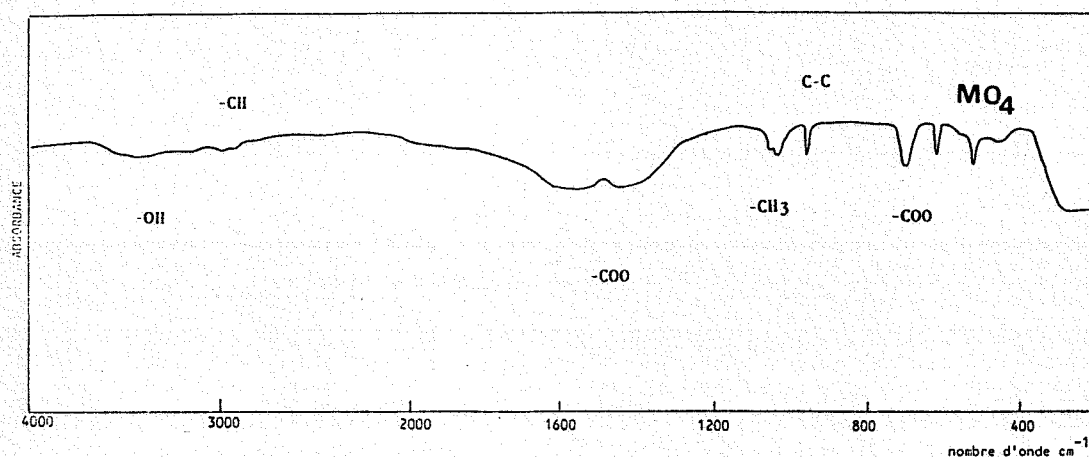


Figure 39 : Etude infra-rouge de l'acétate de zinc

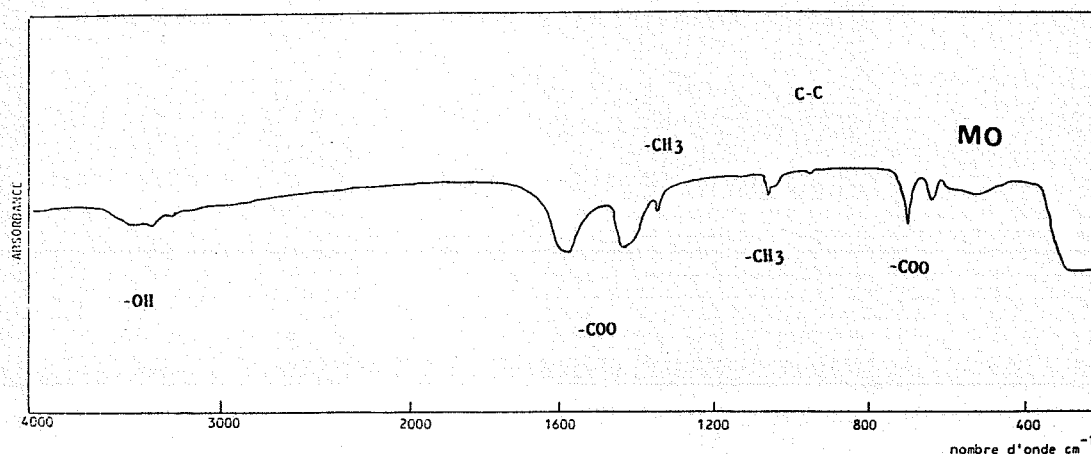
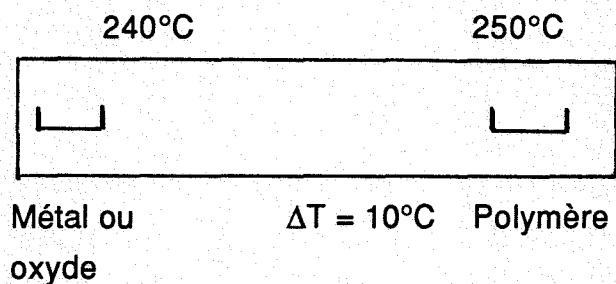


Figure 40 : Etude infra-rouge de l'acétate de cuivre

#### 4 - Morphologie des cristaux d'acétates métalliques

Les cristaux se présentent sous différentes formes . Nous pouvons dire que la cristallogénèse est un phénomène très dépendant des conditions expérimentales. On peut ainsi augmenter la taille des cristaux au moyen d'un gradient thermique. Dans notre souci d'effectuer des études monocristallines (chapitre V), nous avons utilisé un gradient  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  selon le schéma suivant :



Dans ces conditions, nous avons observé trois morphologies caractéristiques qui nous permettront d'envisager des interactions entre ces phases et les supports métaux ou oxydes métalliques (chapitre v) .

##### a) Cristaux tabulaires

La réaction du polymère EVA sur l'acier conduit à cette forme cristalline. On pourra observer, photo 1, un aspect hexagonal tabulaire avec les trois dimensions longueur, largeur et épaisseur. Les cristaux s'empilent selon les faces les plus grandes et peuvent être perpendiculaires par rapport à la surface du métal (photo 2). Ceci sous-entend que le métal joue un rôle sur l'orientation des cristaux d'acétates.

Lorsque l'acétate de nickel présente un aspect tabulaire, il offre une morphologie comparable à l'acétate de manganèse, photos 3, 4, mais il peut également se présenter sous la forme d'aiguilles, photo 5. L'acétate de chrome présente des cristaux plus "épais", photo 6, qui peuvent aussi être aciculaires.

##### b) Cristaux aciculaires

L'acétate de cobalt produit de la réaction du cobalt métallique sur le polymère EVA, forme des aiguilles ayant l'aspect d'un parallélogramme allongé, photo 7. Ces

cristaux sont très fragiles et se plient volontiers lors de leur manipulation. Nous pourrions aussi remarquer un empilement selon les faces les plus grandes en terme de surface, photo 8.

### c) Cristaux en feuillets

Seul l'acétate de zinc présente cet aspect. On y remarque deux dimensions principales par rapport à une très faible épaisseur, photo 9. Il s'agit de cristaux plus ou moins rectangulaires, parfois même hexagonaux. Ces cristaux sont d'une manipulation très difficile car ils se froissent comme une feuille de papier.

Etudes au microscope électronique à balayage des acétates métalliques

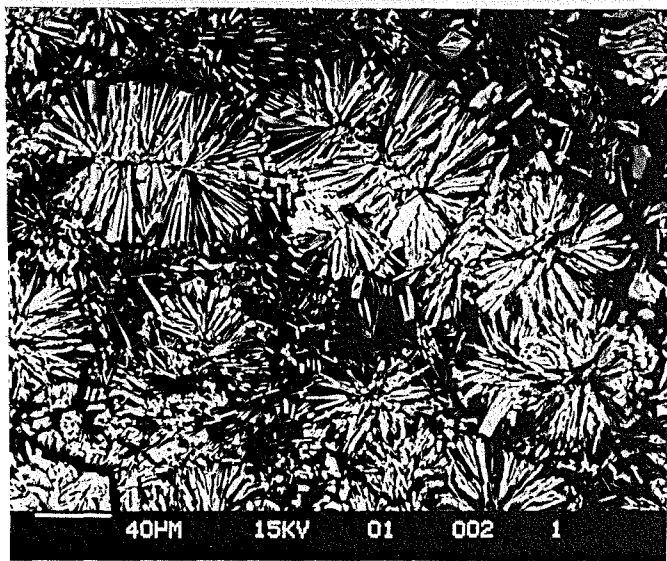


Photo 1 : l'acétate de Fer

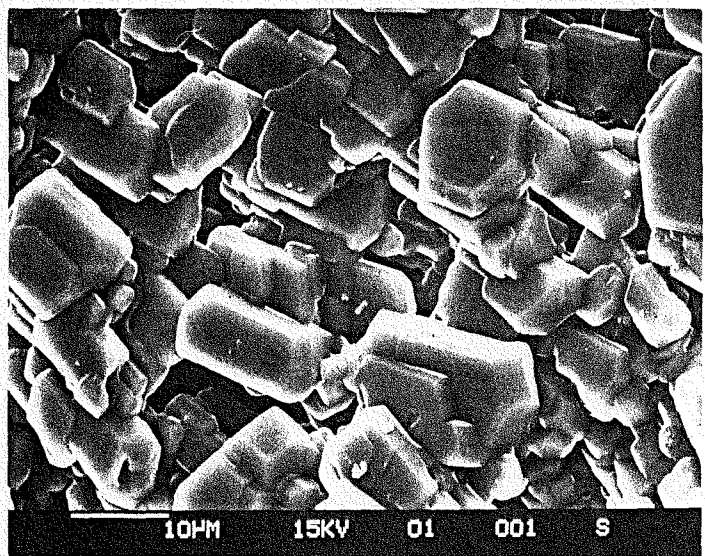


Photo 2 : Orientation  
perpendiculaire sur le métal



Photo 3 : l'acétate de nickel

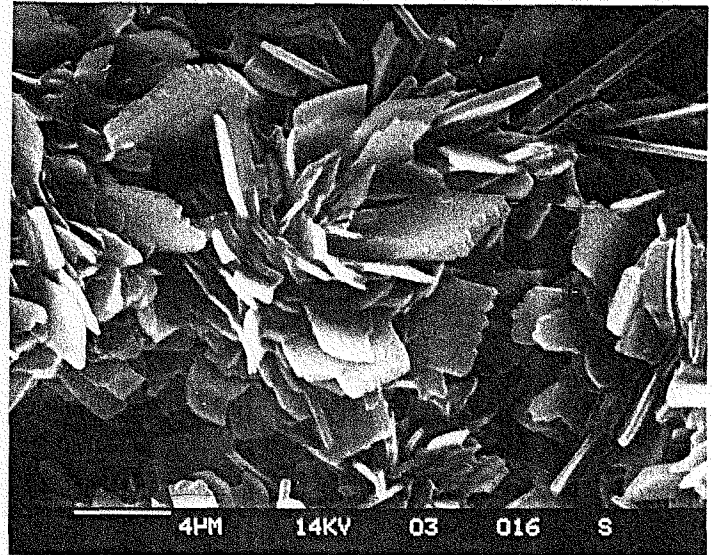


Photo 4 : l'acétate de manganèse

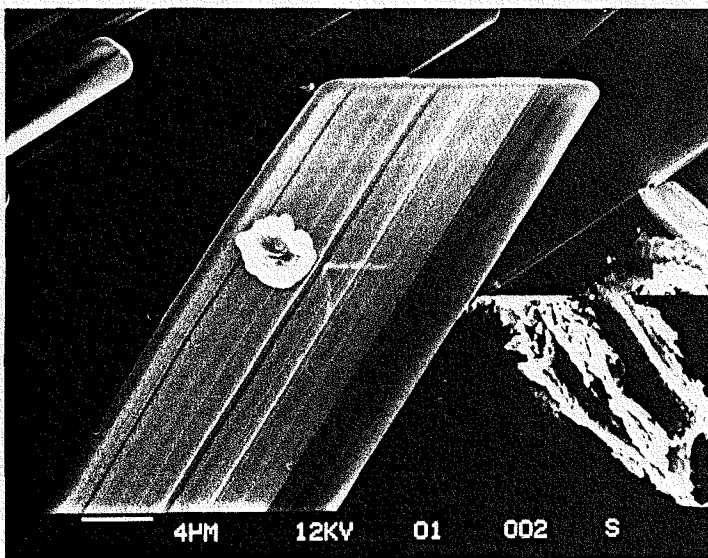


Photo 5 : l'acétate de nickel

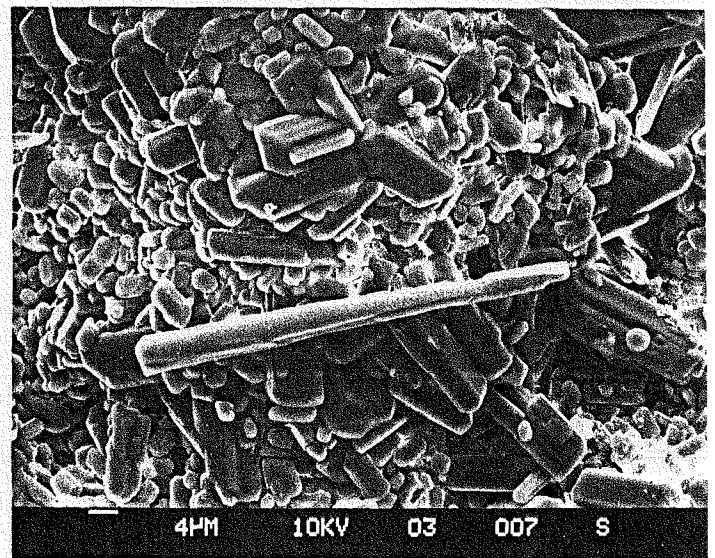


Photo 6 : l'acétate de chrome

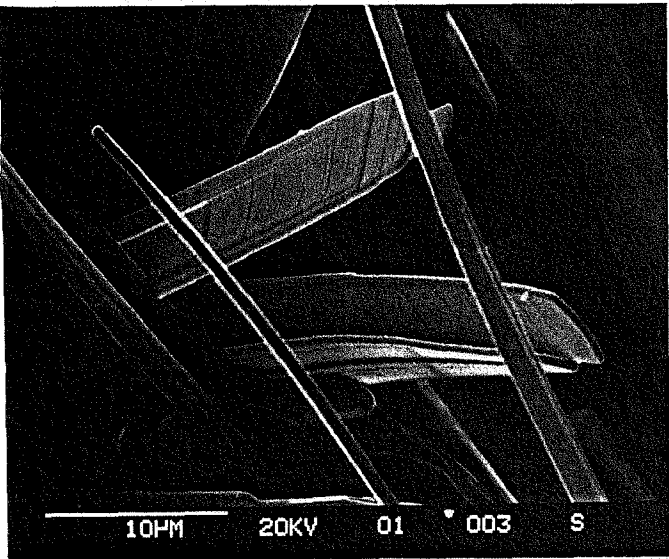


Photo 7 : l'acétate de cobalt

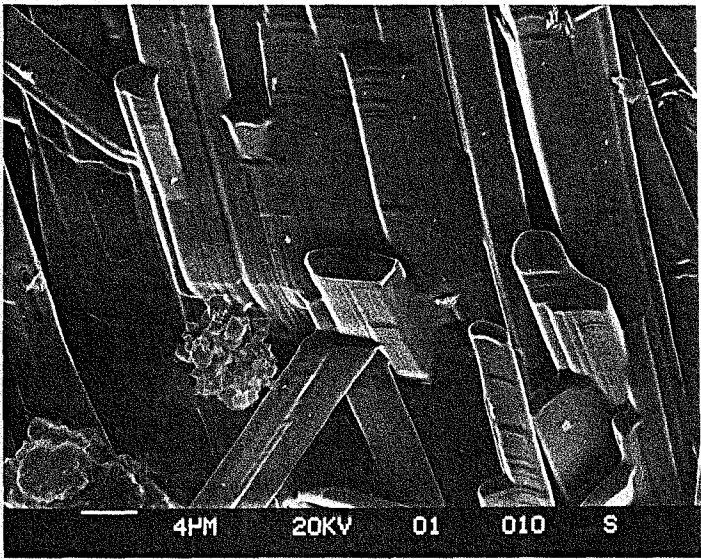


Photo 8 : l'acétate de cobalt

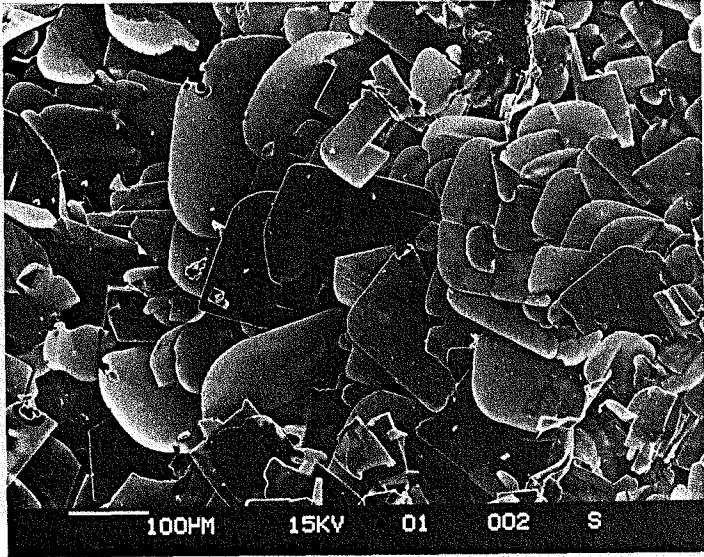


Photo 9 : l'acétate de zinc



## B - Stabilité des acétates

Les composites métaux-polymères sont amenés à subir divers traitements thermiques postérieurs à leur élaboration, notamment lors de la mise en peinture pour des températures avoisinant 200°C.

Ces composites doivent aussi satisfaire les tests de corrosion (cf. Chapitre I) où l'eau peut jouer un rôle en s'infiltrant à l'interface. Ce sont ces raisons qui nous ont incités à entreprendre des études relatives aux stabilités des acétates métalliques. Nous préjugeons en effet de leur formation au cours des assemblages métaux-polymères (avec des motifs acétates) et particulièrement métaux-EVA.

Nous verrons avant tout le cas de l'acétate de fer, car ce métal est l'élément majeur de la composition des aciers. Nous jugerons aussi les stabilités des autres acétates. Les techniques utilisant la spectroscopie Mössbauer, la calorimétrie différentielle, le thermomagnétisme, s'avéreront alors des outils performants.

### 1. L'acétate de fer

Ce composé est très instable, initialement translucide dans l'enceinte close siège de la réaction acier-EVA ; il brunit dès la mise à l'air du système. Nous attribuerons cette transformation à l'oxydation du fer qui passe du degré II au degré III comme le montrent les spectres Mössbauer, à la température ambiante, qui permettent de suivre l'évolution des degrés d'oxydation du fer, figures 41 à 43. Après 8 heures, les présences de Fe II et de Fe III sont détectées, l'oxydation continue de Fe II visible après 24 heures conduit finalement à la seule présence de Fe III après 72 heures. Cette expérience est réalisée sous azote avec des traces d'oxygène, car l'oxydation à l'air est trop rapide pour permettre un suivi correct.

Il faut remarquer la très grande solubilité dans l'eau de cet acétate, ce qui est néfaste aux assemblages lors des tests de corrosion et provoque sans doute les décohésions rapides observées au cours de l'immersion des éprouvettes acier-EVA dans l'eau salée (déjà évoquée).



Evolution de l'acétate de fer en spectrométrie Mössbauer du fer sous azote

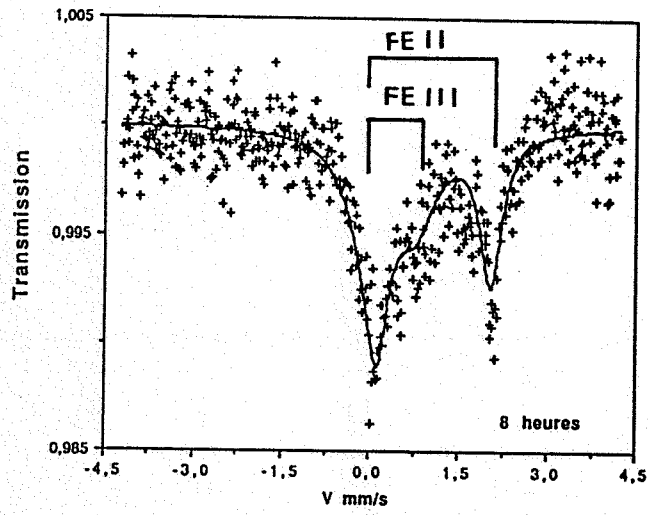


Figure 41 : Après 8 heures

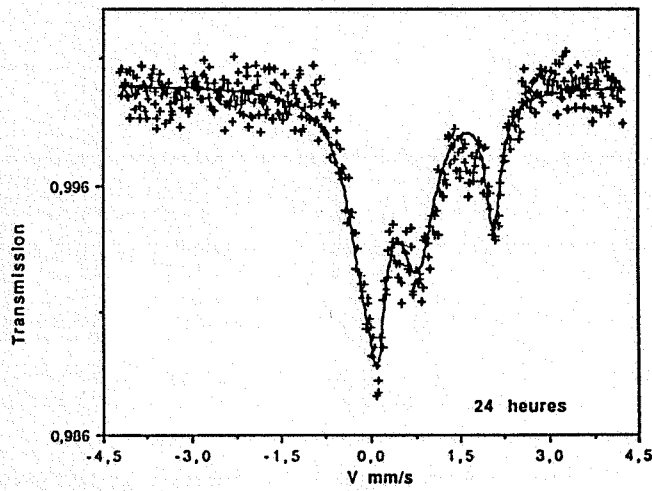


Figure 42 : Après 24 heures

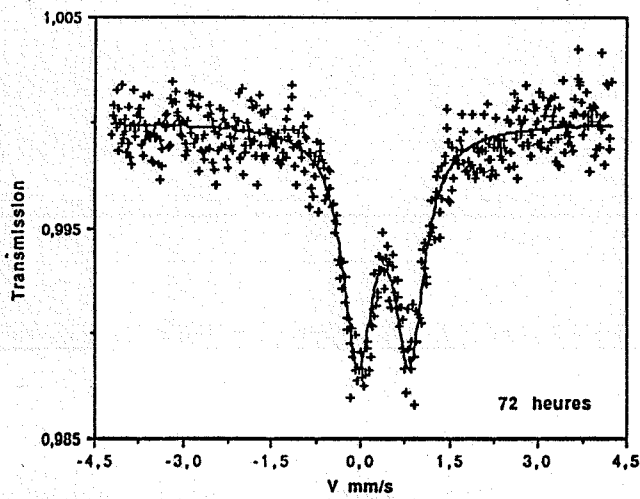


Figure 43 : Après 72 heures

A part cette oxydation de Fe II en Fe III qui accompagne certainement un changement structural de ce complexe, nous avons pu suivre la décomposition de ce produit qui aboutit à la formation d'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Deux techniques, appliquées à un acétate partiellement oxydé par une exposition à l'air, nous révèlent cette transformation :

- d'une part, la calorimétrie différentielle qui montre une perte d'eau autour de  $100^\circ\text{C}$ , figure 44. Le spectre aux rayons X est inchangé après ce pic, puisqu'il s'agit sans doute d'eau adsorbée, la signification des deux pics suivants ( $250$  et  $290^\circ\text{C}$ ), n'étant pas exactement déterminée bien que la formation de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  soit réelle dès  $220^\circ\text{C}$ .

- d'autre part, l'évolution thermomagnétique de l'acétate en ampoule scellée sous vide, figure 45, qui exprime aussi la transformation en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , par le gain de l'aimantation vers  $220^\circ\text{C}$ . On remarquera ici au cours du refroidissement, dans la gamme de température  $250$ - $300^\circ\text{C}$ , une légère réversibilité de la réaction acétate  $\leftrightarrow$  magnétite. Cet oxyde naissant apparaît donc très réactif vis-à-vis des vapeurs de décomposition de l'acétate.

## 2. Les acétates de cobalt et nickel isostructuraux

Les évolutions thermiques de ces acétates sont similaires, c'est pourquoi nous nous limiterons à l'étude de l'acétate de cobalt, par ailleurs évoqué par DOREMIEUX (21) lors de l'analyse thermique différentielle de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , figure 46. Le composé identifié par DOREMIEUX qui correspond à notre acétate apparaît après le pic c. La progression thermique provoque alors trois transformations (d, e, f), que l'auteur considère respectivement comme la perte d'acide acétique (d), la formation partielle d'oxyde (e), et les formations finales d'oxyde  $\text{CoO}$ , de cobalt  $\alpha$  et  $\beta$ . L'étude que nous avons faite en calorimétrie différentielle, figure 47, présente aussi trois transformations entre  $280$  et  $350^\circ\text{C}$  dont nous conserverons les attributions d, e, f précédentes. Deux pics supplémentaires sont observés, l'un large qui traduit le départ d'eau adsorbée vers  $100^\circ\text{C}$ , l'autre plus net à  $200^\circ\text{C}$  qui peut être expliqué par le départ de l'eau de constitution mis en évidence dans ce composé (chapitre V). L'étude thermomagnétique, figure 48, confirme les formations des cobalts  $\alpha$  et  $\beta$  magnétiques vers  $350^\circ\text{C}$  en plus du monoxyde  $\text{CoO}$ .

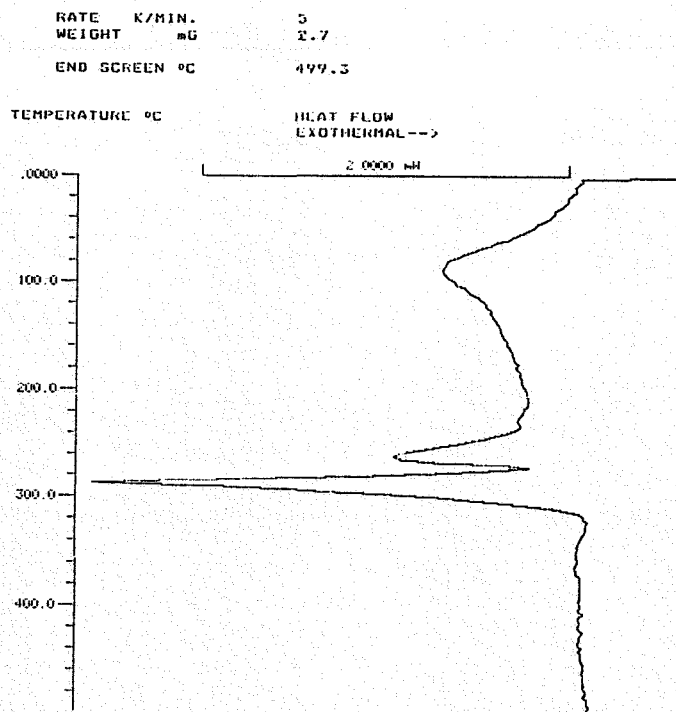


Figure 44 : Etude en DSC de l'acétate de fer issu de la réaction Fe-EVA à 250°C

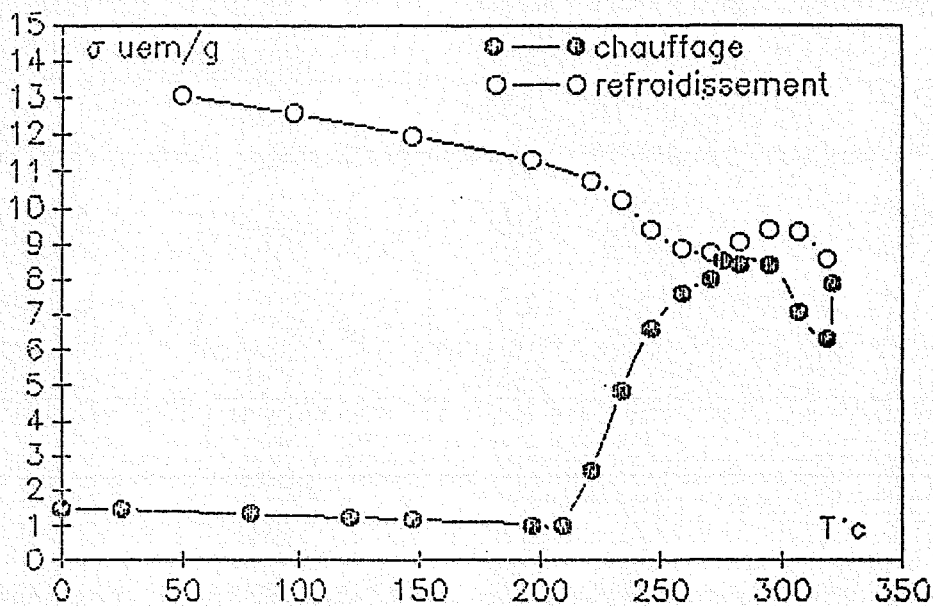


Figure 45 : Evolution thermomagnétique  $\sigma = f(T)$  de l'acétate de fer sous vide.

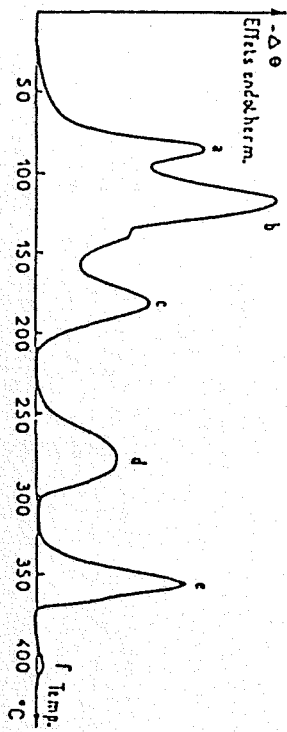


Figure 46 : Analyse thermique différentielle de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  par DOREMIEUX

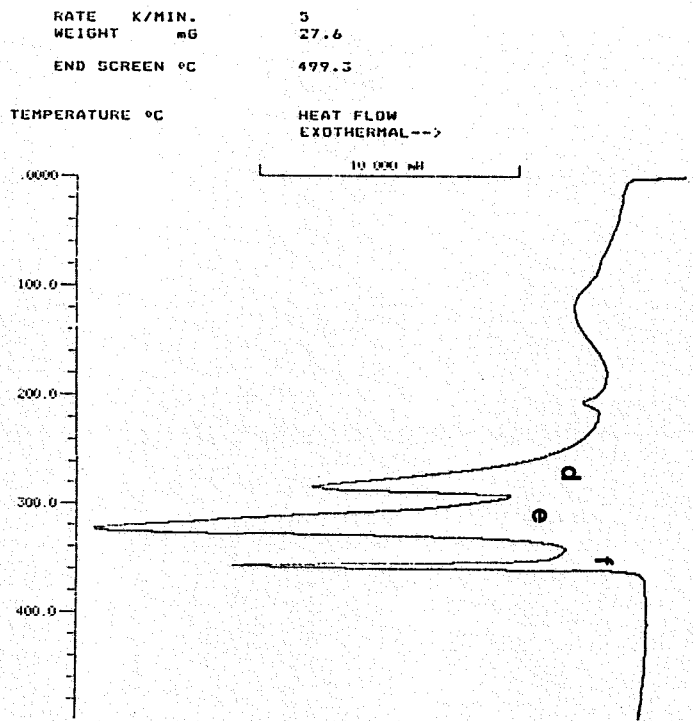


Figure 47 : Etude DSC de l'acétate de cobalt issu de  $\text{CoO-EVA } 250^{\circ}\text{C}$

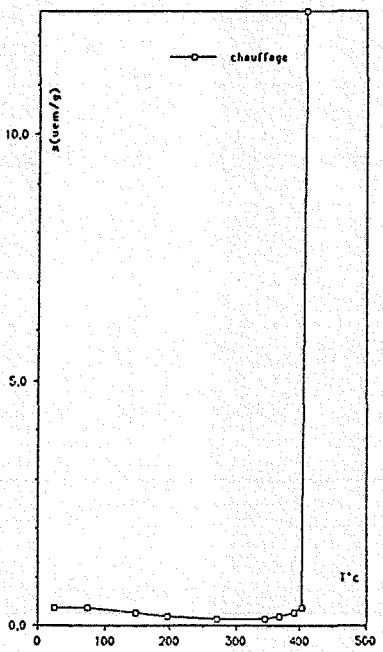


Figure 48 : Analyse thermomagnétique de l'acétate issu de  $\text{CoO-EVA } 250^{\circ}\text{C}$

Il est intéressant de constater que l'acétate de nickel produit d'une façon analogue l'oxyde NiO et les nickels  $\alpha$  et  $\beta$ .

### 3 – Les acétates de cuivre et de zinc

Nous associons ici ces deux composés car ils présentent chacun une singularité autour de 250°C lors de leurs évolutions thermiques, figures 49 et 50. Les finesses et intensités des pics concernés sont caractéristiques des changements d'états fusion ou sublimation. Nous opterons pour une sublimation car dans le cas de l'acétate de cuivre, nous avons remarqué une forte tension de vapeur à 250°C. Ce point sera développé dans la partie IV.

Le pic supplémentaire observé pour le complexe du zinc correspond à la formation d'oxyde ZnO. Pour l'acétate de cuivre, les deux pics exothermiques n'ont pu être expliqués, mais seul le cuivre métallique est détecté à l'issue du traitement thermique. Il est alors raisonnable de penser qu'une étape de réduction s'applique au moins à l'un des pics ; ceci indique toutefois que l'atmosphère de décomposition de l'acétate est assez réductrice.

### 4 - Les acétates de chrome et manganèse

Les décompositions débutent vers 300°C (figures 51, 52) ; ils apparaissent donc plus stables que les autres complexes. Les mauvaises cristallisations des produits obtenus après l'étude DSC ont empêché leur identification. Nous supposons cependant qu'ils contiennent pour l'un du chrome métal et l'autre du manganèse métal au vu des résultats précédents.

Il faut enfin remarquer que d'une part l'acétate de chrome est insoluble dans l'eau et que d'autre part les meilleurs résultats relatifs aux tests de corrosion ont été obtenus au moyen d'un acier chromaté à l'interface polymère-acier. Ces deux faits corrélés à la plus grande stabilité thermique de l'acétate de chrome présagent d'une liaison acier chromaté-polymère plus forte par le biais de ce complexe.

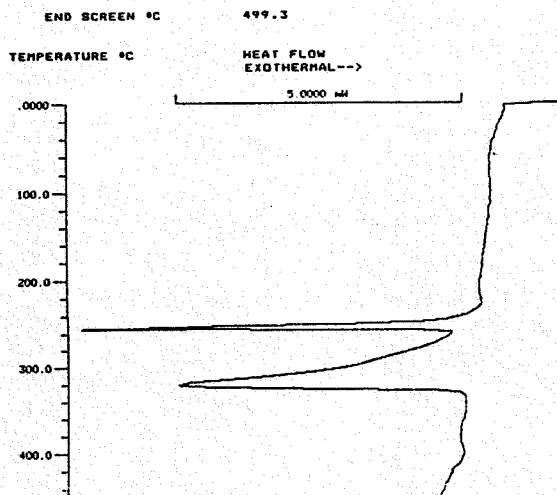


Figure 49 : Etude DSC de l'acétate de zinc

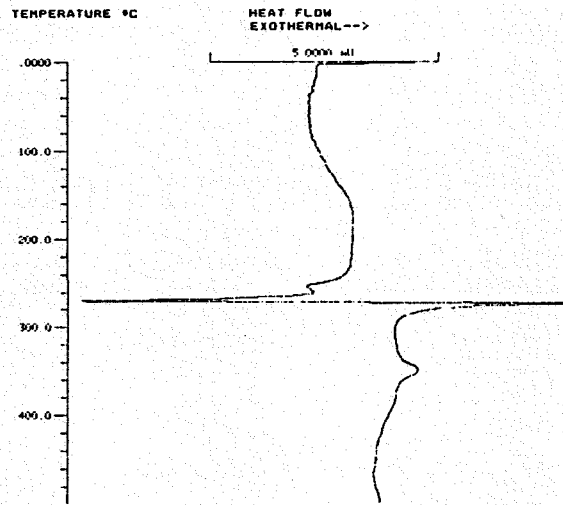


Figure 50 : Etude DSC de l'acétate de cuivre

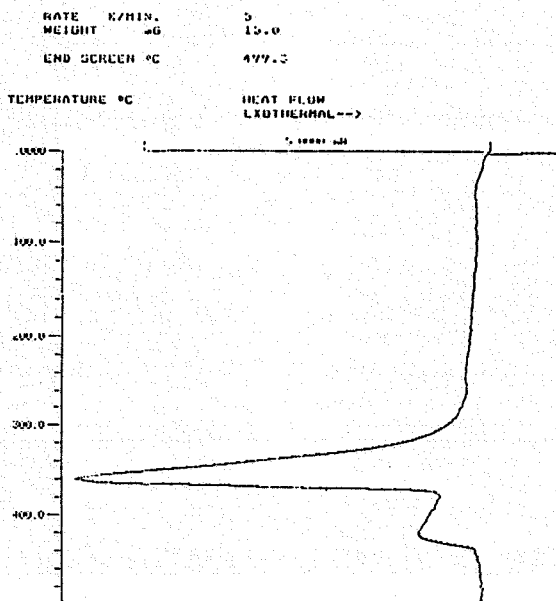


Figure 51 : Etude DSC de l'acétate de chrome

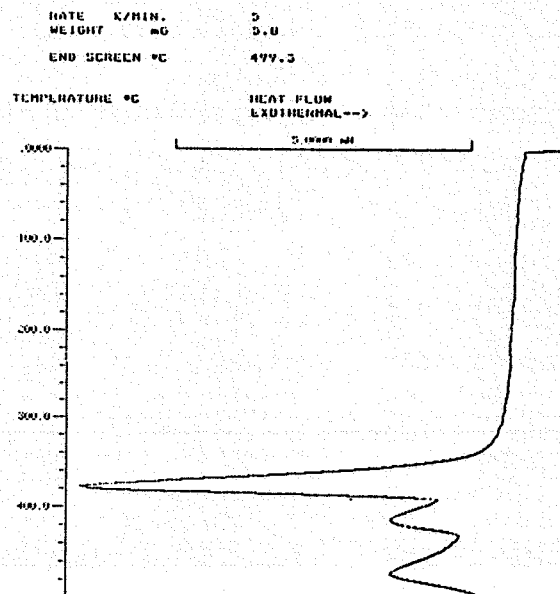


Figure 52 : Etude DSC de l'acétate de manganèse

#### IV - INFLUENCE DES FAIBLES TENSIONS DE VAPEUR SUR LES EQUILIBRES METAL-OXYDE-POLYMERE

L'observation des réactions précédentes, fruits de la réactivité entre un polymère (EVA) et les oxydes et métaux de transition, nous a amené à constater soit la formation d'oxydes métalliques à 300°C, soit la formation de complexes pour de plus basses températures (250, 200°C). Nous allons juger à présent de l'influence de très faibles tensions de vapeur dans l'explication de tels mécanismes.

Ce sera l'évolution de la pression d'oxygène dans les systèmes métal-oxyde qui constituera le support de notre raisonnement.

##### 1 - Rappels thermodynamiques

Soit une réaction  $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightarrow AB_{\text{solide}}$  pour laquelle on connaît les données thermodynamiques standards,  $\Delta H^{\circ}_{f298}$ ,  $S^{\circ}_{298}$  et  $C_p$ , des réactifs et produits. On a à 298°K :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{f298}(AB) - \Delta H^{\circ}_{f298}(B)$$

$$\Delta S^{\circ}_{f298} = S^{\circ}_{298}(AB) - S^{\circ}_{298}(A) - S^{\circ}_{298}(B)$$

d'où :

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298 \Delta S^{\circ}_{298}$$

Les termes énergétiques  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  évoluent en fonction de la température, toutefois pour déterminer l'enthalpie libre de la réaction à toute température, on montre que ces évolutions sont négligeables du fait des faibles valeurs où interviennent les  $C_p$ .

On peut donc considérer que, en première approximation, pour toute réaction chimique, la variation thermique de l'enthalpie libre est linéaire selon :

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$$

Dans ce type de réaction chimique, le désordre diminue, ce qui se traduit par une variation d'entropie négative :  $\Delta S^{\circ}_{298} < 0$ . Pour que la réaction ait lieu d'un point

de vue thermodynamique, il faut que  $\Delta G_T$  soit négatif, ce qui pour  $P_B=1$  atmosphère impose :

$$|\Delta H^{\circ}_{298}| > |T\Delta S^{\circ}_{298}|$$

Ceci veut dire qu'il existe une certaine température  $T_i$ , appelée température d'inversion, à partir de laquelle la réaction  $A + B$  n'a plus lieu ; c'est le composé AB qui se dissocie et impose sa pression partielle gazeuse telle que :

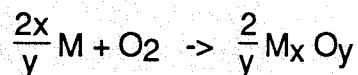
$$\text{Log } P_B = \frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{RT} - \frac{\Delta S^{\circ}_{298}}{R}$$

En conclusion, tout système chimique qui engage un élément A et un de ses sels AB, est en équilibre avec une tension de vapeur B du gaz.

## 2 - Les équilibres métal-oxyde

En prenant comme référence 1 molécule d'oxygène dans l'oxydation des métaux, il est possible de suivre l'évolution de l'oxydabilité de ceux-ci ou, ce qui est équivalent, l'évolution de la stabilité thermique de leurs oxydes.

L'équation générale d'oxydation du métal M s'écrit :



D'après les données thermochimiques, on peut calculer l'équation  $\Delta G^{\circ}_T$  pour chaque système  $M/M_xO_y$ ,

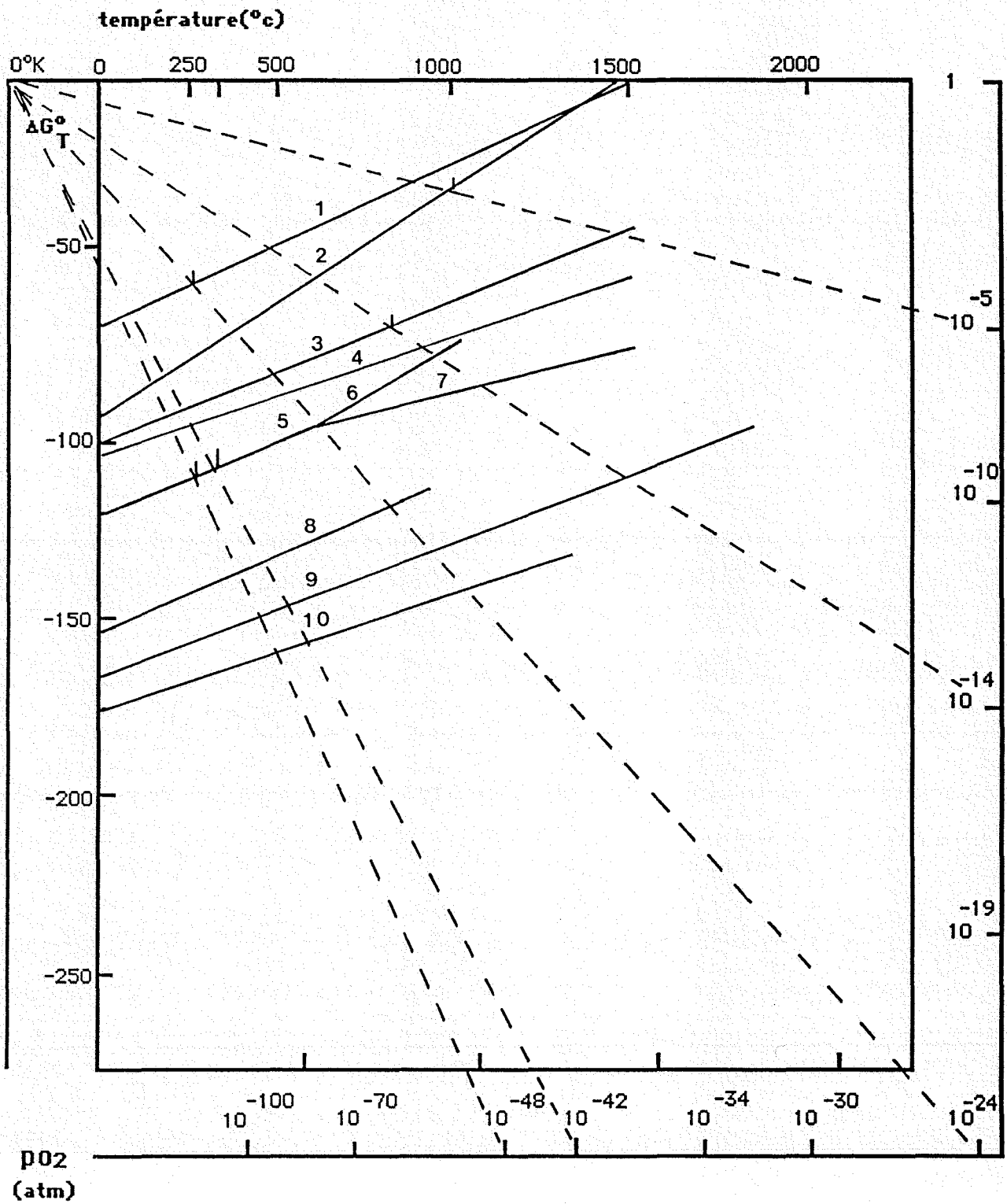
$$\Delta G^{\circ}_T = \frac{2}{y} \Delta H^{\circ}_f{}_{298}(M_xO_y) - T \left[ \frac{2}{y} S^{\circ}_{298}(M_xO_y) - S^{\circ}_{298}(O_2) - \frac{2x}{y} S^{\circ}_{298}(M) \right]$$

et tracer ainsi le diagramme d'Ellingham (4).

Nous le montrerons ici pour Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ce qui nous permet d'observer la gradation de l'oxydabilité de ces métaux (figure 53). Mais ce qui est le plus important, c'est la détermination de la pression d'oxygène d'équilibre de chaque système à toute température T.



Figure 53 : Diagramme d'Ellingham



où 1 représente le système Cu/CuO,  
 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 3 Ni/NiO  
 4 Co/CoO  
 5 Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 6 FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

7 Fe/FeO  
 8 Zn/ZnO  
 9 Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 10 Mn/MnO

En effet, à l'équilibre :

$$\Delta G_T = 0 = \Delta G^\circ_T - RT \ln P_{O_2}$$

d'où 
$$\Delta G^\circ_T = RT \ln P_{O_2}$$

On peut ainsi construire sur le diagramme l'échelle des  $P_{O_2}$  pour obtenir la famille de courbes  $RT \ln P_{O_2}$  à comparer aux  $\Delta G^\circ_T$ .

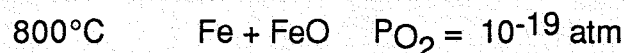
Pour le système  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ , la pression d'équilibre est alors 1 atm. à  $1500^\circ C$ ,  $10^{-5}$  atm à  $1000^\circ C$  ; pour le système  $Fe/Fe_3O_4$  qui nous intéresse, on a  $10^{-42}$  atm à  $300^\circ C$  et  $10^{-48}$  atm à  $250^\circ C$ .

Ceci implique que, à  $250^\circ C$ , du fer placé en présence d'un système dont la pression d'oxygène est supérieure à  $10^{-48}$  atm, s'oxydera en magnétite.

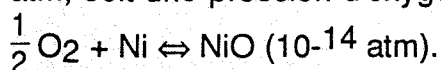
### 3 - Les réactions chimiques sans contact

Nous venons de voir que chaque système métal-oxyde fixe sa pression d'oxygène d'équilibre à toute température ; si un réactif quelconque est mis en présence de ce système en excès, il réagira pour se fixer à cette même pression d'équilibre.

A titre d'exemple, considérons le mélange Fe-FeO dans une enceinte fermée dans laquelle on fait le vide (ampoule scellée sous vide) ; chauffé à  $800^\circ C$ , la pression d'oxygène dans l'ampoule s'établit à  $10^{-19}$  atm.



Faisons la même opération en plaçant un peu d'oxyde de nickel à l'autre extrémité de l'ampoule. A  $800^\circ C$ , l'oxyde de nickel sera soumis à une  $P_{O_2} = 10^{-19}$  atm, soit une pression d'oxygène inférieure à celle de son équilibre :



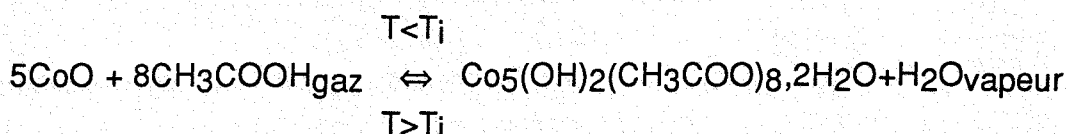
La plus faible pression d'oxygène imposée par le système Fe/FeO en excès provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de réduction de l'oxyde NiO pour aboutir à la réaction :



MILLON et EVRARD (31) ont montré le caractère fondamental de cette réaction, pour l'adhérence de l'émail dans l'acier. C'est ici une précipitation de nickel dendritique à l'interface acier-émail qui procure une bonne adhérence.

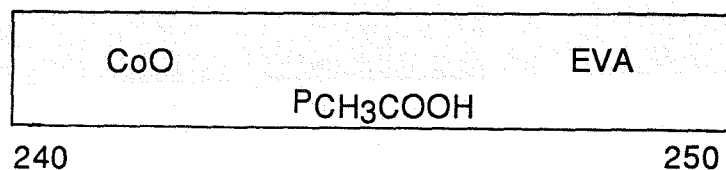
La caractéristique essentielle de ce type de réaction réside dans la faculté de transport de l'oxygène, même à des pressions de vapeur très faibles, pour la fixation du système à la pression d'oxygène de l'équilibre majoritaire métal-oxyde.

Notre étude apparaît plus complexe car ici plusieurs gaz issus de la dégradation thermique du polymère EVA sont susceptibles d'intervenir dans les réactions métaux-polymères (cf. paragraphe 4). Toutefois, la résolution structurale de l'acétate de cobalt (Chapitre V), nous permet d'envisager dans ce cas précis, l'action principale de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH. La réaction est ici:



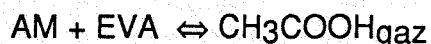
où T<sub>i</sub> est la température d'inversion de la réaction.

La tension de vapeur en CH<sub>3</sub>COOH du polymère EVA, même faible est suffisante pour que la réaction s'opère :



Par analogie avec les systèmes métaux-oxydes qui prennent en compte la pression d'oxygène, c'est ici la pression d'acide acétique qui gère la formation des

cristaux d'acétates. Il faut noter que le polymère est le siège de l'échange d'acide acétique. Il est donc le lieu d'un équilibre acide-base qui peut être modifié par l'adjonction d'oxydes d'adhérences comme l'anhydride maléïque (AM). On peut concevoir en effet que l'anhydride acide déplace l'équilibre



dans le sens propice à l'augmentation de  $\text{PCH}_3\text{COOH}$ , car le polymère se retrouve ainsi avec une acidité en excès.

#### 4 - Détermination des vapeurs réactives de EVA

L'acide acétique est sans doute la vapeur la plus réactive, issue de la thermolyse de l'éthylène vinyle acétate, cependant elle ne constitue qu'un élément parmi l'ensemble des produits de dégradation de ce polymère. Afin d'établir la nature de ces produits, il a été procédé à une analyse des gaz par spectroscopie de masse lors d'un chauffage sous vide EVA à la vitesse de 1°/s. Ces travaux réalisés par Mlle BISTAC (8) montrent, sans ambiguïté, l'émission d'acide acétique dès 90°C. Toutefois l'ensemble des spectres présentés à la fin de ce paragraphe, témoigne de la complexité des émissions gazeuses. Nous avons donc entrepris les résolutions des autres spectres.

Après un bref rappel concernant la technique mise en oeuvre, suivi des principes de notre démarche, nous proposerons des molécules qui rendent compte des résultats expérimentaux.

##### a) Rappel

La méthode de détermination des poids moléculaires au moyen d'un spectrographe de masse est des plus précises. L'appareil se compose de trois parties principales comme l'illustre la figure 54 : une source d'ions gazeux, une région où, sous vide et sous l'action d'un champ magnétique, les ions possédant différents rapports charge-masse sont contraints de suivre des trajectoires différentes, puis un détecteur qui repère ces trajectoires.

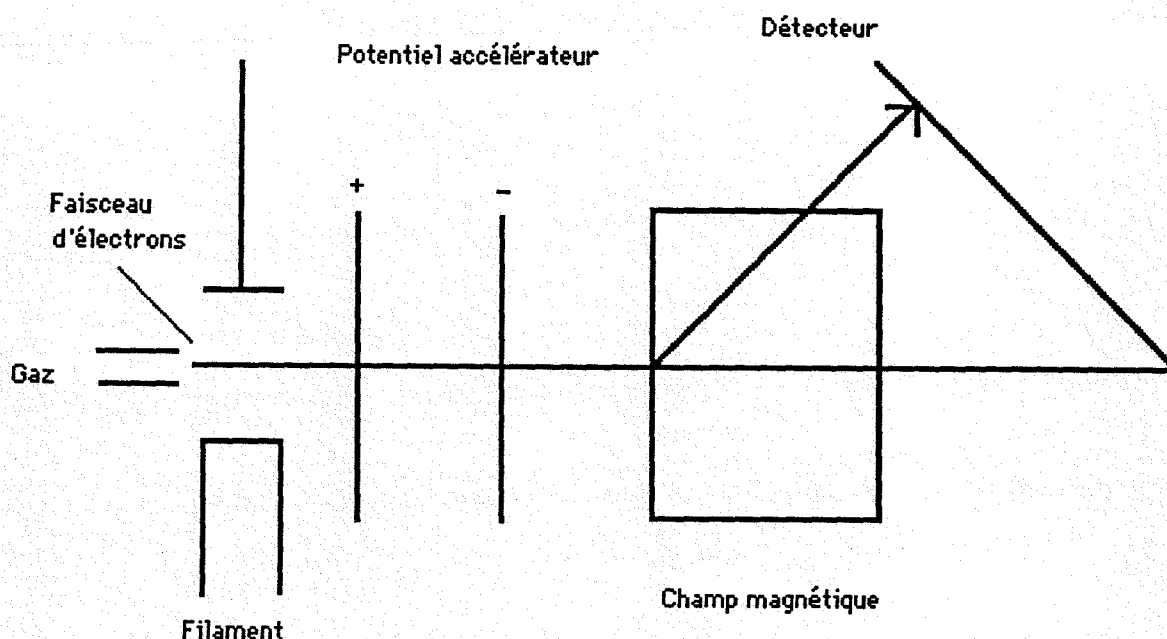


Figure 54 : Représentation schématique d'un spectrographe de masse

La source d'ion est une chambre dans laquelle un faisceau d'électrons, émanant d'un filament chauffé, et accélérés, bombardent les molécules gazeuses issues du chauffage du polymère. La collision des électrons avec les molécules gazeuses produit des ions positifs dont quelques-uns ne sont que des fragments de la molécule originale. Ces ions accélérés par un champ électrique subissent ensuite l'action d'un champ magnétique qui les force à parcourir une trajectoire circulaire dont les rayons sont donnés par l'égalité  $\frac{1}{R^2} = \left( \frac{B^2}{2V} \right) \frac{e}{m}$  où B est la valeur du champ magnétique, V la différence de potentiel et  $\frac{e}{m}$  le rapport de la charge de l'ion à sa masse. Le détecteur intercepte alors les trajectoires et enregistre l'intensité de chaque faisceau d'ions.

On observera sur les spectres obtenus l'intensité relative à la quantité d'ions en fonction de la température pour des masses s'échelonnant de 40 à 111 g.

## b) Principes de l'étude

Nous ne possédions aucune donnée propre aux espèces gazeuses autre que celle du spectre n°7 qui traduit le départ d'acide acétique,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de masse molaire 60 g, dès  $90^\circ\text{C}$ . Nous avons alors entrepris une démarche systématique, en cinq phases, qui a consisté à :

- relever les similitudes des spectres quant à leur allure, fonction de la quantité d'ions émis et de la température. Les spectres 6, 8, 11, par exemple, ont la même forme et débutent à la même température de  $50^\circ\text{C}$ .
- effectuer la combinaison des masses associées à chaque groupe de spectres; Ainsi pour le triplet précédent, nous avons obtenu les masses  $(57 + 73) = 130$  ;  $(73 + 111) = 184$  ;  $(57 + 111) = 168$  ;  $(57 + 111 + 73) = 241$  correspondant respectivement aux associations (6,8) ; (8,11) ; (6,11) ; (6,8,11).
- adopter toutes les formulations possibles pour chacune des dernières masses, en ne retenant toutefois que la combinaison des éléments C, O, H.
- ne retenir des formules précédentes que celles recensées par la littérature (32)
- sélectionner finalement les molécules dont la scission ne provoque que des fragments de masses observées expérimentalement.

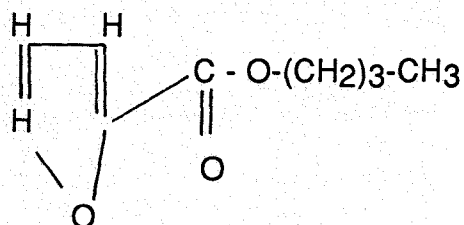
## c) Résultats

Le dégagement d'acide acétique nous apparaît très important, car il confirme les réactivités déjà décrites. L'émission de cet acide qui débute vers  $90^\circ\text{C}$  et atteint son apogée à  $360^\circ\text{C}$ , nous indique un large intervalle de température où les acétates métalliques sont susceptibles de se former lors des réactions métal-EVA.

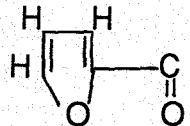
Dans le cas des sandwich acier-EVA résultant d'un procédé de thermocollage, il est intéressant de constater que l'élévation brutale de la température du polymère, initialement à l'ambiante et finalement à  $200^\circ\text{C}$  au contact de l'acier, provoque sans aucun doute le départ d'acide acétique. L'étude en spectroscopie de masse simule en effet fort bien un tel processus par un chauffage rapide ( $1^\circ/\text{s}$ ).

Les autres molécules que nous avons identifiées ne sont pas spécifiques des polymères de type acétate. L'étude nous a révélé en effet les produits suivants :

- butylester-2-furan acide carboxylique qui apparaît dès 50°C

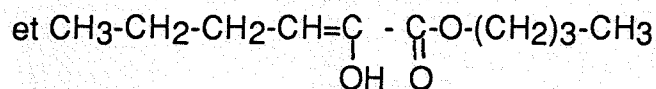
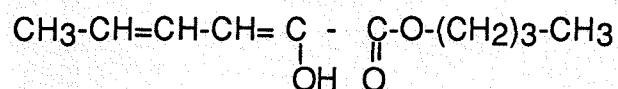


A titre d'exemple, nous examinerons la scission de cette molécule qui donne soit les groupements  $C_4H_9$  de masse 57g et  $C_4H_3OCOO$  de masse 111g, soit les groupements  $OC_4H_9$  de masse 73g et  $C_4H_3OCO$  de masse 85g. On observe en effet tous ces fragments sur les spectres 6, 11, 8, 10 respectivement.

Cette molécule s'apparente au furaldéhyde (  ), dont les dérivés

sont largement utilisées en tant que plastifiants, dans l'industrie des polymères. Lors de sa scission cette molécule fournit un groupement butyl ester

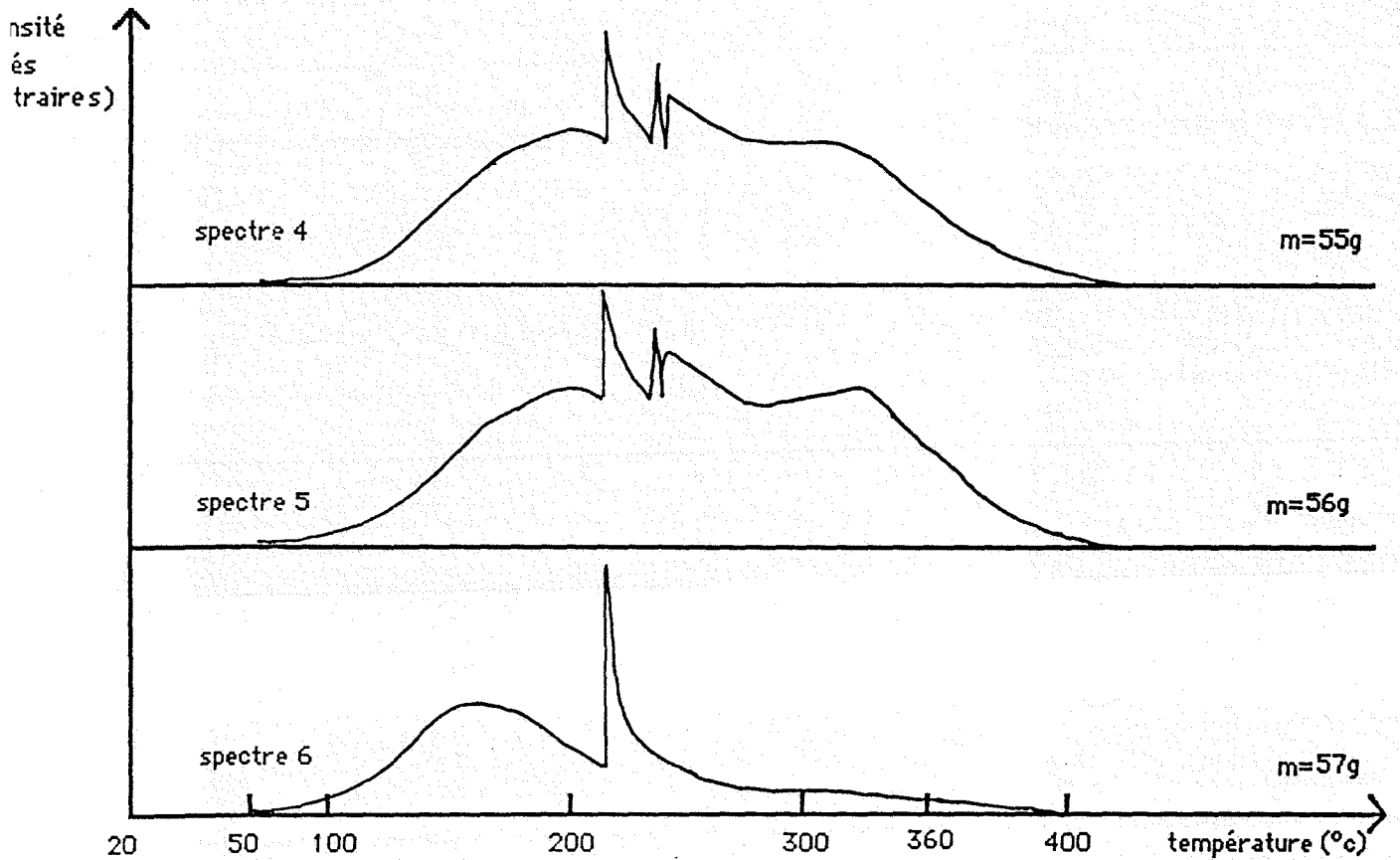
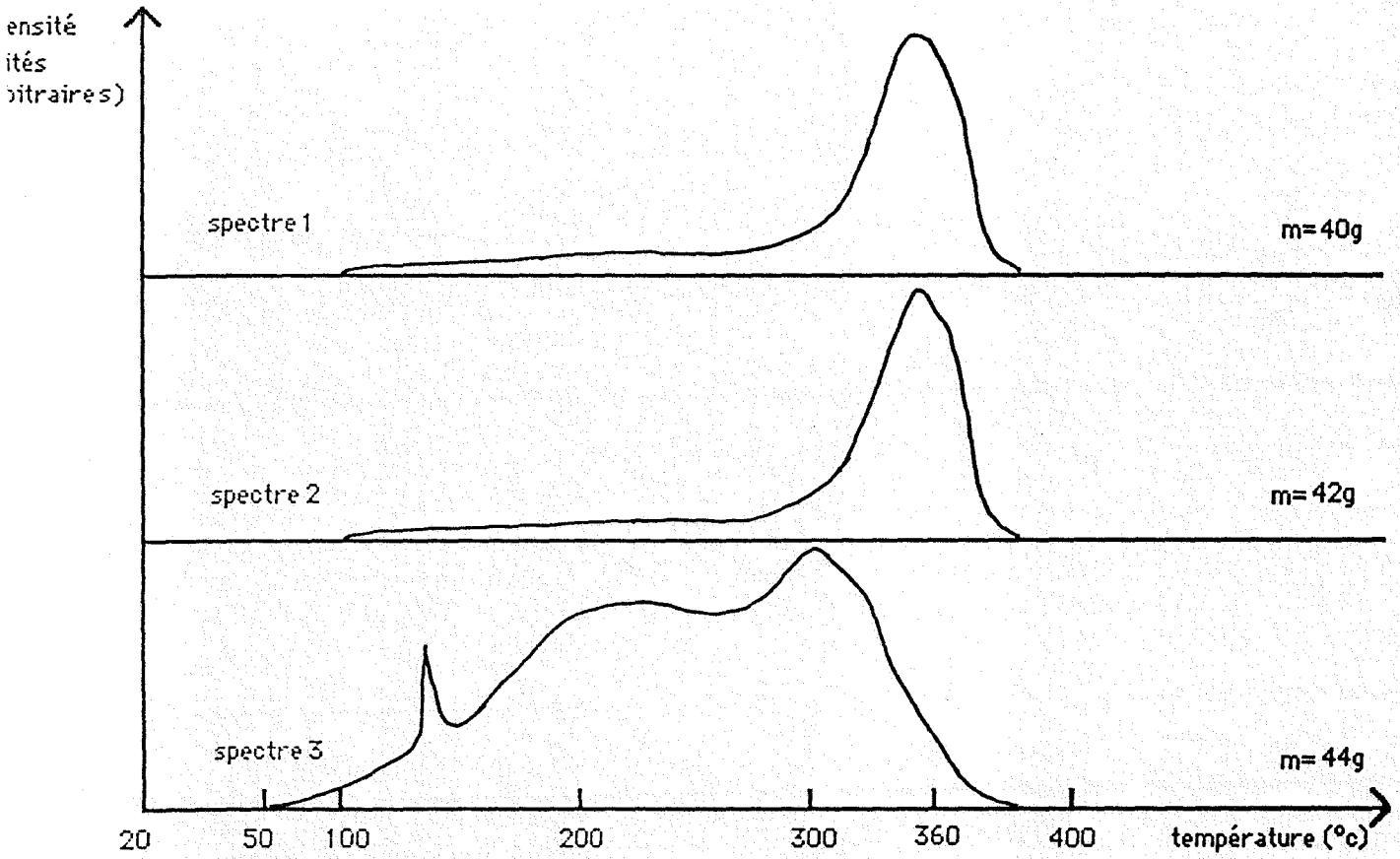
"-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>" très réactif, car sa présence est observée dans la structure de l'acétate de chrome décrite Chapitre V. Nous avons également déterminé deux autres molécules contenant le motif butyl ester dont les scissions permettent d'expliquer l'observation des masses 55, 56, 83g :



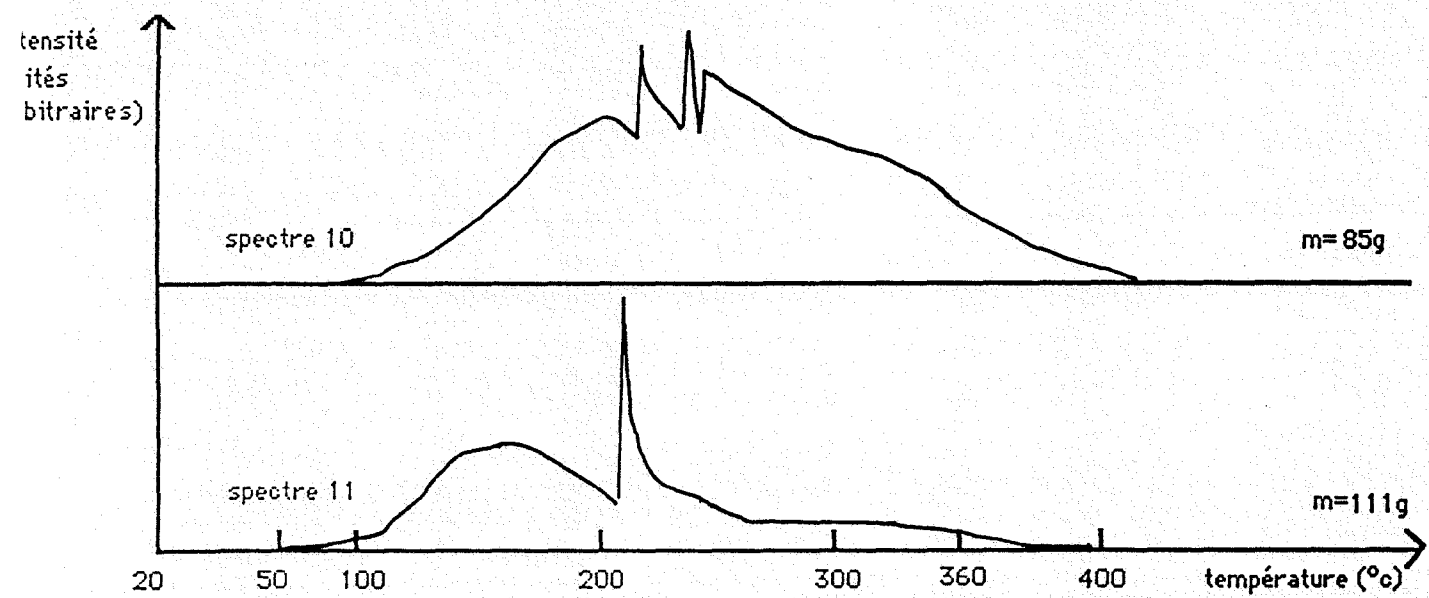
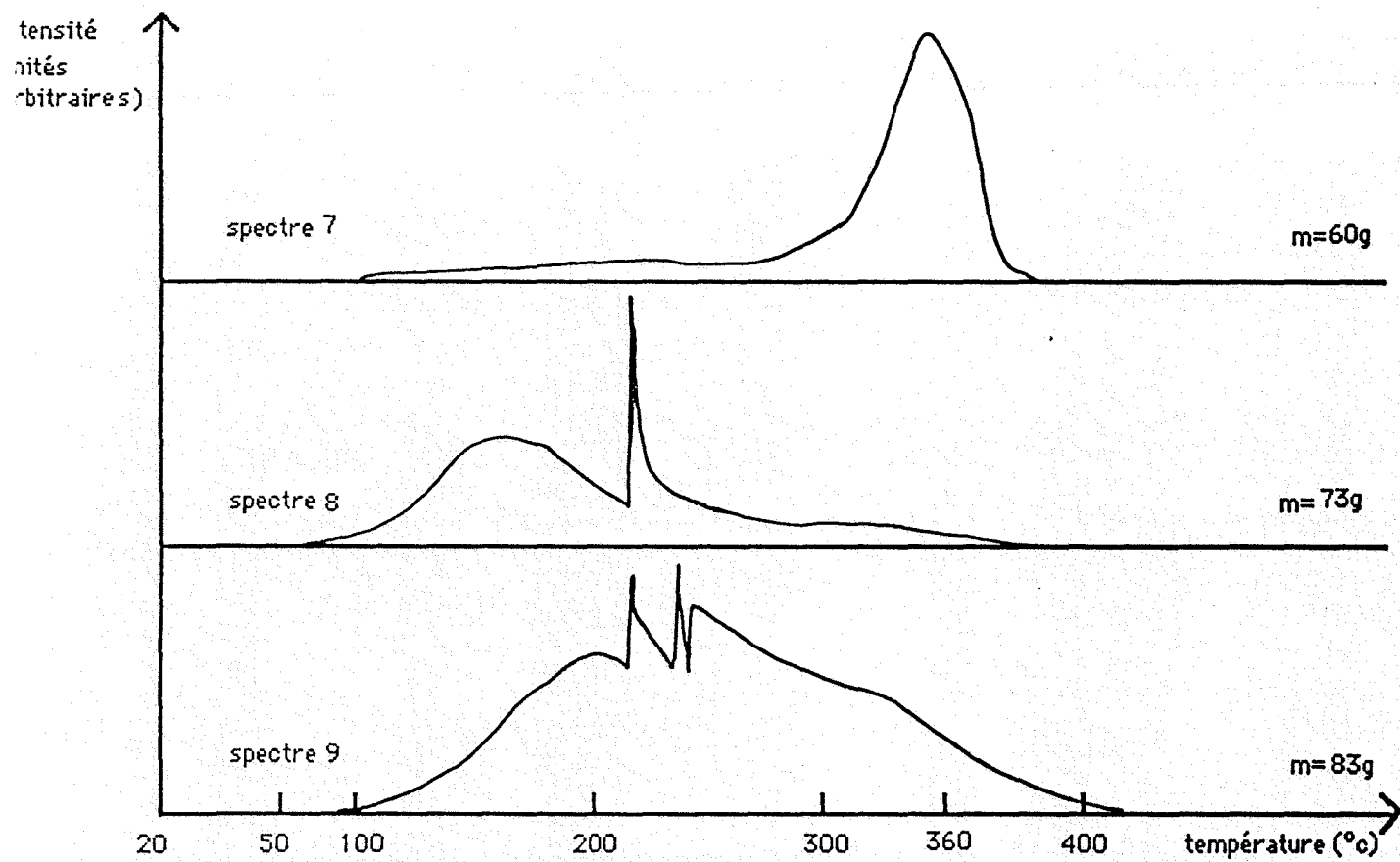
- mais aussi le gaz carbonique CO<sub>2</sub> de masse 44g vaporisé à 50°C

- et les molécules CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>=C=O de masses respectives 40 et 42g qui accompagnent l'émission d'acide acétique à partir de 90°C.

Etude en spectroscopie de masse du polymère EVA  
avec une élévation de la température de 1°/s



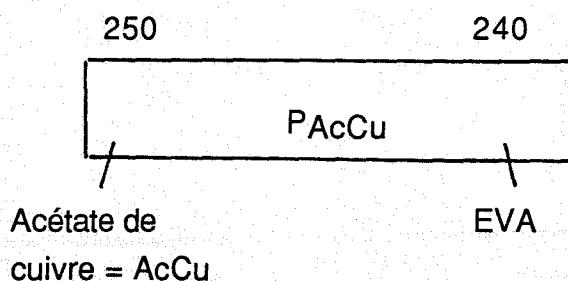




## 5 - Tension de vapeur des acétates métalliques

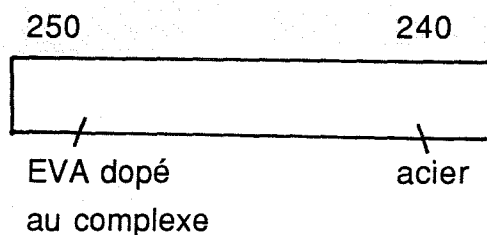
Au stade de notre développement, il apparaît nettement que les vapeurs des polymères peuvent réagir avec les métaux et former des complexes, acétates dans le cas de EVA. Nous constaterons à présent que ces complexes possèdent aussi une tension de vapeur.

Dans un système clos (ampoule scellée sous vide), nous avons réuni l'acétate de cuivre (produit de la réaction EVA-CuO à 250°C) et le polymère EVA selon le schéma suivant :



L'action simultanée du gradient thermique et de la tension de vapeur  $P_{AcCu}$  du complexe permet le transfert du sel au sein de la matrice polymérique. Cette dernière change de teinte et prend une couleur rouge. Cette réaction sans contact, ne s'explique que par l'existence d'une tension de vapeur du complexe. Ce constat est très important car il nous montre l'affinité de tels complexes pour le polymère EVA, nous verrons d'ailleurs que leurs structures favorisent de telles réactions (Chapitre V).

Cette dissolution du complexe dans le polymère est de plus réversible, comme le confirme l'expérience suivante où le polymère dopé au cuivre est mis en présence d'acier en ampoule scellée sous vide :



Après un recuit de 12 heures, un film de cuivre métallique recouvre la surface de l'acier. Sur le diffractogramme, figure 55, on relève en plus des réflexions du fer, celles relatives au cuivre métal. L'acétate s'est donc transporté du polymère vers l'acier, au contact duquel il a subi une réduction.

Pour expliquer cette réduction, il faut se référer au diagramme d'Ellingham (figure 53), qui stipule que la pression d'oxygène imposé par le système Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est de 10<sup>-48</sup> atm à 250°C alors que celle du système Cu/CuO avoisine 10<sup>-24</sup> atm. à cette température. Ce déséquilibre provoque un déplacement du système suivant :

$\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CuO}$  dans le sens de la réduction de l'oxyde. Ce phénomène est analogue à celui de l'oxyde NiO dans l'émail.

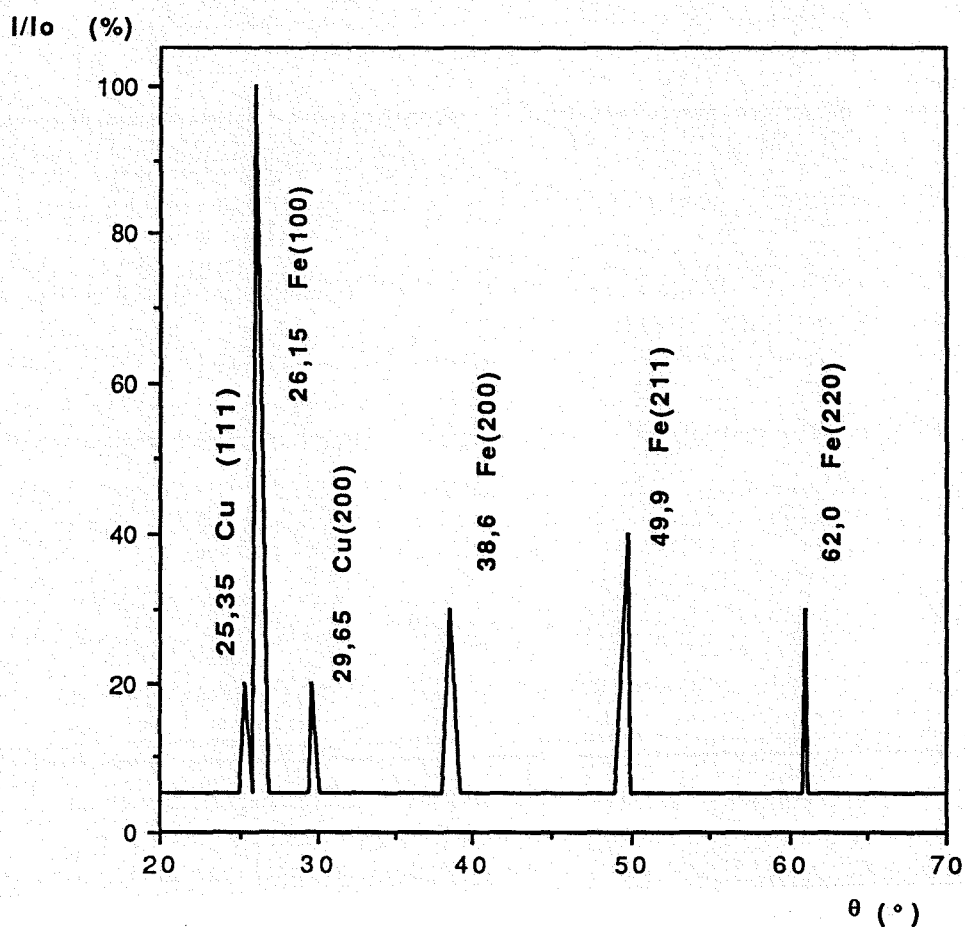


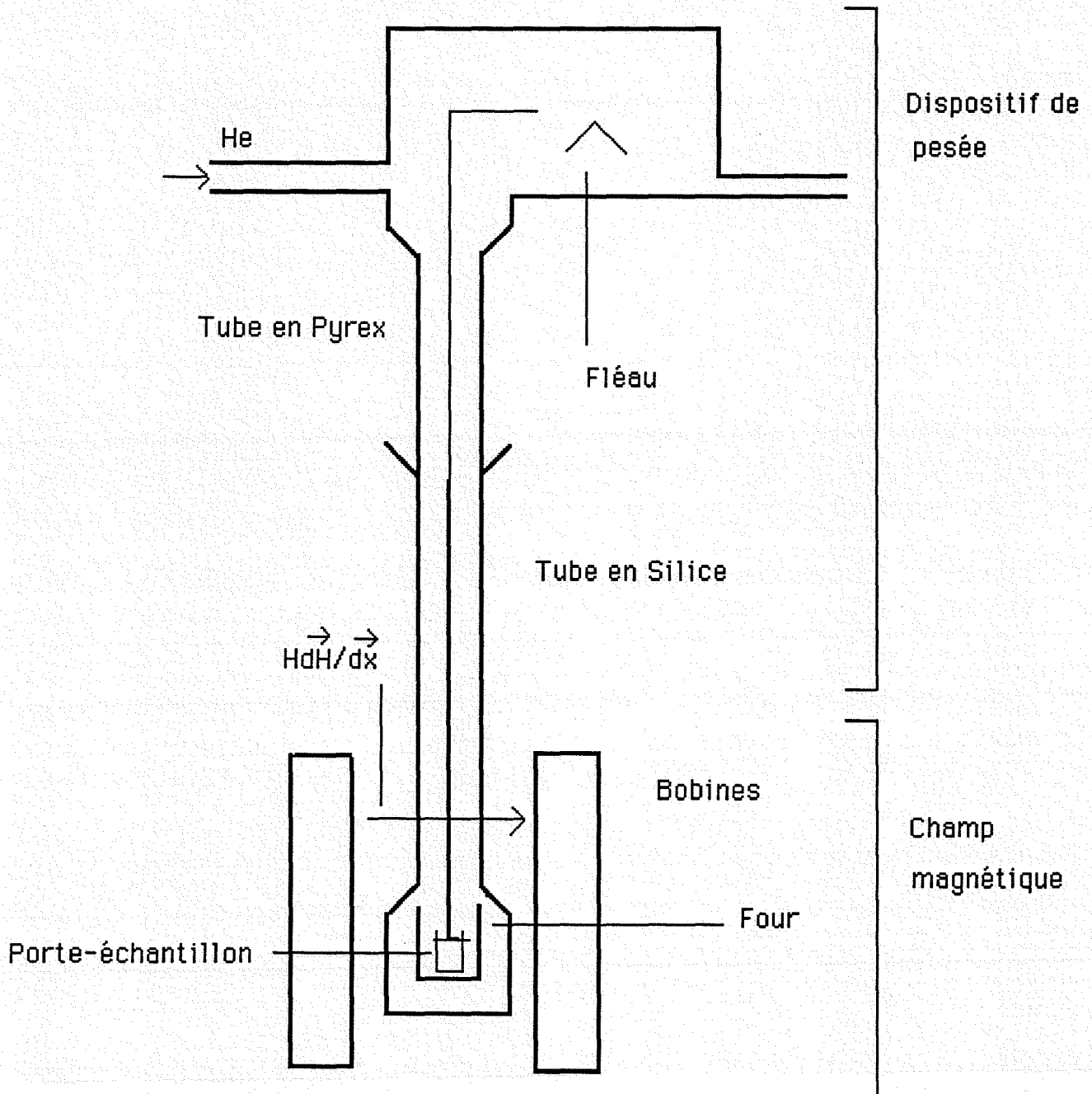
Figure 55 : Diffractogramme de l'acier mis en présence du polymère EVA qui a dissous de l'acétate de cuivre, 250°C 12 heures sous vide.

## CONCLUSION

Cette étude montre clairement que des processus chimiques sont susceptibles de se produire lors des assemblages métal-polymère. La tension de vapeur des polymères joue ici un rôle fondamental car, associée à la température, elle détermine la nature des interactions. Il apparaît ainsi qu'un polymère comme EVA a une action oxydo-réductrice à 300°C alors que des températures plus basses 250°C, 200°C proches des conditions du thermocollage, favorisent la formation de complexes, acétates pour EVA. Ces chélates sont observés pour tous les métaux étudiés (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn) à l'exception du nickel qui catalyse la décomposition des vapeurs du polymère. Ces composés que l'on peut considérer comme des complexes métal-oxygène-groupement organique sont en accord avec les conclusions de BICKERMAN et nous semblent très importants pour comprendre comment les fonctions réactives de polymères (souvent de nature carboxylate), se lient aux métaux. Les études structurales du Chapitre V nous seront par conséquent très utiles. Mais nous nous intéresserons auparavant à des traitements du polymère ou de l'acier qui modifient les réactivités primaires.

## Annexe

### la balance magnétique de Faraday (schéma)



## Références bibliographiques

- 1 - Handbook of Chemistry and Physics  
57° édition 1976-77, p.D45
- 2 - J. BERNARD, A. MICHEL  
Métallurgie Générale, Ed. Masson, 1969, p.60
- 3 - C. BOIZIAU  
La Recherche, 1988, 201, p.890
- 4 - J. BERNARD, A. MICHEL  
Métallurgie Générale, Ed. Masson, 1969, p.434
- 5 - G.G. De BARROS, F. GALEMBECK  
J. Polym . Sci, Part A, 1987, 25, p.2369
- 6 - F. GALEMBECK  
J. Appl . Polym . Sci, 1980, 25, p.1427
- 7 - Y. BANDO, S. HORII  
Japn . J . Appl . Phys, 1977, 17, p.1037
- 8 - S. BISTACK  
CNRS Mulhouse, Thèse à paraître 1992
- 9 - M. MARK, T. ALFRED et B.B. MESEOLIAN  
Etat actuel de la Chimie et de la Physique des molécules géants, 1950,  
p.274
- 10 - J.L. MATTHEWS, M.S. PEISER  
Acta Cryst., 2, 1949, p.85
- 11 - C.W. BUNN  
Trans. Faraday Soc., 35, 1939, p.482
- 12 - BREDIG et ALLOLIO  
Z . Physik . Chem, 1927, p 126
- 13 - H. WEIK  
Am . Phys . Soc, 1965, 10, p.1140
- 14 - C. BONELLE et V.F. JACQUOT  
C.R. Acad. Sc. Paris, 1961,, 252, p.1448
- 15 - J.L. DOREMIEUX  
Reactiv. Solids. Proc. Int. Symp., 1972, p.446
- 16 - L. ANGELY  
C.R. Acad. Sc. Paris, 1978, 286, p.307
- 17 - WHITE et BENTON

- J . Phys . Chem, 1931, 35, p 1784
- 18 - BEECK, SMITH et WHEELER  
Proc. R . Soc . Lond, 1940, 177, p.62
  - 19 - J. EBERT  
J. Phys . Chem, 1935, 39, p.421
  - 20 - MAZZA et NASINI  
Phil. Mag. , 7, 1929, p.301
  - 21 - J.L. DOREMIEUX  
Bull . Soc . Chim . Fr, 1967, 12, p.4586
  - 22 - T.R. LOMER et K. PERERA  
Acta Cryst., 1974, B30, p.2912
  - 23 - ibid., p.2913
  - 24 - J.N. Van NIEKERK et F. SCHOENING  
Acta Cryst., 1953, 6, p.227
  - 25 - L.W. HESSEL  
Rec . Trav . Chim . Pays-Bas, 1969, 88, p.545
  - 26 - S.C. CHANG et G.A. JEFFREY  
Acta Cryst., 1970, B26, p.673
  - 27 - B.N. FIGGIS  
Nature, 1965, 205, p.694
  - 28 - M.B. ROBIN et P. DAY  
Adv . Org . Chem . Rad . Chem, 1966, 10, p.248
  - 29 - R.G. RECU et D. LUPU  
Rev . Roum . Chim, 1971, 16, p.1811
  - 30 - T. CHESTER et al  
Inorg. Chem., 1981, 20, 679
  - 31 - E. MILLON et O. EVRARD  
Thèse 1987 (Nancy I)
  - 32 - Handbook of Chemistry and Physic  
57e édition, 1976-77, p. C-615

## **CHAPITRE IV**

### **MODIFICATION DES REACTIVITES ACIER-POLYMERE**

#### **Introduction**

#### **I - Modification de la réactivité du polymère**

- 1 - Utilisation d'une base
- 2 - Utilisation d'un alcool
- 3 - Traitement oxydant du polymère EVA

#### **II - Traitement de l'acier**

- 1 - Intérêt des éléments zinc et nickel à la surface de l'acier
  - a - Le cas du nickel
  - b - Les alliages zinc-nickel
- 2 - Rôle d'un sulfure de fer sur l'adhérence acier-polymère

#### **Conclusion**



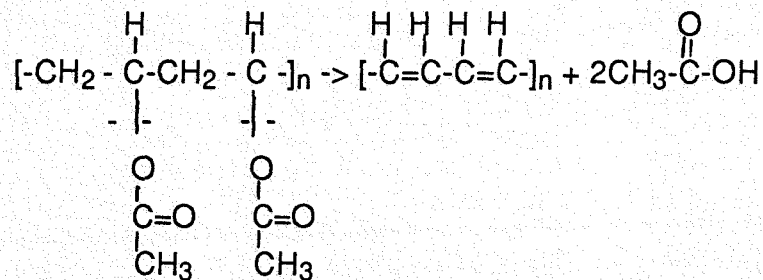
## INTRODUCTION

En présence d'un environnement agressif (brouillard salin, humidité...), une meilleure durabilité des assemblages collés acier-adhésif s'acquiert souvent à la suite de traitements chimiques ou électrochimiques de la surface métallique. Nous en proposerons quelques exemples originaux qui, appliqués aux composites acier-EVA, procurent une protection du métal vis-à-vis des vapeurs réactives issues de la dégradation thermique du polymère. Ces traitements font appel soit à des éléments métalliques (nickel et zinc) dont nous avons précédemment déterminé les interactions avec le polymère, soit à un chalcogénure (le sulfure) dont l'intérêt est fréquemment évoqué pour présenter le modèle chimique de l'adhérence.

Une autre façon d'appréhender l'étude des composites acier-polymère concerne la réactivité de ce dernier, que nous avons largement développé au cours des travaux précédents. Nous apprécierons ici l'effet de traitements chimiques simples qui modifient sensiblement cette réactivité.

## I- MODIFICATION DE LA REACTIVITE DU POLYMERE

Le caractère essentiel de EVA, relatif à sa réactivité envers métaux et oxydes métalliques, réside dans l'émission d'acide acétique lors d'un processus de thermolyse. SMITH (1) qui a étudié la décomposition d'un acétate de vinyle, explique la formation de cet acide par la rupture des liaisons C-O plus fragiles que les liaisons C-C :



On peut remarquer l'apparition de doubles liaisons éthyléniques qui augmente la rigidité des chaînes du polymère et provoque sans doute la croissance de la cristallinité de EVA après un recuit à 120°C, observé antérieurement.

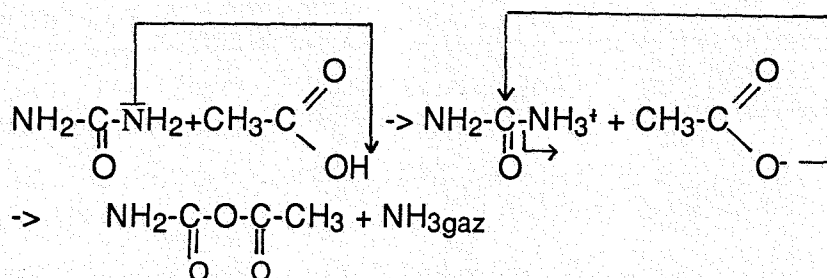
Mais c'est surtout la production d'acide acétique engendrée par ce processus thermolytique et la formation de complexes acétates métalliques résultante qui régissent le comportement thermique des composites métaux-EVA. Plus précisément, dans le cas de l'association acier-EVA, l'acétate de fer est d'une faible stabilité, il est de plus très soluble dans l'eau. Nous avons donc tenté d'inhiber sa formation au moyen de réactions qui consomment l'acidité du polymère ou qui privilégient d'autres réactions.

## 1 - Utilisation d'une base

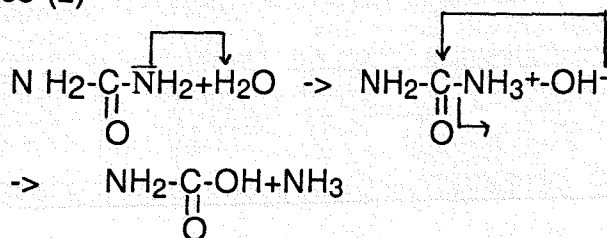
L'urée  $\text{NH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-NH}_2$ , est un composé basique qui peut être mélangé au polymère EVA en fusion. Un suivi thermomagnétique permet alors d'apprécier la réactivité d'un mélange EVA-urée (2 % en masse) sur le fer métallique. La figure 1 offre une chute d'aimantation qui débute vers 200°C et exprime la formation de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . On pourra comparer cette évolution à celle de la figure 2 qui rappelle le comportement du fer en présence de EVA non traité, la présence du domaine C qui traduit la décomposition de l'acétate de fer en magnétite n'est plus observé car le seul produit de réaction est l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Une étude isotherme à 250°C du système acier-EVA (2 % urée) provoque aussi la formation d'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur l'acier. Les photos 1 et 2 illustrent cette réactivité et présentent une magnétite bien cristallisée. Le dégagement d'ammoniaque lors de la mise à l'air de ce système nous permet d'envisager la neutralisation suivante, par analogie avec l'hydrolyse de l'urée :

- neutralisation de l'acidité :



- hydrolyse de l'urée par l'eau (phénomène décrit lors de la dégradation des eaux de piscines (2))



L'urée inhibe donc complètement la formation d'acétate de fer. Ce sont alors les autres vapeurs du polymère et celles des nouveaux composés formés qui imposent leurs réactivités. Nous constatons que la conjugaison de leurs effets provoque

seulement l'oxydation du fer en magnétite, ce qui nécessite l'action d'agents oxydants qui peuvent être les groupements butyl ester déjà décrits.

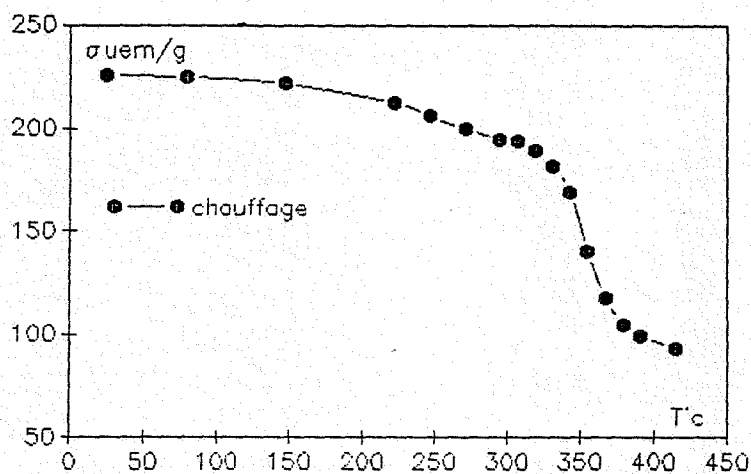


Figure 1 : Evolution thermomagnétique du fer en présence d'un mélange EVA-urée (2 % en masse) (sous vide)

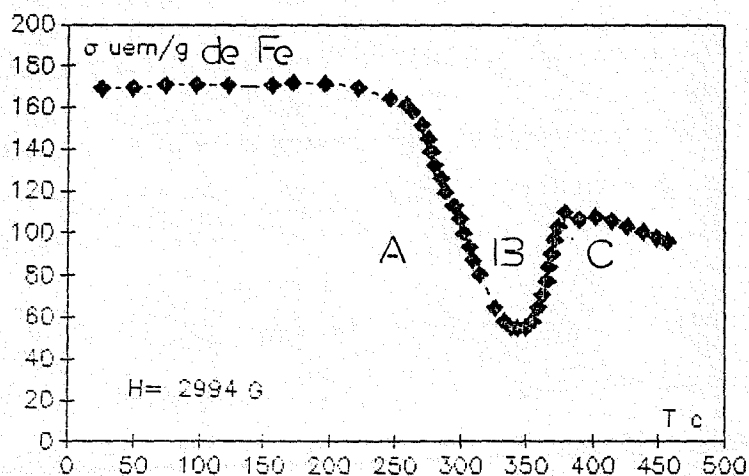


Figure 2 : Rappel de l'évolution thermomagnétique du fer en présence d'EVA sans traitement (sous vide)

Observation de la surface de l'acier après traitement isotherme 72h à 250°C du système acier-EVA (2 % urée) sous vide, au MEB

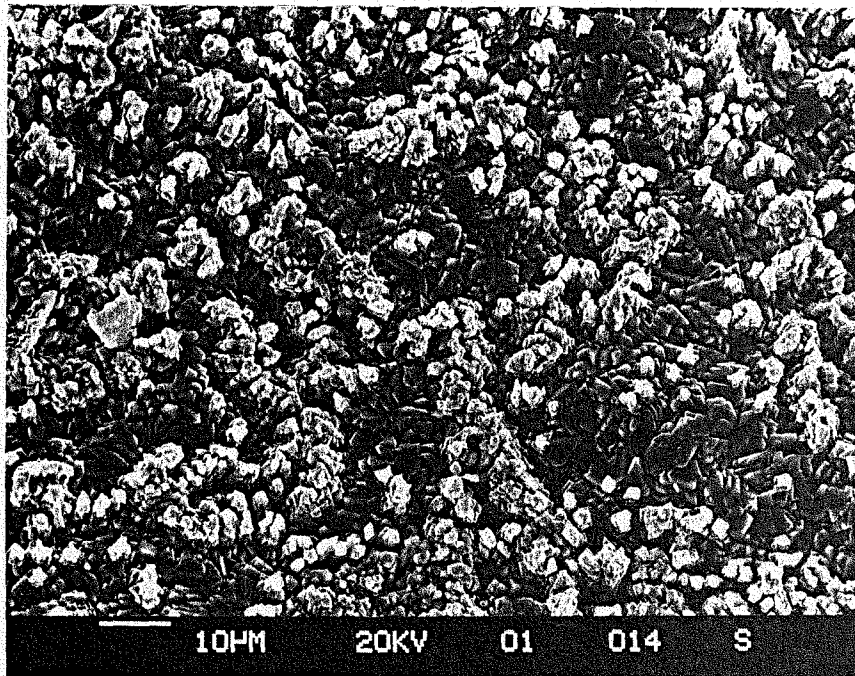


Photo 1: Aspect de l'acier non homogène

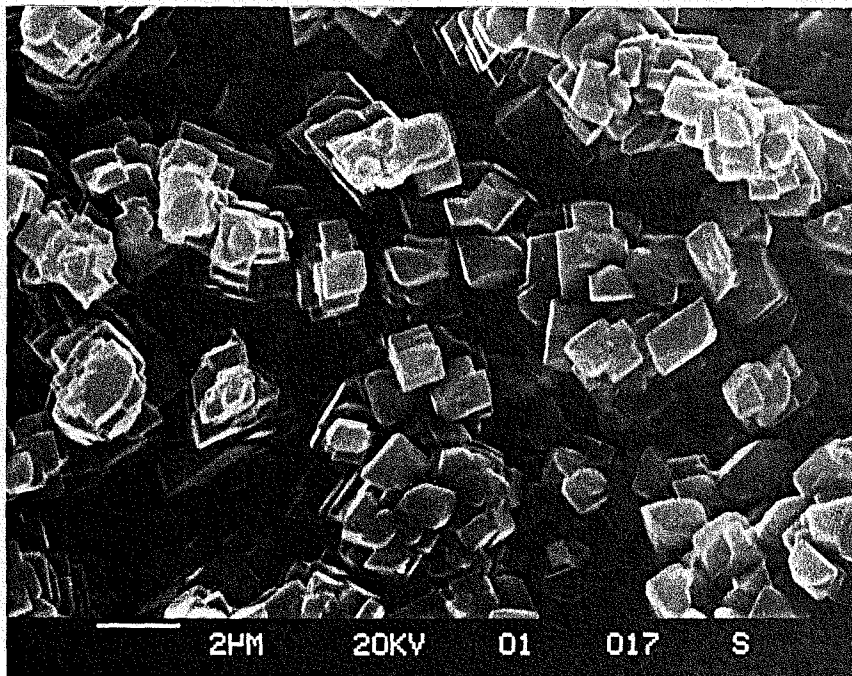
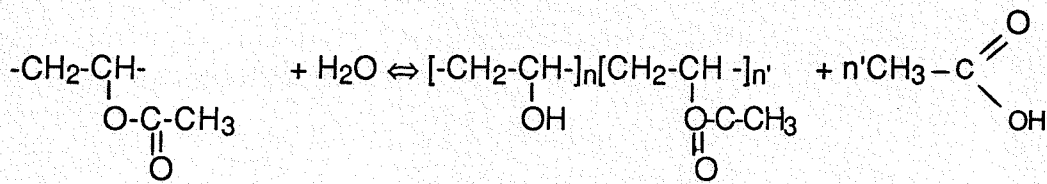


Photo 2 : Visualisation de cristaux de magnétite

## 2 - Utilisation d'un alcool

L'alcool de polyvinyle (PVA) est un polymère obtenu par hydrolyse de l'acétate de polyvinyle en milieu acide ou basique et en présence de catalyseurs (3). Toutefois l'hydrolyse est incomplète et des groupements acétate de vinyle subsistent :

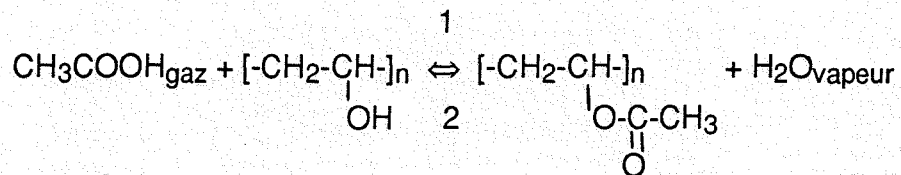


acétate de polyvinyle

alcool de polyvinyle avec  $n' \gg n$

La réaction du PVA sur l'acier à 250°C, sous vide (24h à 96h), se traduit par les formations d'acétate de fer et de magnétite. D'un point de vue thermodynamique, le produit de réaction est donc constitué, à l'équilibre, du mélange acétate de fer-magnétite. Cependant lors de l'évolution thermomagnétique du système fer-PVA sous vide, figure 3, la chute d'aimantation exprime seulement la formation d'oxyde Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui constitue alors le produit cinétique de la réaction. La dégradation thermique du PVA forme donc des composés oxydants. Mais c'est surtout la présence des fonctions alcool qui a motivé son utilisation afin de neutraliser l'acide émis par EVA.

La réaction attendue est alors une estérification :



La figure 4 illustre cette neutralisation par le biais de l'étude thermomagnétique du fer en présence d'un mélange EVA-PVA sous vide. On y constate essentiellement l'oxydation du fer. C'est certainement la vapeur d'eau formée par l'estérification qui est responsable de l'oxydation observée. On relève toutefois la formation d'acétate en faible proportion exprimée par la décomposition du complexe en oxyde vers 375° (faible croissance de l'aimantation).

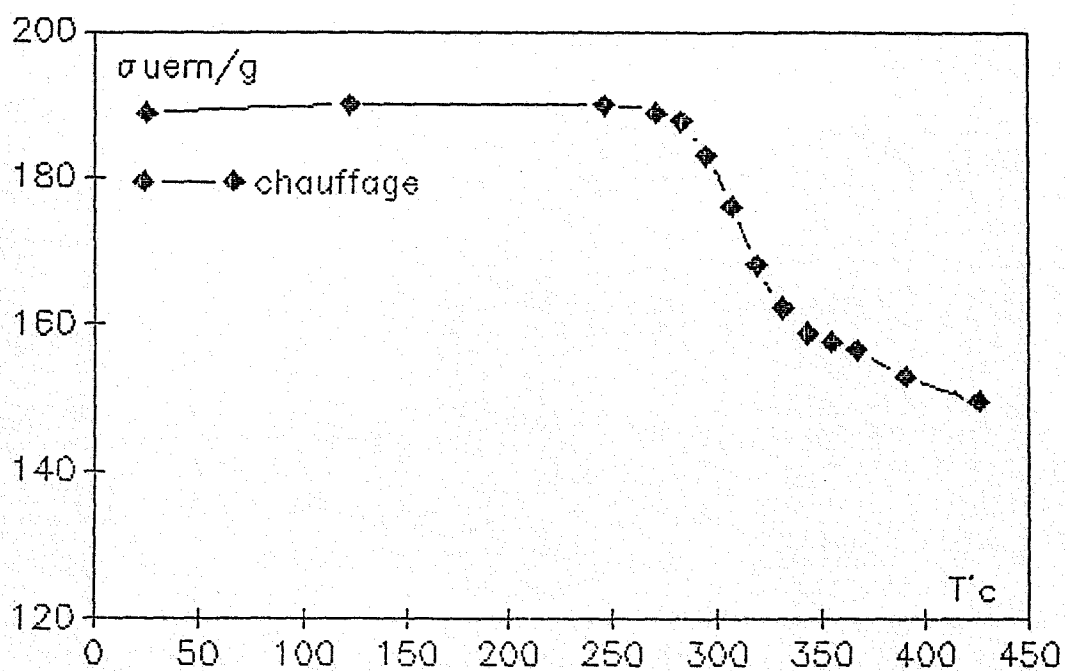


Figure 3 : Etude thermomagnétique du fer en présence d'alcool polyvinylique sous vide  $H = 7835$  Oe.

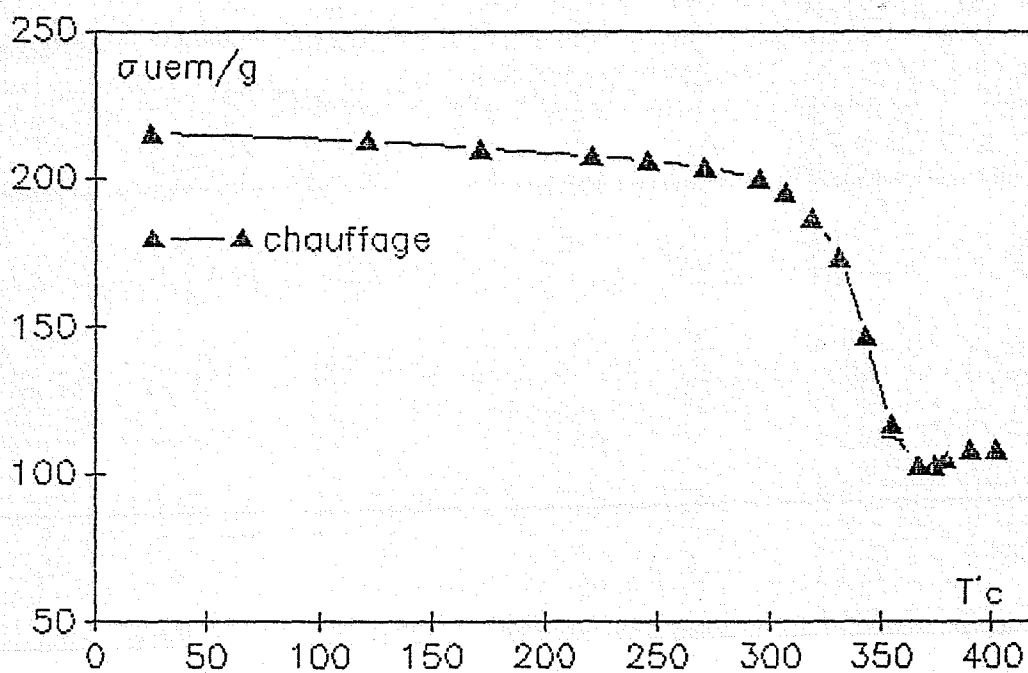


Figure 4 : Etude thermomagnétique du fer en présence d'un mélange EVA-PVA (50 % en masse), sous vide,  $H = 7835$  Oe.

Cette estérification qui se produit entre EVA et PVA peut aussi avoir lieu au sein même du polymère PVA car il présente les fonctions alcool et ester, ce qui peut expliquer le comportement oxydant de ce polymère seul vis-à-vis de l'acier.

### 3 - Traitement oxydant du polymère EVA

Les deux réactions précédemment envisagées ont permis de neutraliser l'acidité émise lors du processus de thermolyse du polymère EVA par le biais d'éléments tampons. Nous constaterons ici qu'il est possible de modifier la réactivité de EVA vis-à-vis de l'acier, par la transformation du polymère. Cette étude s'inspire des travaux de RASMUSSEN (4, 5) qui a réalisé une fonctionnalisation du polyéthylène basse densité par l'immersion du polymère dans une solution concentrée d'acide sulfochromique ( $H_2SO_4+H_2CrO_4$ ). L'auteur introduit ainsi des fonctions acide carboxylique à la surface du polymère.

Nous avons suivi une démarche similaire au moyen d'un traitement à l'acide sulfurique concentré du polymère EVA. Ce traitement oxydant modifie sensiblement le comportement thermique du polymère EVA, comme le montre l'étude en DSC du polymère après 1mn de traitement, figure 5. On constate une décomposition de EVA entre 110°C et 200°C qui intervient après la fusion et précède l'émission d'acide acétique. Cette dégradation précoce provoque la formation d'oxyde  $Fe_3O_4$  par réaction sur le fer métal.

La figure 6, qui présente l'évolution thermomagnétique du fer en présence de EVA traité 1mn à l'acide sulfurique concentré, permet d'apprécier la formation de  $Fe_3O_4$  dès 175°C. La diminution de l'aimantation qui en résulte offre par ailleurs une singularité vers 250°C ce qui suggère deux étapes au cours de ce processus d'oxydation du métal.



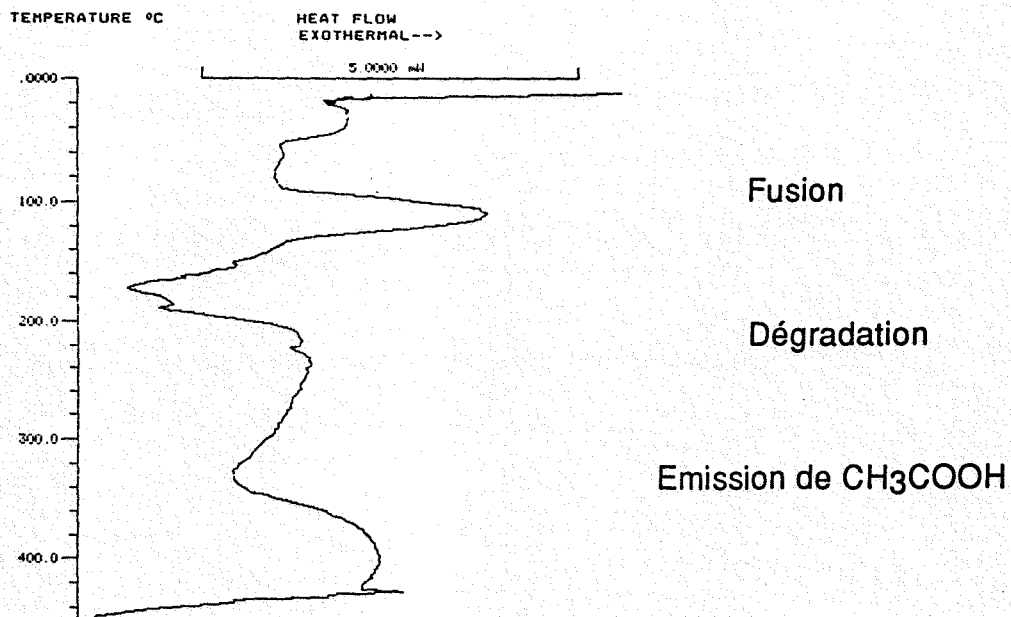


Figure 5 : Etude en DSC du polymère EVA traité 1 mn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré 5/mn

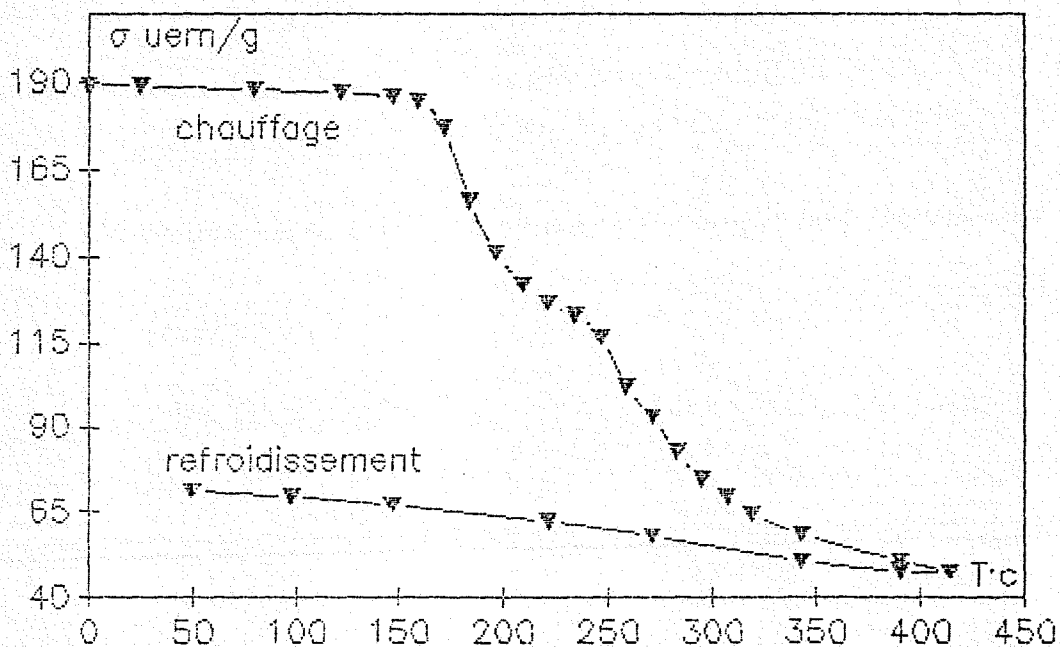


Figure 6 : Evolution thermomagnétique du fer en présence d'EVA traité 1 mn dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, sous vide, H = 3954 Oe.

En conclusion, cette étude particulière constitue un exemple de démarche pour aborder la modification de la réactivité d'un polymère sur l'acier. Dans le cas précis des composites acier-EVA, nous avons montré que des réactions acide-base, estérification ou oxydation pouvaient être envisagées afin de transformer l'interaction chimique initiale entre EVA et l'acier (formation d'un acétate de fer). Toutefois la nature exclusivement minérale de l'oxyde  $Fe_3O_4$ , produit des réactions EVA traité-acier, nous paraît peu favorable à la création d'un véritable lien entre le polymère et le métal.

La formation d'acétate de fer, peu propice, aux composites acier-EVA peut aussi être jugulée au moyen de traitements de surfaces appropriés de l'acier. Nous en proposerons à présent quelques aspects, qui présentent pour certains l'intérêt d'être déjà réalisés en milieu industriel.

## II - TRAITEMENTS DE L'ACIER

Quasi inexistante en 1975, les tôles revêtues destinées à l'automobile ont vu leur part de marché progresser de 10 à 40 % ces dix dernières années. Ce constat témoigne de l'intérêt croissant de tels matériaux qui sont d'une longévité bien supérieure à celle de l'acier nu. On trouvera par exemple le zinc et le nickel en abondance à la surface des aciers car ils procurent une meilleure tenue à la corrosion.

Nous présenterons ici l'intérêt de revêtements qui font appel au zinc et au nickel en vue de leurs utilisations pour les composites acier-polymère en général et acier - EVA en particulier. Nous proposerons également un revêtement original à base de soufre qui peut favoriser l'adhérence métal-polymère.

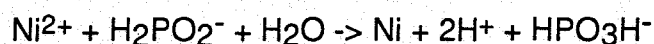
### 1. Intérêt des éléments zinc et nickel à la surface de l'acier

#### a) Le cas du nickel

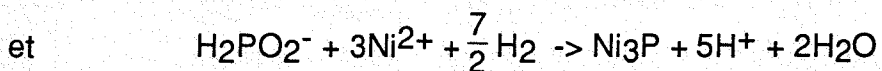
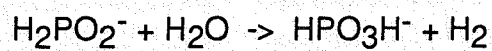
Nous avons déjà décrit les caractéristiques réactionnelles de ce métal vis-à-vis de EVA. Il possède en effet la particularité de décomposer les vapeurs organiques comme l'acide acétique et peut incorporer au sein de son réseau divers gaz : l'oxygène, l'hydrogène, les oxydes de carbone et peut-être d'autres molécules issues

notamment de la dégradation de l'acide acétique. Ces propriétés nous ont incités à envisager le nickel en tant que revêtement de l'acier visant ainsi à l'amélioration de la qualité des sandwich acier-EVA en empêchant la formation d'acétate de fer. Nous avons donc réalisé un revêtement de nickel sur l'acier par le biais d'un processus chimique bien connu qui consiste à plonger le métal dans une solution de chlorure de nickel en milieu hypophosphite tamponné à pH = 5. On observe alors un dépôt de nickel qui présente l'avantage d'être homogène, photo 3, à l'inverse des dépôts électrolytiques souvent orientés.

C'est une réduction catalysée initialement par l'acier puis par le nickel lui-même qui constitue la réaction principale :



Cependant des réactions secondaires ont lieu :



Pour évaluer l'action du polymère EVA sur l'acier nickelé, nous avons opéré en ampoule scellée sous vide, sans contact à 250°C. Comme le pressentait la formation de nickel  $\beta$  produit de la réaction nickel-EVA, la seule modification observée consiste en une évolution structurale du dépôt qui passe du réseau cubique face centrée au réseau hexagonal compact. En revanche, après la création artificielle d'une discontinuité dans le dépôt de nickel, on distingue la formation d'acétate de fer sur la zone non protégée, photo 4. L'étude en microscopie électronique à balayage, photo 5, montre nettement les cristaux d'acétate de fer ce que confirme l'étude aux rayons X. L'utilisation du nickel comme revêtement nécessite par conséquent l'absence de défaut pour éviter l'attaque de l'acier.

En général, les principales raisons qui motivent le recours au nickelage chimique sont les résistances à la corrosion et à l'usure (le phosphore  $\text{Ni}_3\text{P}$  augmente la dureté du revêtement). SIMONIAN (6) recense précisément les diverses utilisations de ces dépôts en fonction de leur épaisseur et support. Cet auteur présente un large

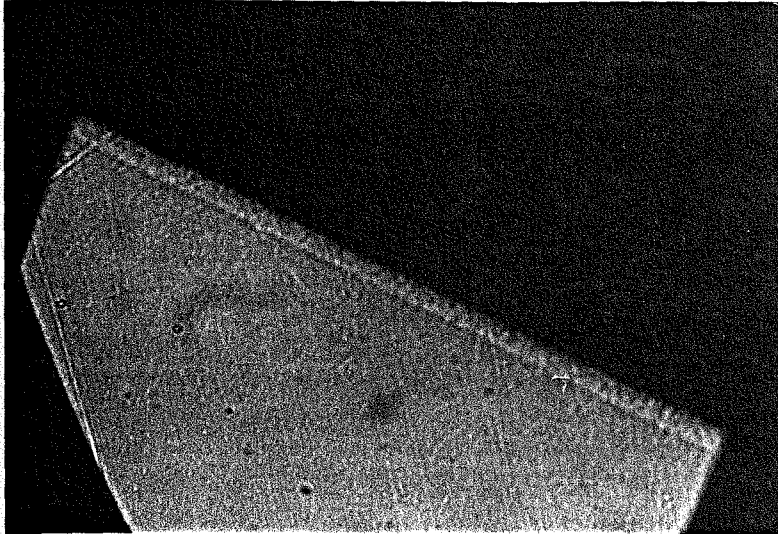


Photo 3  
 Acier nickelé en coupe  
 Microscopie optique  
 x 437

Dépôt de nickel



Photo 4  
 Acier nickelé + EVA  
 20 jours à 250°C en  
 ampoule scellée  
 x 437 Microscopie optique

Fracture du dépôt de nickel  
 et attaque de l'acier  
 Nickel  
 Acier

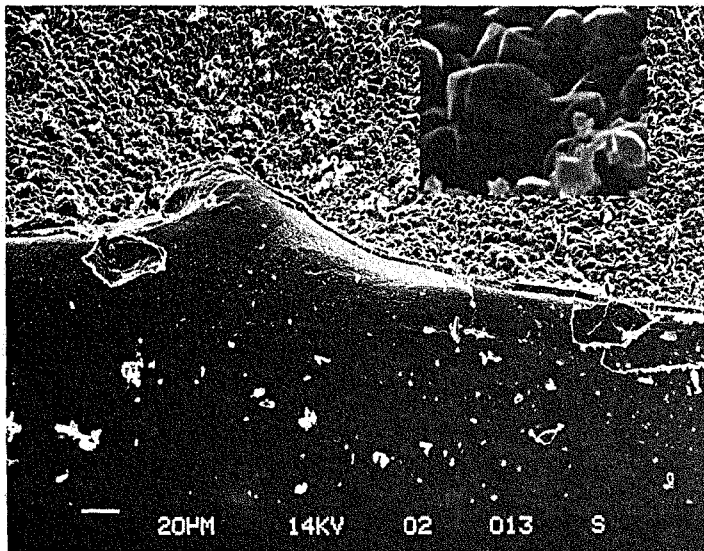


Photo 5 MEB  
 Acier nickelé + EVA  
 20 jours à 250° en ampoule  
 scellée  
 Acétate de fer  
 Zone non revêtue  
 Zone revêtue

domaine d'application qui s'étend de l'industrie aéronautique militaire (détonateur, guide d'onde, fusée), à l'électronique pour l'élaboration de transistors. Nous y ajouterons le domaine potentiel que constituent les composites acier-polymère car ce nickelage offre en effet deux avantages :

- le premier, que nous avons mis en évidence, est un rôle de protection qui permet à l'acier de résister aux vapeurs agressives issues des polymères (acide pour EVA)

- le second réside dans l'incorporation d'éléments comme l'hydrogène ou le carbone qui à nos yeux, diminue la discontinuité entre l'acier et le polymère respectivement de nature minérale et organique. On peut penser en effet que de tels éléments favorisent les interactions avec les polymères par le biais de liaisons du type hydrogène.

Toutefois, il sera nécessaire d'effectuer des études complémentaires afin d'évaluer l'apport du nickelage chimique sur l'adhérence des composites acier-polymère.

#### b) L'intérêt des alliages zinc-nickel

*REMARQUE : un souci de confidentialité souhaité par la société SOLLAC, nous a conduit à supprimer le contenu de ce paragraphe .*









## 2 -Rôle d'un sulfure de fer sur l'adhérence acier-polymère

L'adhésion chimique entre un polymère et un métal est souvent décrite en considérant l'exemple des assemblages laiton-caoutchouc (cf. Chapitre II). Comme le rappelle VAN OOIJ (12), l'adhérence est due principalement à des liaisons chimiques entre le cuivre et le caoutchouc par l'intermédiaire de ponts polysulfures. Le soufre initialement introduit comme agent de réticulation, réagit secondairement avec le cuivre pour former des sulfures. ZEBRAUSKAS et al (13) évoquent un autre aspect de

sulfures qui, lors de l'élaboration de composites polyéthylène enrichi en soufre-cuivre, forment alors des dendrites de CuS favorables à un ancrage mécanique du polymère (cf. Chapitre II).

Ces considérations ont conduit à envisager un sulfure de fer à l'interface des composites acier-EVA dans l'espoir de favoriser l'adhérence par le biais de liens chimiques et mécaniques.

Afin d'effectuer une sulfuration de l'acier, nous avons utilisé, dans un premier temps l'action de l'oxysulfure de carbone COS (dilué 1 % dans l'azote) sur l'acier à 200°C. Le montage schématisé figure 8, a alors permis la sulfuration d'éprouvettes dont les dimensions 2,5 cm/15 cm sont nécessaires aux réalisations des tests de pelage (décrits Chapitre I).

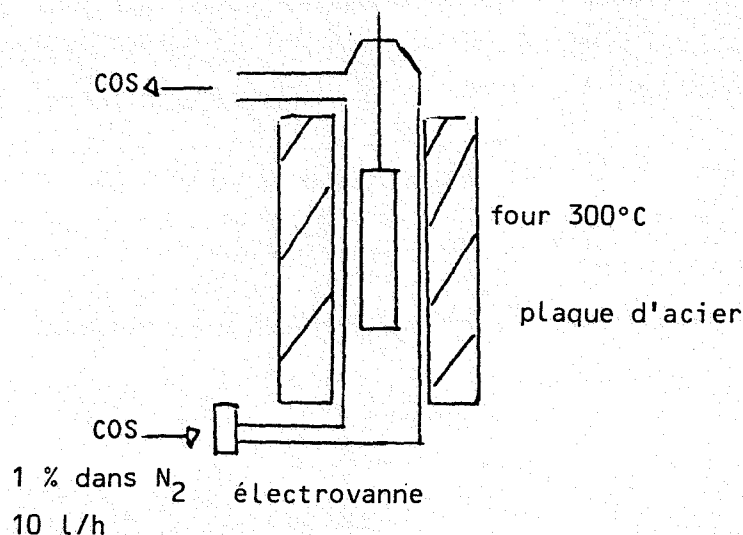


Figure 8 : Schéma de l'installation de sulfuration

Le dépôt obtenu par ce procédé correspond à une pyrrhotite  $Fe_{1-x}S$ , identifiée par la diffraction des rayons X et que décrit la fiche ASTM n°22-1120 (14). Ce sulfure très cristallin, comme l'atteste la photo 7, présente l'intérêt d'être inerte vis-à-vis de EVA à 250°C sous vide et sans contact.

Les tests de pelages réalisés sur des sandwich acier-sulfure-EVA, dont on trouvera ci-après les conditions d'élaboration, montrent une adhérence variable du dépôt sur l'acier. En effet la rupture s'effectue le plus souvent à l'interface sulfure-acier. Néanmoins lorsque le dépôt est suffisamment adhérent, la rupture est alors cohésive à l'intérieur du polymère. La photo 8 présente l'aspect de l'acier après rupture des assemblages, on peut y observer l'acier mis à nu par l'arrachement du dépôt ainsi que le polymère qui témoigne d'une rupture en son sein.

Conditions d'élaboration des sandwich acier-sulfure-EVA :

Pression (bar)	3	30	3
Temps (s)	90	30	90
Température (°C)	180	180	refroidissement

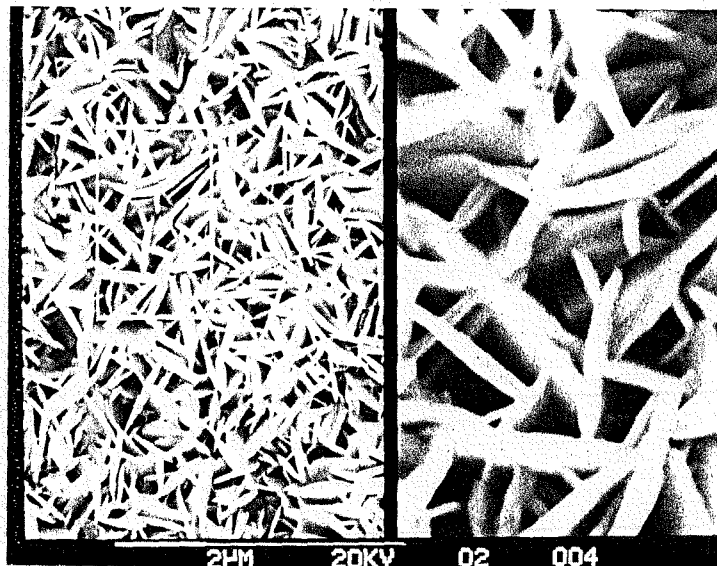


Photo 7 : Visualisation du dépôt au MEB

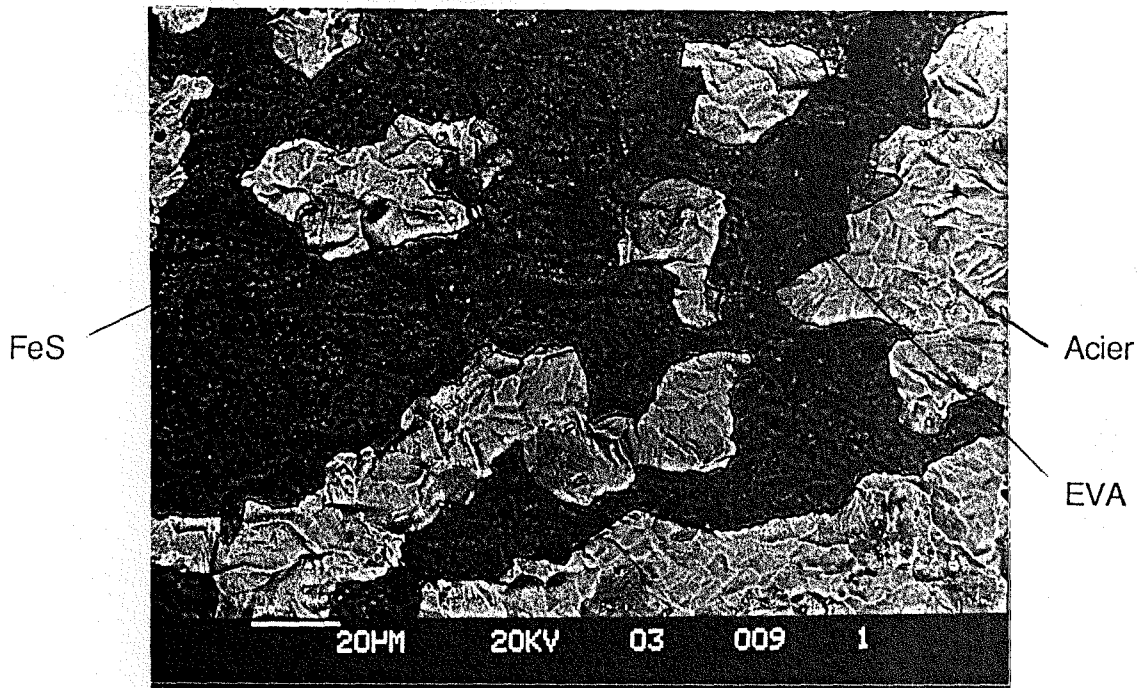


Photo 8 : Observation de l'acier après rupture des assemblages acier sulfure-EVA, au MEB en contraste de phase

Nous avons envisagé, dans un deuxième temps, un autre mode de sulfuration de l'acier à 200°C, au moyen du sulfure d'hydrogène H<sub>2</sub>S (dilué 1 % dans l'azote). Dans ce cas le dépôt de pyrrhotite est plus adhérent sur le métal et les tests de pelage effectués sur les sandwich acier sulfuré-EVA révèlent des ruptures cohésives dans le polymère. De plus les valeurs des forces mises en jeu sont parfois supérieures à celles des échantillons témoins acier nu-EVA, figures 9, 10.

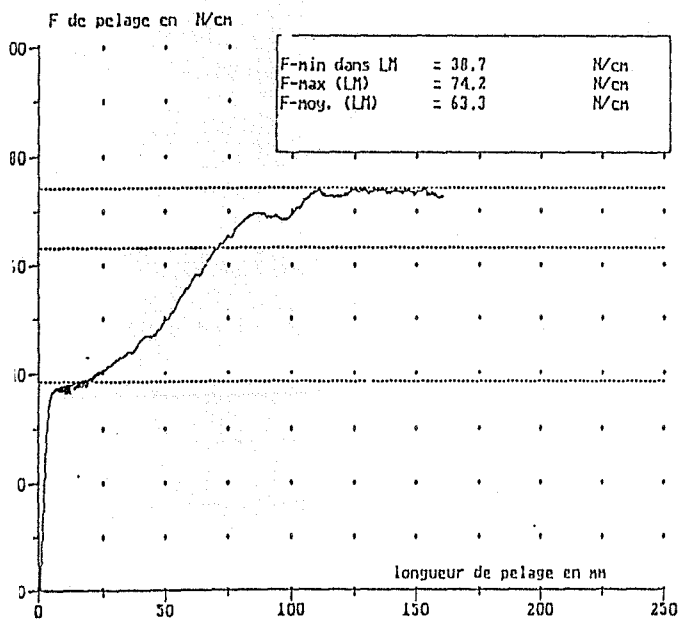


Figure 9 : Test de pelage d'un composite acier sulfuré-EVA

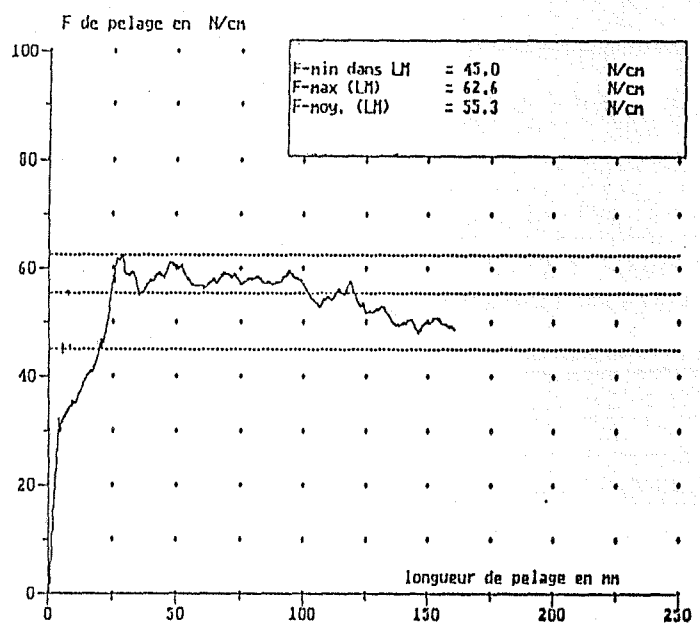


Figure 10 : Test de pelage du sandwich acier nu-EVA

Cette étude montre que le polymère EVA présente une affinité pour un sulfure de fer, du fait de la rupture dans le polymère des éprouvettes aciers sulfurés-EVA. Ce traitement de l'acier nous semble intéressant car il empêche la formation d'acétate de fer défavorable aux composites acier-EVA. De plus on peut penser qu'il favorise la création de liens entre le polymère et l'acier par le biais de ponts polysulfures. Il faut enfin préciser que les sulfures de fer sont insolubles dans l'eau et peuvent constituer par conséquent une zone de transition stable entre le métal et le polymère.

## CONCLUSION

Les traitements de l'acier qui ont pour objet d'améliorer l'adhérence des composites acier-polymère relèvent généralement de l'empirisme, c'est le cas des traitements chromiques particulièrement réputés. Cette étude montre que la connaissance des mécanismes qui gèrent les interactions métal-polymère, permet de proposer des traitements plus spécifiques. Il semble en effet admis que chaque association métal-polymère est un cas particulier où les réactivités relèvent des propriétés propres à chaque élément du composite.

Bien que les traitements du polymère EVA ne paraissent pas enclin à augmenter l'adhérence des composites, ils permettent néanmoins de confirmer les réactivités vis-à-vis des métaux et oxydes antérieurement décrites. La neutralisation de l'acidité par l'urée en est un bon exemple. Cependant une solution plus élégante consiste en l'élaboration d'un polymère différent dont la réactivité chimique conduirait à la formation d'un produit de réaction plus stable que l'acétate de fer.

En revanche, les traitements de l'acier que nous proposons devraient conférer aux assemblages collés de bonnes performances, la dissolution partielle d'un revêtement nickel-zinc favorisant plutôt l'adhérence mécanique alors que la sulfuration de l'acier relèverait de l'adhésion chimique. Toutefois cette étude ne constitue qu'un préalable à des travaux de quantification concernant la contribution de ces traitements à l'adhérence.

## Références bibliographiques

1. SMITH  
Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers  
Ed. Scintalkks S. Labama, Academic Press London, 1977, p.175
2. P SCALTE (NORSOLOR)  
Le traitement des eaux de piscine  
Ed. La Nouvelle Librairie et Technico-Nathan, 1987, p.38
3. J BOST  
Matières Plastiques  
Chimie Application Techniques et Documentation, 1980, p.178
4. J.R. RASMUSSEN et al  
J . Am . Soc, 1977, 99, 14, p.4736
5. I bid., p.4746
6. A. SIMONIAN N.  
Nickel, 1990, 5, 3, p.8
7. W H. BROKENSINE  
Nickel, 1988, 4, 2, p.12
8. G MERIAN  
Nickel, 1990, 6, 1, p.6
9. Metal Tribune  
octobre 1990, p.16
10. Nouveau Traité de Chimie Minérale  
P Pascal, Ed. Masson, Tome XX, fascicule 3, p.2276
- 11 G. BAUCHEZ et M. DIRAND  
Matér . Tech ."spécial collage", 1988, p.9
12. W.J. Van OOIJ, W.E. WEENING  
Rubb . Chem . Technol, 1981, 54, p.227
13. A. ZEBRAUSKAS  
J . Adhes . Sci . Technol, 1990, 4, 1, p.25
- 14 MUKHERJEE  
Acta Cryst., 1969, 25B, p.675

**CHAPITRE V**

**RESOLUTIONS STRUCTURALES DE SIX**

**NOUVEAUX ACETATES METALLIQUES**

**I - Démarche de la détermination d'une structure**

- 1 - Cristallisation
- 2 - Diffraction des rayons X

**II - Complexes obtenus à partir des systèmes EVA-monoxydes métalliques**

- 1 - Les acétates de cobalt et nickel
- 2 - L'acétate de cuivre anhydre

**III - Complexes obtenus à partir des systèmes EVA-métaux purs**

- 1 - L'oxyacétate de chrome
- 2 - L'acétate de cobalt anhydre
- 3 - L'acétate de zinc anhydre
- 4 - Conclusion

## I - DEMARCHE DE LA DETERMINATION D'UNE STRUCTURE

Ce paragraphe a pour but de présenter succinctement les différentes étapes nécessaires à la résolution structurale d'un composé sur monocristal. Cette démarche s'applique à tous les types de cristaux et est largement développée au laboratoire.

### 1 - Cristallisation

Dans le cadre de l'étude des interactions chimiques métal-polymère, nous avons observé la formation de complexes qui associent cations métalliques et fonctions organiques, lors du traitement thermique des systèmes EVA-métal ou oxyde métallique. Nous rappelons que cette observation est permise par des traitements thermiques qui correspondent à l'élaboration de tôles sandwich (200°C) et aux traitements postérieurs du composite (mise en peinture : plusieurs cycles à 200°C). Toutefois afin d'obtenir des cristaux d'une taille suffisante pour une étude radiocristallographique (100  $\mu\text{m}$ ), nous avons procédé au recuit des systèmes métal ou oxyde-EVA, 10 jours à 250°C. Ce traitement n'affecte que la taille des cristaux et non la réactivité chimique initiale responsable de leurs formations. Le produit de réaction se présente sous la forme d'un mélange constitué du métal (ou de l'oxyde) qui n'a pas réagi et des complexes associés. Il suffit alors de trier les cristaux de taille convenable.

### 2. Diffraction des rayons X

#### a) Groupes spatiaux et paramètres

La détermination des groupes spatiaux est réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg, en utilisant les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg (radiations  $K_{\alpha}$  de Cu).

Les paramètres cristallins sont affinés par une méthode de moindres carrés à partir de 25 réflexions mesurées en  $\theta$  et  $-\theta$  au cours de l'enregistrement du cristal sur un diffractomètre NONIUS CAD 4F.



## b) Mesure et traitement des intensités

L'enregistrement des intensités est réalisé sur un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4F (Schéma ci-dessous), géré en service commun de recherche par le laboratoire de cristallographie de l'université de Nancy I (Professeur J. PROTAS), en utilisant les radiations  $K_{\alpha}$  du molybdène ou du cuivre et dans les conditions suivantes : rayonnement isolé par un monochromateur en graphite, balayage  $\theta$ ,  $2\theta$ , angle de "take-off" déterminé expérimentalement, domaines de Bragg :  $1^{\circ} \leq \theta \leq 21 - 70^{\circ}$  ; le compteur à scintillation, avec une zone de proportionnalité de 0 à 50 000 coups/s, permet l'utilisation d'un seul filtre atténuateur.

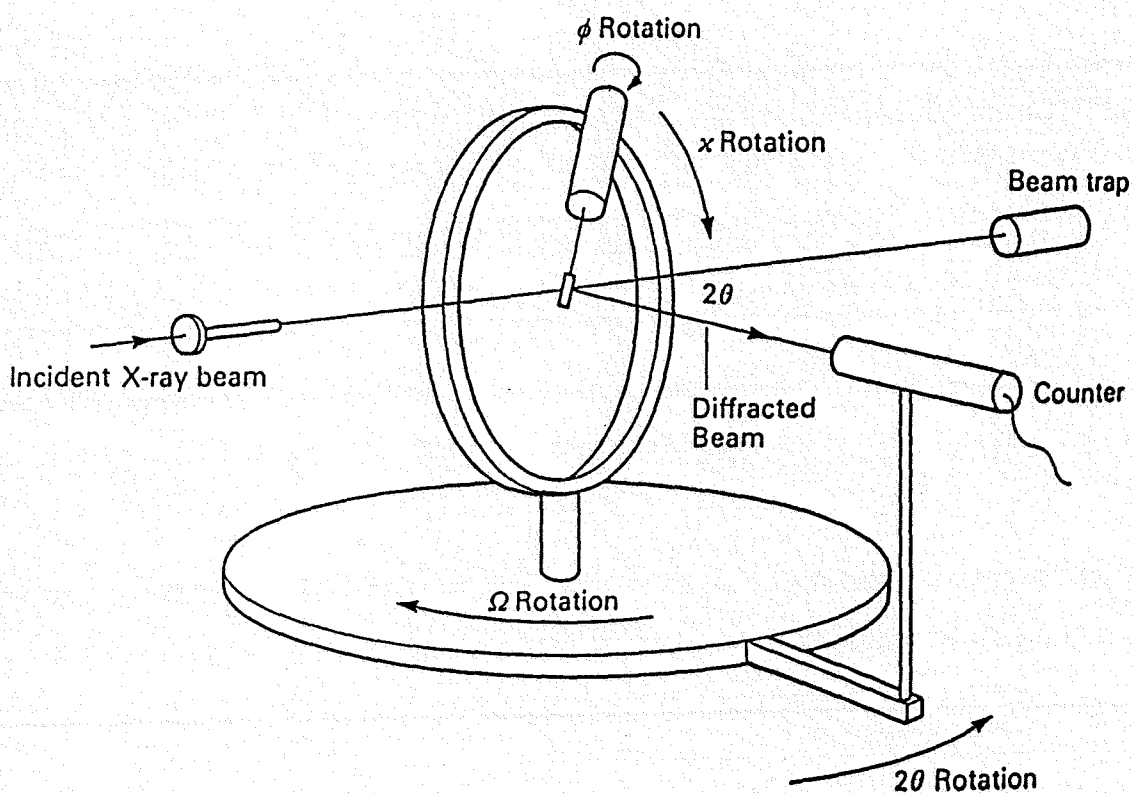


Schéma du diffractomètre automatique

*Remarque* : Cet appareil positionne automatiquement chaque plan (hkl) du réseau direct en position de Bragg et enregistre l'intensité diffractée pendant un temps donné. On obtient ainsi l'intensité relative de tous les plans du réseau réciproque compris dans un domaine angulaire tel que  $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,6$ .

### c) Résolution structurale

Les structures ont été résolues par l'emploi conjugué des méthodes directes (1) et des synthèses de Fourier "différence" (2). L'affinement des coordonnées fractionnaires des atomes et des facteurs d'agitation thermique (individuels et isotropes/anisotropes), est réalisé par une méthode de moindres carrés (2) avec des facteurs de confiance définis par :

$$R = \frac{\sum[|F_o| - |F_c|]}{\sum|F_o|}$$

$$R_w = [\frac{\sum w[|F_o| - |F_c|]^2}{\sum w|F_o|^2}]^{1/2}$$

où w est le facteur de pondération affecté à l'observation tel que :

$$W^{-1} = \sigma^2(F_o) + g(F_o)^2$$

$\sigma$  est la déviation standard de  $F_o$  basée sur la statistique de comptage et g un paramètre empirique. Les facteurs de diffusion atomique (fj) utilisés sont ceux fournis par "International Tables of X-Ray Crystallography".

## II - COMPLEXES OBTENUS A PARTIR DES SYSTEMES EVA, MONOXYDES METALLIQUES MO avec M= Co, Ni, Cu.

Bien qu'une réactivité chimique vis-à-vis de EVA se manifeste pour la plupart des oxydes métalliques que nous avons envisagés, à l'exception de ZnO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous n'avons résolu que les structures des complexes les plus stables générés par la réactivité des monoxydes CoO, NiO et CuO. Il faut noter que le cobalt et le cuivre n'entrent pas à ce jour dans la composition des aciers envisagés pour l'élaboration des tôles sandwich.

Toutefois dans le cas du cobalt, la proximité des éléments fer et cobalt dans la classification périodique confère à ces métaux et à leurs oxydes des propriétés chimiques voisines. C'est pourquoi l'étude de la réactivité du monoxyde CoO nous permet d'envisager un comportement analogue pour la wüstite FeO souvent rencontrée à la surface de l'acier. Il faut rappeler que l'instabilité du complexe engendré par la réaction EVA-FeO ne nous a pas permis de résoudre sa structure. Cette étude en permet donc une approche.

Bien que le cuivre ne soit pas encore l'un des éléments constitutifs de l'acier, son utilisation comme revêtement est néanmoins envisagée en raison des vertus anti-corrosion que procurent ce métal. En outre, le cuivre intervient déjà dans la réalisation de nombreux composites notamment dans l'industrie électronique où il est souvent protégé par une couche de polymère (circuits imprimés). Ce sont ces raisons qui ont motivé l'investigation de sa réactivité avec le polymère EVA. Nous avons ainsi constaté que le métal est inerte du fait de sa noblesse alors que l'oxyde CuO réagit pour former un complexe.

### 1. Les acétates de cobalt et nickel

#### a) Caractéristiques cristallographiques

Les cristaux étudiés se présentent sous la forme d'aiguilles allongées selon l'axe c, respectivement vertes et roses pour le nickel et le cobalt. Une isotypie des acétates de nickel et cobalt ressort clairement de la comparaison des clichés de

poudre (Chapitre III.III). L'analyse des cristaux sur chambre de Weissenberg confirme cette hypothèse et établit que les deux phases cristallisent dans un système quadratique de groupe spatial  $I4_1/a$ . Les caractéristiques cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 1.

*Remarque* : Pour ces deux phases ainsi que pour les autres structures que nous détaillerons, on pourra consulter en annexe de ce chapitre un tableau récapitulatif (tableau A) qui recense les conditions d'enregistrement et d'affinements des intensités diffractées et des tableaux  $B_i$  qui regroupent les coordonnées atomiques des différents atomes respectivement  $B_1, B_2$  pour les complexes du cobalt et du nickel.

La résolution de la structure ( $R = 0,037 ; 0,061$  et  $R_w = 0,038 ; 0,055$  respectivement pour le cobalt et le nickel) permet de préciser la formule chimique de ces nouveaux composés:  $M_5(OH)_2(CH_3COO)_8H_2O$ . Le tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques et les principaux angles.

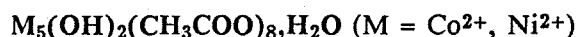
Masse molaire	725	Masse molaire	727
Dimension du cristal ( $\mu m$ )	140	Dimension du cristal ( $\mu m$ )	150
Symétrie	Quadratique	Symétrie	Quadratique
a (Å)	23.192(2)	a (Å)	23.642(8)
b (Å)	23.192(2)	b (Å)	23.642(8)
c (Å)	11.702(2)	c (Å)	11.516(5)
V (Å <sup>3</sup> )	6294.74	V (Å <sup>3</sup> )	6436.80
Z	8	Z	8
Groupe Spatial	$I4_1/a$	Groupe Spatial	$I4_1/a$
$\rho$ calculé (g/cm <sup>3</sup> )	1.75	$\rho$ calculé (g/cm <sup>3</sup> )	1.72

Acétate de cobalt

Acétate de nickel

Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques

Tableau 2



DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)

(Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses).

## Réseaux métalliques

M =		Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	M =		Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
M1	Ox	2.00(1)	1.97(1)	M3	O71	1.99(1)	1.95(1)
	Ox	2.01(1)	1.99(1)		Ox	2.01(1)	2.00(1)
	O51	2.06(1)	2.03(1)		O32	2.11(1)	2.10(1)
	O31	2.14(1)	2.06(1)		O52	2.14(1)	2.11(1)
	O52	2.14(1)	2.13(1)		O12	2.14(1)	2.09(1)
	O11	2.20(1)	2.15(1)		O11	2.17(1)	2.10(1)
	d <sub>moy.</sub>	2.09	2.05		d <sub>moy.</sub>	2.09	2.06
M2 (x2)	O72	2.02(1)	2.00(1)	M3	M1	3.062(3)	3.013(5)
	O32	2.14(1)	2.09(1)		M1	3.134(2)	3.076(4)
	O12	2.17(1)	2.11(1)	M2 (x2)	M3	3.163(2)	3.105(3)
	d <sub>moy.</sub>	2.11	2.06	M1	M1	3.479(2)	3.470(2)

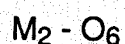
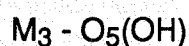
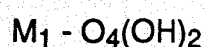
## Groupements acétates et molécule d'eau

M =		Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	M =		Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	
C1	O11	1.23(2)	1.24(2)	O11	C1 O12	119(1)	124(2)	
	O12	1.29(2)	1.28(2)		O11	C1 C2	122(1)	118(2)
	C2	1.51(2)	1.55(3)		O12	C1 C2	119(1)	118(2)
C3	O31	1.23(2)	1.25(2)	O31	C3 O32	127(1)	128(2)	
	O32	1.28(2)	1.24(3)		O31	C3 C4	114(1)	112(2)
	C4	1.53(2)	1.56(3)		O32	C3 C4	119(1)	120(2)
C5	O51	1.24(2)	1.25(2)	O51	C5 O52	124(1)	122(2)	
	O52	1.25(2)	1.26(2)		O51	C5 C6	116(1)	120(2)
	C6	1.54(2)	1.54(3)		O52	C5 C6	120(1)	118(2)
C7	O71	1.25(2)	1.24(3)	O71	C7 O72	125(2)	124(2)	
	O72	1.26(2)	1.31(3)		O71	C7 C8	118(2)	121(2)
	C8	1.53(3)	1.57(4)		O72	C7 C8	117(2)	115(2)
H <sub>2</sub> O	Ox	2.86(2)	2.94(3)					
	O51	3.09(2)	3.07(4)					
	O31	3.10(2)	3.15(4)					
	O72	3.35(2)	3.29(4)					

## b) Description de la structure

### - Le réseau métallique

L'examen des distances interatomiques (tableau 2) met en évidence trois environnements octaédriques différents pour les ions métalliques :



Toutefois les octaèdres d'oxygène qui entourent les atomes métalliques sont relativement réguliers (distance M-O  $\approx$  2 Å). L'enchaînement tridimensionnel des polyèdres de coordination de ces ions apparaît distinctement sur la planche 1 et peut se décrire simplement en trois étapes :

1) Formation de chaînes infinies d'octaèdre  $M_1-O_4(OH)_2$  qui s'enroulent en hélice le long de l'axe  $4_1$  par mise en commun des sommets hydroxyles (figure 1).

2) Connection des octaèdres  $M_3-O_5(OH)$  sur cette hélice par le partage de deux arêtes d'une même face avec deux octaèdres  $M_1-O_4(OH)_2$ , adjacents (figure 2). Il apparaît ainsi des trimères  $(M_1)_2M_3OH$ , figure 3, analogues à ceux observés par FIGGIS (3) pour  $Cr_3O(CH_3COO)_6Cl,5H_2O$  et par CHANG (4) pour  $Cr_3O(CH_3COO)_6,3H_2O,Cl,6H_2O$ .

De plus, chaque atome  $M_1$  étant commun à deux trimères, la structure s'apparente alors à une hélice infinie qui s'enroule le long de l'axe hélicoïdal  $4_1$  en formant des chaînes  $[M_3OH]_n$ , figure 2.

3) Les colonnes  $[M_3(OH)]_n$  se connectent entre elles dans le plan (001) via les octaèdres  $[M_2O_6]$  qui échangent des arêtes avec les octaèdres  $Co_3O_5OH$ , figure 4. Ce mode de connection des hélices génère un réseau tridimensionnel de tunnels infinis le long des directions a, b et c.

#### - Les groupements acétates

Ces groupements sont assez réguliers avec des distances C-C et C-O classiques ainsi que des angles proches de 120° qui répondent à une hybridation sp<sup>2</sup> du carbone. La connection de ces fonctions sur le réseau d'octaèdre est représentée figure 4. On constate ainsi que chaque acétate est commun à 2 octaèdres de telle sorte que leur méthyle vienne occuper les tunnels précédemment décrits.

#### - Localisation des groupements OH

Les atomes d'hydrogène sont difficilement mis en évidence par la seule diffraction des rayons X, mais leur présence est logiquement déduite pour les méthyles des motifs acétates et pour les molécules d'eau.

La formule brute déduite de la diffraction X est :  $M_5O_2(CH_3COO)_8, H_2O$ . Cependant, cette formule est en désaccord avec la seule présence d'ion  $Co^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  dans les complexes étudiés pour des raisons d'électroneutralité. Il faut donc admettre que les oxygènes communs aux seuls atomes  $M_1$  et  $M_3$  sont en fait des hydroxyles OH. La formule chimique devient alors  $M_5(OH)_2(CH_3COO)_8, H_2O$ . Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait appel au modèle de BROWN (5). En effet, cet auteur a établi des relations, entre l'indice de liaison d'un atome  $i$  et sa distance avec ses  $j$  voisins qui permettent de calculer la valence de l'atome :

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{R_{0i}-R}{0,37}\right) \quad \text{et} \quad V_{ij} = \sum S_{ij}$$

où  $S$  est l'indice de la liaison,  $V_{ij}$  la valence de l'atome,  $R_0$  le rayon d'équilibre et  $R_{ij}$  la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ .

L'application de cette relation à tous les atomes d'oxygène de la maille conduit à la figure 5. On remarque alors que les valences des atomes d'oxygène sont toutes proches de 2 sauf pour l'oxygène  $O_x$  (uniquement connecté à  $M_1$  et  $M_3$ ) où  $V = 1,2$ , ce qui implique ici la participation d'un atome d'hydrogène qui contribue pour 80 % à une liaison -OH.

- Environnement de la molécule d'eau

La localisation de la molécule d'eau apparaît figure 4. Le tableau ci-dessous présente les plus proches voisins de cette molécule.

H <sub>2</sub> O-O <sub>x</sub>	2,862	H <sub>2</sub> O-O <sub>31</sub>	3,100
H <sub>2</sub> O-O <sub>51</sub>	3,098	H <sub>2</sub> O-O <sub>72</sub>	3,355

De par sa polarité, l'eau est susceptible de former des liaisons hydrogènes. On observe ici un environnement de quatre éléments constitué du motif hydroxyle (Ox), et de 3 atomes d'oxygène liés à des groupements acétates. Les distances de l'ordre de 3 Å sont compatibles avec des liaisons hydrogènes.

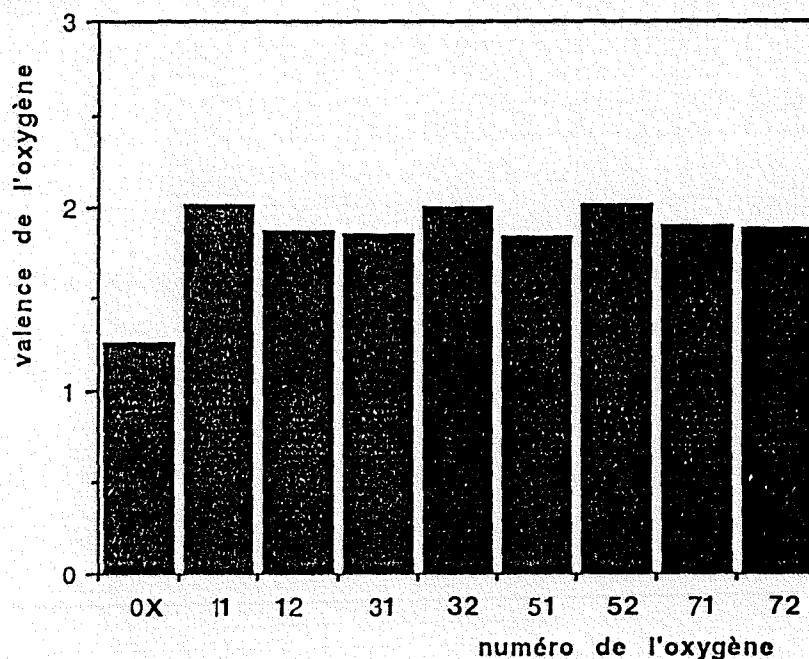


Figure 5 : Application du modèle de BROWN pour les atomes d'oxygène du complexe au cobalt.



Planche 1

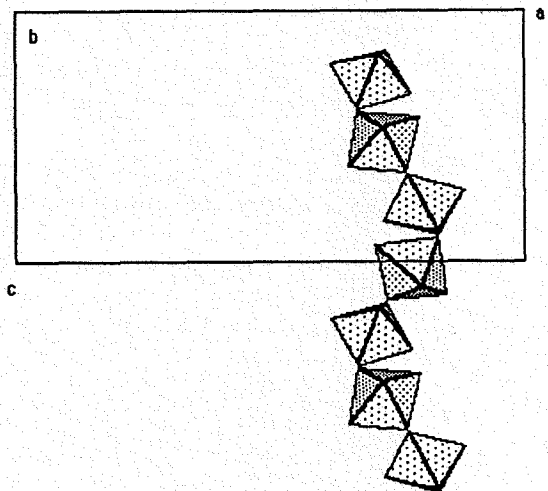


Figure 1 : Hélice d'octaèdres  
 $M_1-O_4(OH)_2$

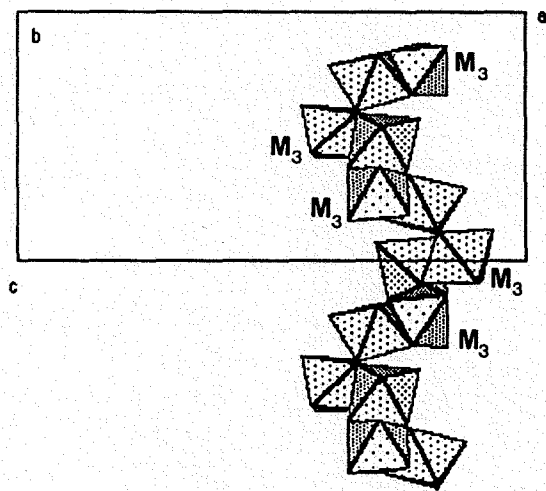


Figure 2 : Connection des octaèdres  
 $M_3-O_5(OH)$  sur l'hélice

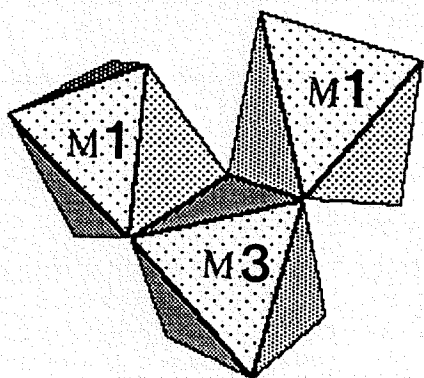


Figure 3 : Le trimère  $(M_1)_2M_3OH$

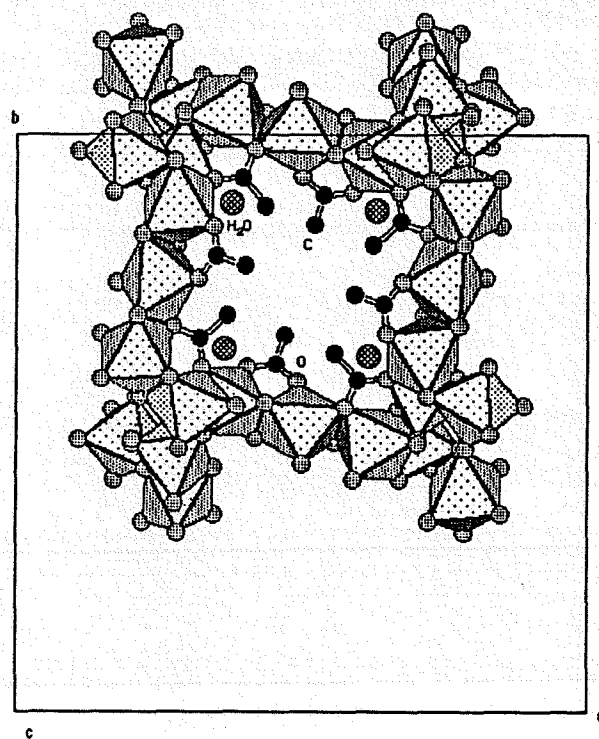


Figure 4 : Connection des colonnes  
 $M_3(OH)_4$  par les  
octaèdres  $Co_2O_6$

c) Intérêt de cette structure sur la liaison métal-polymère

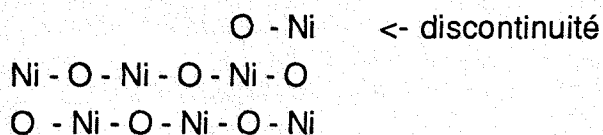
Si l'on envisage la structure du complexe  $Ni_3(OH)_2(CH_3COO)_6H_2O$  comme interphase entre le métal et le polymère, il faut alors considérer deux sortes de liens, l'un avec le polymère (ici EVA), l'autre avec le métal (nous adopterons le nickel qui peut être utilisé comme revêtement de l'acier).

- La liaison complexe-polymère

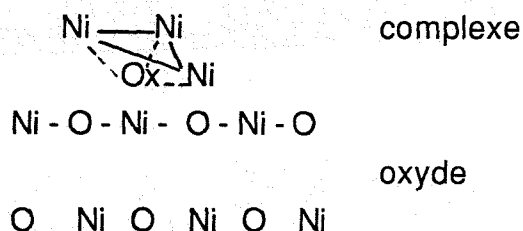
La présence des groupements acétates, hydroxyles et des molécules d'eau est favorable à des liaisons hydrogènes avec le polymère. De plus, l'aspect polymérique du complexe laisse entrevoir la possibilité d'un enchevêtrement de ces chaînes avec celles du polymère en favorisant les interactions hydrogènes.

- La liaison complexe-métal (nickel)

Dans ce cas, il faut considérer que la surface du métal est enrichie en oxyde NiO de telle façon que le schéma suivant puisse en être représentatif :



Les surfaces ne sont jamais parfaites, ce qui rend très probable la présence de telles discontinuités. Un tel site Ni-O peut alors être commun à la structure de l'acétate de nickel qui présente un site Ni-Ox comparable du point de vue des distances métal-oxygène  $\approx 2 \text{ \AA}$ . En outre les cristaux ont une croissance qui s'effectue selon l'axe c et une orientation perpendiculaire à la surface de l'oxyde. On peut alors adopter le schéma suivant pour expliquer le lien entre le complexe et l'oxyde où le trimère  $M_3Ox$  est le point d'ancrage du complexe



## 2. L'acétate de cuivre anhydre : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

### a) Caractéristiques cristallographiques

Cette phase cristallise dans le système triclinique; groupe spatial P-1; le tableau 3 résume les caractéristiques cristallographiques de ce complexe. On trouvera en annexe les positions atomiques des différents atomes (tableau B3).

Les monocristaux étudiés sont des aiguilles de couleur bleue témoin de la présence de  $\text{Cu}^{2+}$ . Leur étude sur chambre de Weissenberg a permis de situer l'axe a de la structure parallèlement aux aiguilles.

La détermination de la structure ( $R = 0,051$  et  $R_w = 0,057$ ) permet ainsi de fixer la composition chimique de cette phase :  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et montre que l'action de EVA sur l'oxyde de cuivre conduit à la formation d'un acétate de cuivre anhydre, contrairement aux oxydes CoO ou NiO qui forment des hydroxyacétates monohydratés (cf. 1).

Le tableau 4 recense les principales distances interatomiques et les principaux angles de ce complexe.

Cette structure est originale mais s'apparente à celles de l'octanoate de cuivre  $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}]_2$  et du décanoate  $\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}]_2$  identifiées par LOMER et PERERA (6).

### b) Description de la structure

#### - Le réseau métallique

Quatre groupements acétates constituent les ligands d'un dimère Cu-Cu, définissant un motif élémentaire de formule :  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  (figure 6). L'observation des distances (tableau 4) montre que dans ce motif, le cuivre se trouve en coordination plan carré d'oxygène (d Cuivre-Oxygène  $\sim 2 \text{ \AA}$ ). Un cinquième oxygène termine le polyèdre de coordination de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et assure l'enchaînement des motifs le long de l'axe a. La distance Cu-O axial  $\sim 2,22 \text{ \AA}$  est plus longue, témoin d'un effet JAHN-TELLER classique pour cet élément de transition en situation électronique  $d^9$ .



Cet atome d'oxygène commun à l'oxyde et au complexe termine le polyèdre de coordination de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  du dimère (cf. b).

Tableau 3 : Caractéristiques cristallographiques de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Masse molaire	183
Dimension du cristal ( $\mu\text{m}$ )	100
Symétrie	Triclinique
a (Å)	5.148(1)
b (Å)	7.588(2)
c (Å)	8.268(2)
$\alpha$ (°)	77.90(2)
$\beta$ (°)	75.97(2)
$\gamma$ (°)	84.35(2)
V (Å <sup>3</sup> )	305.9
Z	2
Groupe Spatial	P-1
$\rho$ calculé (g/cm <sup>3</sup> )	1.98

Tableau 4



DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)

(Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses).

Réseau métallique

Cu	O4	1.934(5)	Cu	Cu	2.574(1)
	O2	1.936(5)		Cu	3.241(1)
	O3	1.956(5)			
	O1	2.025(4)	---	---	---
	---	-----	Cu	Cu	Cu
	O1	2.201(4)			124°

Groupements acétates

C1	O1	1.264(7)	O1	C1	O3	123.7(5)
	O3	1.249(8)	O1	C1	C4	117.3(5)
	C4	1.509(8)	O3	C1	C4	118.8(5)
C2	O2	1.266(7)	O2	C2	O4	124.2(6)
	O4	1.265(9)	O2	C2	C3	118.5(5)
	C3	1.503(9)	O4	C2	C3	117.2(6)

*Remarque :*

- Nous rappelons que l'étude infra-rouge de ce complexe présente une absorption due à une liaison métal-oxygène vers  $500\text{ cm}^{-1}$  (Chapitres III-III). L'étude structurale nous permet d'envisager deux interactions pour expliquer cette absorption.

\*  $\text{CuO}_4$  en considérant les liaisons cuivre-oxygène d'un même motif

\*  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  si l'on se réfère au lien entre les motifs.

- Il est important de noter la grande solubilité dans l'eau de l'acétate de cuivre ce qui suppose une faible résistance à l'eau du lien oxyde-polymère. Toutefois les composés isostructuraux, octanoate de cuivre et décanoate de cuivre sont totalement insolubles dans l'eau. Cette propriété est sans doute liée aux chaînes hydrocarbonées particulièrement hydrophobes de ces complexes. C'est pourquoi nous proposons d'enrichir la surface des polymères en acide à longue chaîne (butanoïque,... décanoïque) afin de favoriser la création d'une structure complexe plus stable.

Planche 2

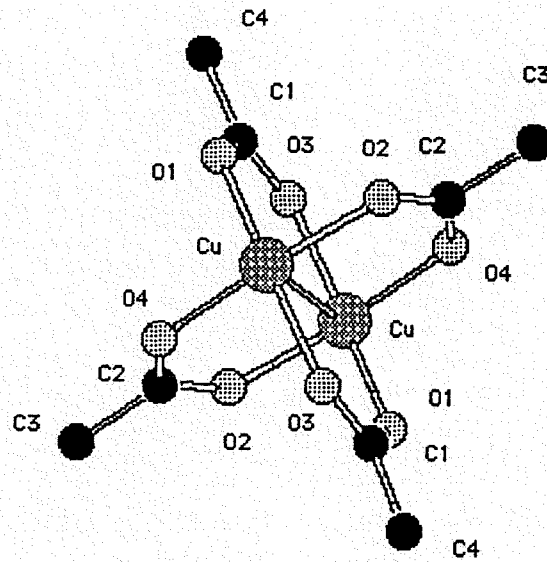


Figure 6 : Le motif élémentaire de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

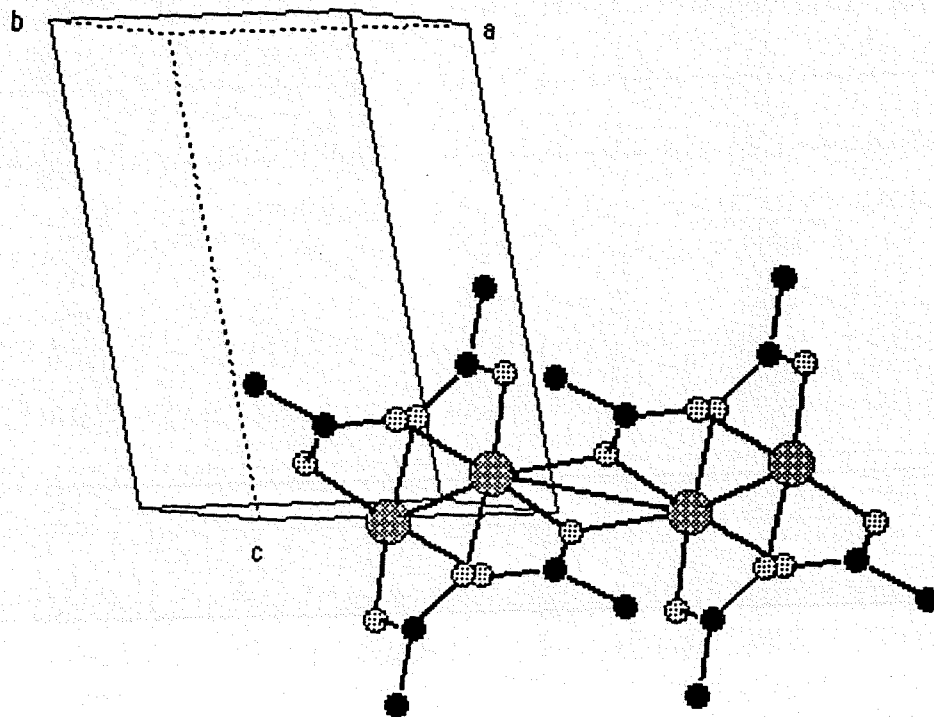


Figure 7 : L'enchaînement polymérique monodimensionnel

### III - COMPLEXES OBTENUS A PARTIR DES SYSTEMES EVA-METAUX PUR : Cr, Co et Zn.

La surface métallique est complexe, elle peut présenter un état oxydé qui confère un rôle important à l'oxyde de surface dans les interactions métal-polymère, comme nous venons de le constater. Cependant, il ne faut pas omettre la présence de métal non oxydé. Pour cette raison, nous avons également étudié le comportement des métaux de transition et ceci pour la série qui s'étend du chrome au zinc. Nous avons ainsi mis en évidence la formation de complexes avec tous les métaux à l'exception du cuivre (inerte) et du nickel. Pour ce dernier élément, l'action de EVA stabilise la forme hexagonale du nickel (appelée Niβ), phénomène probablement dû à l'insertion de C, O ou H dans le métal CFC de départ (Chapitres III-II).

Le fer et le manganèse forment des carboxylates que nous avons partiellement caractérisés (études IR, RX, DSC (Chapitres III-III)). Cependant leur instabilité à l'air et microcristallinité respective n'ont pas permis leur étude sur monocristal. En revanche, des études structurales ont pu être réalisées dans le cas des complexes du chrome, du cobalt et du zinc. Elles font l'objet du développement suivant.

#### 1. L'oxyacétate de chrome

##### a) Caractéristiques cristallographiques

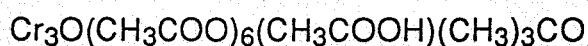
La réaction du polymère EVA sur le chrome métallique conduit à la formation du complexe :  $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{CH}_3)_3\text{-CO}$ , formule déduite de la détermination de la structure par diffraction des rayons X. Ce composé original qui cristallise dans un système orthorhombique : groupe spatial Pbc<sub>a</sub>, s'apparente à l'oxyacétate de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{CH}_3\text{COO})$ , étudié par HESSEL et ROMERS (7). Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles allongées selon l'axe a. Ils sont de couleur verte témoin de la présence du chrome 3+. Les caractéristiques cristallographiques de ce complexe sont regroupées dans le tableau 5 et les coordonnées atomiques sont recensés dans le tableau B4 en annexe.



<b>Masse molaire</b>	659
<b>Dimension du cristal (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	150
<b>Symétrie</b>	Orthorhombique
<b>a (Å)</b>	16.006(2)
<b>b (Å)</b>	19.444(2)
<b>c (Å)</b>	15.955(3)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4965.50
<b>Z</b>	8
<b>Groupe Spatial</b>	Pbca
<b><math>\rho</math> calculé (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.76

Tableau 5 : Caractéristiques cristallographiques du complexe au chrome

L'affinement des coordonnées atomiques des ions  $\text{Cr}^{3+}$  et du facteur d'agitation thermique général (BG) conduit au facteur de reliabilité  $R = 0,30$ . Des synthèses de Fourier "différence" (2) permettent alors de positionner les atomes d'oxygène et de carbone et conduisent à  $R = 0,14$ . L'introduction d'un facteur d'agitation thermique pour les seuls atomes de chrome permet d'abaisser  $R$  à 0,10. L'affinement de ces mêmes facteurs d'agitation thermique pour les autres atomes imposait d'affiner 204 variables supplémentaires pour 810 données expérimentales. Il ne nous a pas paru raisonnable d'ajuster ces paramètres et nous avons utilisé un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope ( $B_j$ ) pour tous ces atomes (soit 165 variables indépendantes au total, tableau B4). Dans ces conditions  $R$  s'abaisse à 0,07 pour la composition chimique suivante :



L'existence des groupements  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$  sera justifiée ultérieurement.

## b) Description de la structure

### - Le réseau métallique

Le tableau 6 résume les principales distances et les principaux angles observés entre les atomes de ce complexe. Dans cette structure les atomes de chrome sont au centre d'octaèdres réguliers avec des distances Cr-O classiques de l'ordre de 2Å (tableau 6). Ces octaèdres CrO<sub>6</sub> se connectent trois par trois par mise en commun d'un sommet constituant ainsi le trimère [Cr<sub>3</sub>O<sub>16</sub>] représenté sur la figure 8 (planche 3). Dans ce motif, les atomes de chrome occupent les sommets d'un triangle équilatéral centré par l'atome d'oxygène noté Ox dans les tableaux 6 et B4, figure 9.

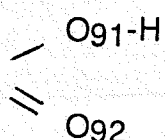
Les distances Cr-Cr et Cr-Ox sont voisines de 3,3 Å et 1,9 Å respectivement (tableau 6). Les valeurs des angles Cr-Ox, voisines de 120°, montrent de plus la planéité de cet assemblage.

L'application de la relation de BROWN (6) conduit à une valence de 2 pour l'atome Ox qui est donc un ion O<sup>2-</sup> dans le trimère Cr<sub>3</sub>O (contrairement à ce que l'on observe dans le cas du cobalt, cf. 1).

### - Les ligands organiques

Les 5 autres atomes d'oxygène constituant les octaèdres CrO<sub>6</sub> sont apportés par 8 ligands "organiques", figure 8. Il convient de les distinguer en trois types :

\* 6 groupements acétates tout à fait classiques en dimension et géométrie (tableau 6). On note que chaque acétate est commun à deux octaèdres CrO<sub>6</sub>.

\* un groupe noté sur la figure 8 : C<sub>10</sub>-C<sub>9</sub>  . Ce motif se distingue

des précédents puisqu'il assure le lien entre 2 trimères (figure 10). Par ailleurs, l'application de la relation de BROWN attribue une valence de 1,5 à l'atome O<sub>91</sub> et

nous amène ainsi à considérer l'ensemble  $C_{10}C_9O_9O_2$  comme une molécule d'acide acétique. Ceci explique la formulation que nous avons adoptée pour ce complexe.

\* 1 groupe noté  $(CH_3)_3CO$ . Les distances et angles de ce motif sont regroupés dans le tableau 6. Les distances C-C et C-O sont convenables compte tenu des valeurs élevées des déviations standards. La moyenne des angles autour de l'atome  $C_{15}$ , sensiblement égale à  $107^\circ$ , est en accord avec une hybridation  $sp^3$  de ce carbone ( $109^\circ$  dans  $CH_4$ ). L'imprécision des paramètres obtenus pour ce motif est probablement liée au petit nombre de données expérimentales engendré par la petite taille du cristal étudié.

La structure de ce complexe peut alors se décrire comme l'enchaînement des motifs  $Cr_3O_{16}$  par des molécules d'acide acétique, formant ainsi des chaînes brisées infinies se développant selon une direction sensiblement parallèle à l'axe a. La figure 11 met en évidence la répartition des trimères  $Cr_3O_x$  dans la maille. Il apparaît que les chaînes précédemment décrites constituent des tranches parallèles au plan (010) d'épaisseur  $\approx 6 \text{ \AA}$ . Ces tranches s'empilent le long de l'axe b par des interactions de Van der Waals entre les groupements méthyles des ligands organiques, la lacune de Van der Waals entre deux tranches ayant une épaisseur  $\approx 4,5 \text{ \AA}$ .

Cet acétate possède donc un caractère de basse dimensionnalité puisque constitué de files infinies associées par des interactions de Van der Waals en tranches bidimensionnelles.

Tableau 6



DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°).  
(Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses).

## Réseau métallique

Cr1	Ox	1.87(2)	Cr2	Ox	1.89(2)	
	O11	1.93(2)		O12	1.94(2)	
	O52	1.94(2)		O112	1.94(2)	
	O32	1.95(2)		O72	1.96(2)	
	O132	1.97(2)		O51	1.97(2)	
	O92	1.99(2)		O14	2.05(2)	
	d <sub>moy.</sub>	1.97		d <sub>moy.</sub>	1.96	
Cr3	O111	1.93(2)	Cr1	Cr2	3.277(6)	
	Ox	1.94(2)		Cr3	3.319(6)	
	O131	1.95(2)	Cr2	Cr3	3.303(6)	
	O31	1.97(2)	---	---	-----	
	O91	1.98(2)	Cr1	Ox	Cr2	120(1)
	O71	2.02(2)	Cr1	Ox	Cr3	120(1)
	d <sub>moy.</sub>	1.96	Cr2	Ox	Cr3	119(1)

## Groupements acétates, terbutyle et molécule d'acide acétique\*

C1	O11	1.24(3)	O11	C1	O12	124(3)
	O12	1.24(3)	O11	C1	C2	116(3)
	C2	1.59(4)	O12	C1	C2	118(3)
C3	O31	1.22(3)	O31	C3	O32	127(3)
	O32	1.27(3)	O31	C3	C4	116(2)
	C4	1.54(4)	O32	C3	C4	116(3)
C5	O51	1.29(3)	O51	C5	O52	125(2)
	O52	1.23(3)	O51	C5	C6	115(2)
	C6	1.55(3)	O52	C5	C6	119(2)
C7	O71	1.20(4)	O71	C7	O72	125(3)
	O72	1.29(4)	O71	C7	C8	118(3)
	C8	1.56(4)	O72	C7	C8	115(3)
C9 *	O91	1.27(3)	O91	C9	O92	115(2)
	O92	1.33(3)	O91	C9	C10	126(2)
	C10	1.45(3)	O92	C9	C10	117(2)
C11	O111	1.22(3)	O111	C11	O112	129(3)
	O112	1.27(3)	O111	C11	C12	117(3)
	C12	1.60(4)	O112	C11	C12	113(2)
C13	O131	1.23(3)	O131	C13	O132	128(2)
	O132	1.25(3)	O131	C13	C14	116(2)
	C14	1.59(4)	O132	C13	C14	115(2)
C15	O14	1.11(6)	O14	C15	C17	149(5)
	C16	1.64(6)	O14	C15	C18	101(4)
	C17	1.40(6)	O14	C15	C16	100(4)
	C18	1.59(7)	C17	C15	C18	97(4)
			C17	C15	C16	104(3)
			C18	C15	C16	88(3)
	groupe (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO			angle <sub>moy.</sub>		106.5

c) Intérêt de cette structure sur l'adhérence métal-polymère

Il est important de rappeler d'une part que le complexe est insoluble dans l'eau et que d'autre part il est stable thermiquement comme le confirme l'étude en DSC (Chapitres II,III) où la première modification du signal intervient vers 310°C. La corrélation de ces faits nous semble donc favorable à la création d'un lien stable entre le polymère et le métal. C'est pourquoi un traitement qui vise à enrichir la surface de l'acier en chrome (chromage) nous paraît propice à une bonne adhérence des systèmes acier-EVA et acier-polymères qui contiennent des motifs carboxylates tels qu'ils engendrent lors de leur réactivité sur le chrome une structure analogue.

L'insolubilité de ce complexe peut être attribué aux motifs terbutyles particulièrement hydrophobes qui empêchent certainement l'eau de déstabiliser le complexe.

En ce qui concerne la liaison polymère-complexe, on peut envisager comme précédemment des interactions polaires favorisées par le caractère organique de ce complexe (fonctions acétate, terbutyle) et par l'enchaînement polymérique qui peut permettre un enchevêtrement des chaînes du complexe et du polymère.

La cristallisation de l'oxyacétate de chrome nous permet d'entrevoir les interactions entre ce complexe et le métal. En effet on peut observer des aiguilles perpendiculaires à la surface métallique dont l'axe correspond à l'axe a de la structure. C'est le long de cet axe que se développent les chaînes infinies de trimère. On peut alors considérer que le schéma suivant est représentatif de l'interaction complexe-chrome métallique (de structure cubique centrée).

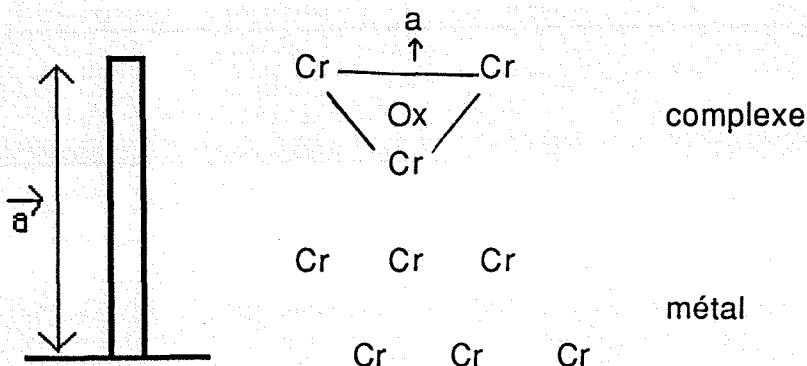


Planche 3

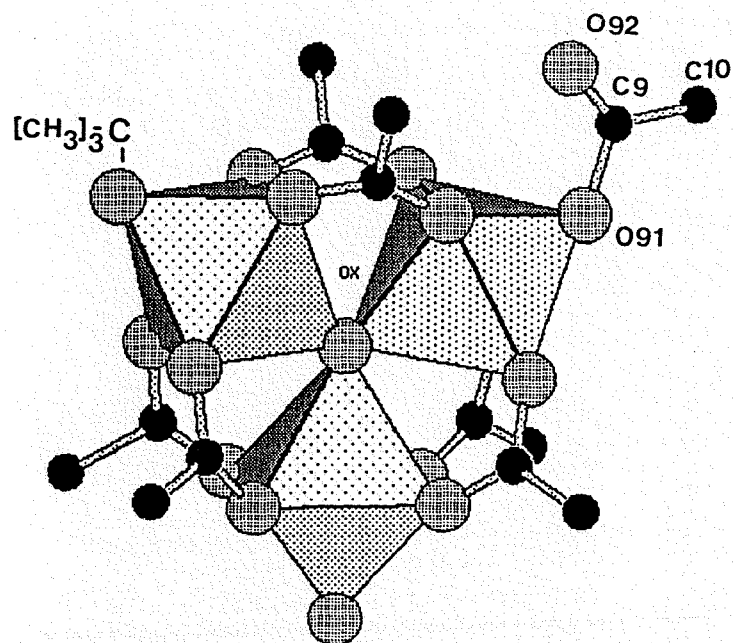


Figure 8 : Le trimère élémentaire

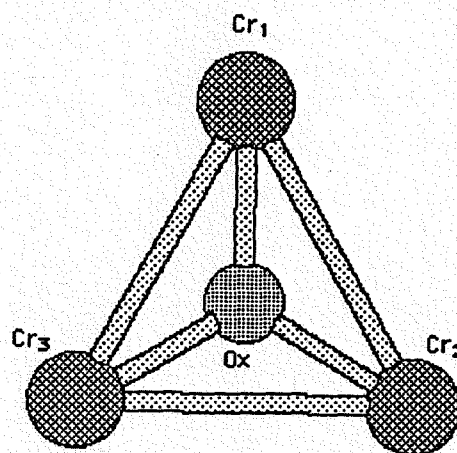


Figure 9 : Le triangle  $Cr_3Ox$  équilatéral

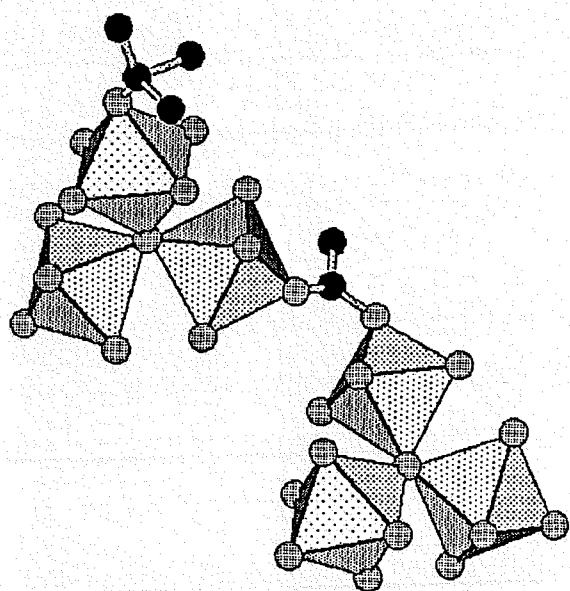


Figure 10 : L'enchaînement des trimères

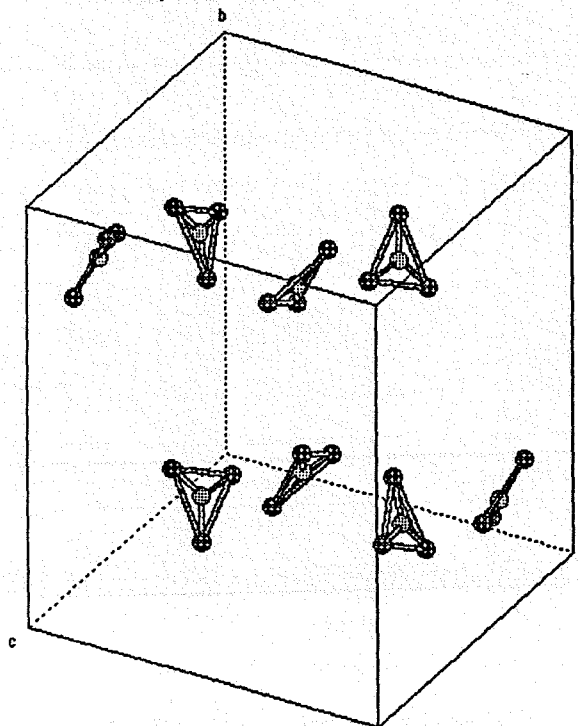


Figure 11 : Répartition des trimères  $Cr_3Ox$  dans la maille

Les distances chrome-chrome dans le complexe ( $\approx 3,3 \text{ \AA}$ ) sont en effet du même ordre de grandeur que les distances métal-métal dans le chrome ( $\approx 2,9 \text{ \AA}$ ). Le trimère  $\text{Cr}_3\text{Ox}$  peut ainsi assurer la liaison entre le métal et le complexe.

## 2. L'acétate de cobalt anhydre

### a) Caractéristiques cristallographiques

Comme nous l'avons déjà précisé, le cobalt n'entre pas à ce jour dans l'élaboration des composites acier-polymère élaborés par SOLLAC, néanmoins l'étude de sa réactivité vis-à-vis du polymère EVA peut nous permettre d'appréhender le comportement du fer. Cette étude revêt un intérêt particulier car nous n'avons pas pu caractériser le complexe engendré par la réactivité du fer sur EVA, du fait de son instabilité. Il faut rappeler que le cobalt et le fer, qui se succèdent dans la classification périodique des éléments, ont des propriétés chimiques et physiques voisines. Le tableau ci-dessous en présente quelques aspects :

	Fe	Co
n° atomique	26	27
Configuration électronique	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$
Energie d'ionisation en Kcal	182	181
Rayon atomique en $\text{\AA}$	1,16	1,16
Point de fusion en $^\circ\text{K}$	1812	1768

Nous avons ainsi observé la formation d'un complexe qui répond à la formule  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Il s'agit d'un acétate de cobalt anhydre de nature polymérique, qui cristallise dans un système orthorhombique : groupe spatial Pbcn. Les cristaux étudiés ont une forme tabulaire développée parallèlement au plan (010) de la structure, l'axe c correspondant à la plus grande dimension de la plaquette. On trouvera ci-après (tableau 7) les données cristallographiques de cet acétate. L'examen du tableau B5 en annexe permet de connaître les positions des atomes.

*Remarque* : Il est intéressant de noter les réactivités différentes du monoxyde CoO et du métal Co vis-à-vis de EVA.

Masse molaire	178
Dimension du cristal ( $\mu\text{m}$ )	100
Symétrie	Quadratique
a (Å)	18.075(3)
b (Å)	22.058(4)
c (Å)	8.236(5)
V (Å <sup>3</sup> )	3338.92
Z	8
Groupe Spatial	Pbcn
$\rho$ calculé (g/cm <sup>3</sup> )	1.81

Tableau 7 : Caractéristiques cristallographiques de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

b) Description de la structure

- Le réseau métallique

Dans ce composé les atomes de cobalt occupent le centre d'octaèdres réguliers  $\text{CoO}_6$  avec des distances Co-O de l'ordre de 2 à 2,15 Å (tableau 8). Ces octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes et de sommets en couches parallèles au plan (101), figure 12. Ces couches s'empilent selon l'axe b et se maintiennent par des liaisons de Van der Waals issues des interactions entre les groupements méthyles des motifs acétates.

Une projection selon l'axe b (figure 13) permet la visualisation de l'un de ces plans. On remarque ainsi l'enchaînement des octaèdres au moyen d'arêtes et de sommets, l'ensemble développant des cycles à 14 octaèdres.

- Les motifs acétates

Comme pour les autres complexes, ces groupements sont classiques en dimension et géométrie (tableau 8). Chaque acétate est commun à deux octaèdres  $\text{CoO}_6$  (figure 12).

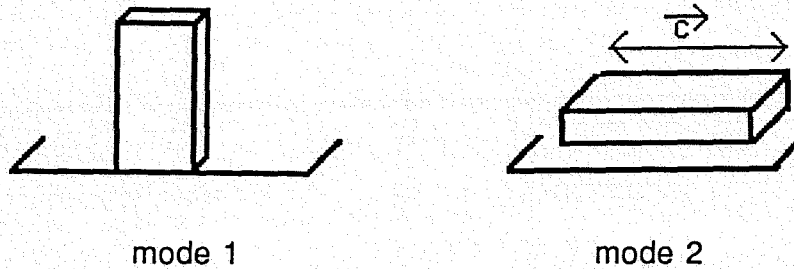


Ce composé se distingue des précédents complexes étudiés par son caractère fortement bidimensionnel.

c) Interaction complexe-métal

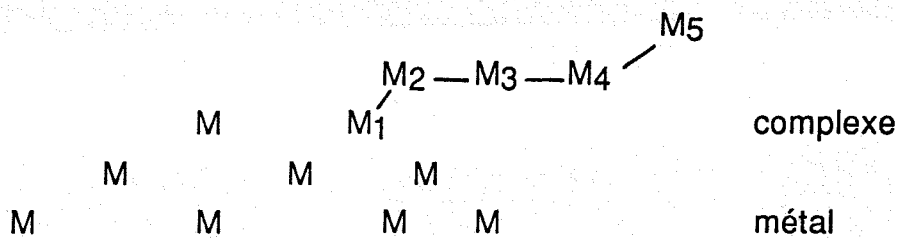
Les cristaux de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  peuvent se décrire comme un parallélépipède allongé dont une des dimensions (axe b) est nettement plus faible que les deux autres ( $c > a$ ). Sa croissance sur la surface métallique s'effectue selon deux modes :

- Pour le premier on observe des cristaux légèrement obliques par rapport au métal
- alors que pour le second les cristaux sont couchés sur la surface de métal



- mode 1

Dans ce cas, il convient de se référer à la figure 13 pour comprendre comment le complexe est lié au métal car l'enchaînement se fait perpendiculairement aux plans des octaèdres. La série de 5 octaèdres que nous considérons comme le monomère de ce polymère complexe, peut alors assurer la continuité du cobalt sous-jacent hexagonal-compact. De plus, les distances Co-Co dans le complexe  $\sim 3,3 \text{ \AA}$  (exemple  $\text{Co}_2\text{-Co}_1 = 3,28 \text{ \AA}$  (1)) sont compatibles avec les distances intermétalliques du cobalt métal ( $a = 3,5 \text{ \AA}$ ).



- mode 2

La figure 12 qui présente l'empilement des plans attribue un rôle prépondérant aux liaisons de Van der Waals puisque le plan (ac) du complexe est parallèle ici à la surface du métal



*Remarque :*

Si l'on admet que le fer possède une réactivité analogue au cobalt, la formation d'un complexe  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  isotype de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  nous paraît alors peu propice à la création d'un lien stable entre le polymère et le métal. En effet il est important de rappeler la grande solubilité dans l'eau de  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  qui suggère un comportement identique pour  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

En outre, l'observation du mode 2 de croissance qui fait intervenir des liaisons de Van der Waals n'est pas de nature à renforcer la liaison métal-polymère. C'est pourquoi nous suggérons dans ce type de composite, un revêtement de l'acier qui permet la formation de complexes plus stables (enrichissement en chrome par exemple) et surtout qui offre un meilleur contact métal-complexe au moyen du trimère  $\text{Cr}_3\text{Ox}$  absent dans le complexe au cobalt.

Tableau 8



DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)

*(Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses).*

## Réseau métallique

Co1	O32	1.965(7)	Co3	O12	1.996(7)
	O52	2.098(6)		O72	2.010(7)
	O91	2.108(6)		O51	2.045(6)
	O71	2.122(8)		O91	2.123(7)
	O11	2.195(6)		O92	2.134(7)
	O51	2.206(7)		O52	2.211(7)
	d <sub>moy.</sub>	2.115		d <sub>moy.</sub>	2.086
Co2 (x2)	O31	2.025(7)	Co1	Co3	3.199(2)
	O71	2.158(7)		Co2	3.288(1)
	O11	2.171(6)		Co3	3.414(2)
	d <sub>moy.</sub>	2.118			

## Groupements acétates

C1	O11	1.27(1)	O11	C1	O12	123(1)
	O12	1.25(1)	O11	C1	C2	120(1)
	C2	1.51(1)	O12	C1	C2	115(1)
C3	O31	1.27(1)	O31	C3	O32	125(1)
	O32	1.26(1)	O31	C3	C4	117(1)
	C4	1.53(1)	O32	C3	C4	116(1)
C5	O51	1.27(1)	O51	C5	O52	124(1)
	O52	1.26(1)	O51	C5	C6	117(1)
	C6	1.51(1)	O52	C5	C6	118(1)
C7	O71	1.26(1)	O71	C7	O72	125(1)
	O72	1.23(1)	O71	C7	C8	118(1)
	C8	1.53(1)	O72	C7	C8	116(1)
C9	O91	1.27(1)	O91	C9	O92	118(1)
	O92	1.25(1)	O91	C9	C10	121(1)
	C10	1.54(1)	O92	C9	C10	120(1)

Planche 4

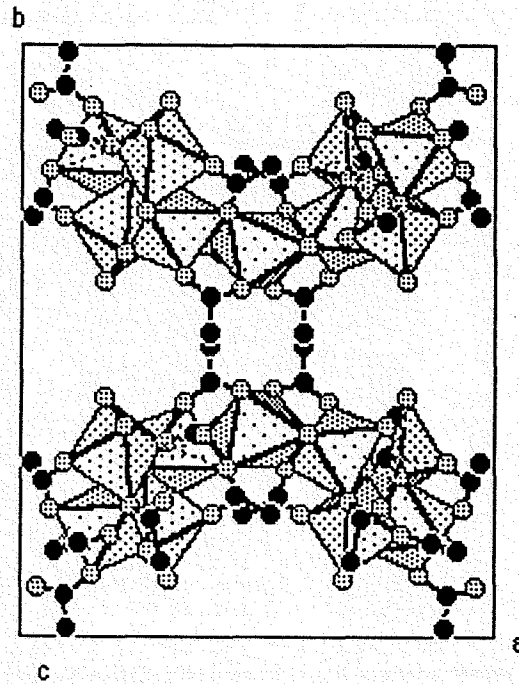


Figure 12 : Les couches d'octaèdres

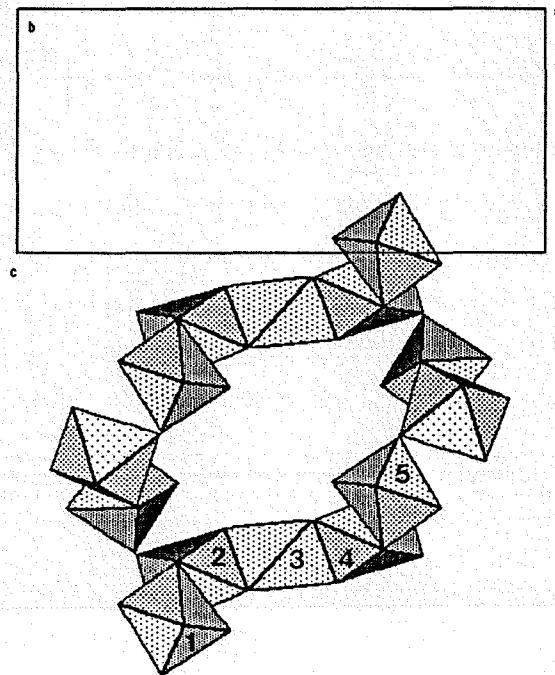


Figure 13 : Projection de la figure 12 selon l'axe c

### 3. L'acétate de zinc

#### a) Caractéristiques cristallographiques

L'action de EVA sur le zinc métal conduit à la formation d'un acétate de zinc anhydre de formule  $Zn(CH_3COO)_2$ . Ce composé cristallise dans le système monoclinique : groupe spatial  $P2_1/c$ . Les tableaux 9 (ci-après) et B6 (en annexe) regroupent respectivement les données cristallographiques de ce complexe et les positions des atomes dans la maille. La morphologie des cristaux se distingue sensiblement des précédentes, on observe en effet des feuillets très fragiles et par ailleurs très solubles dans l'eau.

Masse molaire	183
Dimension du cristal ( $\mu m$ )	150
Symétrie	Monoclinique
a (Å)	15.078(4)
b (Å)	4.779(5)
c (Å)	9.194(2)
$\beta$ (°)	98
V (Å <sup>3</sup> )	656.05
Z	4
Groupe Spatial	$P2_1/c$
$\rho$ calculé (g/cm <sup>3</sup> )	1.85

Tableau 9 : Caractéristiques cristallographiques de  $Zn(CH_3COO)_2$

#### b) Description structurale

##### - Le réseau métallique

Dans ce composé les atomes de zinc occupent le centre de tétraèdres réguliers avec des distances Zn-O de l'ordre de 2 Å (tableau 10). Ces tétraèdres  $ZnO_4$  sont isolés les uns des autres (ils n'échangent ni face, ni arête, ni sommet). Toutefois les groupements acétates sont communs à deux tétraèdres et développent ainsi des chaînes infinies  $[Zn(CH_3COO)_3]_n$  le long de la direction [001] (figure 14 de la planche

5). Ces chaînes se connectent par l'intermédiaire de deux autres acétates selon la direction [010] (figure 15).

Ce composé peut alors se décrire à partir de couches qui s'empilent le long de la direction [100] par le biais des interactions de Van der Waals entre les groupements méthyles (figure 14). Nous sommes alors en présence d'un complexe polymérique bidimensionnel comme c'était le cas pour l'acétate de cobalt anhydre  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . On pourra observer, figure 16, le monomère de ce polymère  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$ .

#### - Les groupements acétates

L'examen des distances et angles relatifs à ces groupements (tableau 10) montre des distances C-C et C-O classiques ainsi que le caractère plan de ces motifs en accord avec une hybridation  $\text{sp}^2$  du carbone.

*Remarque* : Ce complexe est très soluble dans l'eau, cette propriété nous semble néfaste pour les composites acier-EVA. En outre elle peut expliquer le comportement médiocre des sandwich acier zingué-EVA qui se délaminent rapidement après une immersion dans une solution NaCl 5 %

#### 4 Conclusion

Notre étude montre que des complexes associant cations métalliques et fonctions organiques se forment entre le métal et le polymère (EVA) selon un processus chimique faisant intervenir l'acide acétique. Pour comprendre la cohésion des systèmes métal ou oxyde métallique - complexe - EVA, il est nécessaire d'envisager avant tout des interactions complexe - polymère. Le caractère polymérique des complexes est de nature à permettre des rapprochements entre les chaînes du complexe et du polymère au moyen d'interactions de Van der Waals car les fonctions acétates de ces matériaux sont fortement polaires. Il faut également considérer des interactions complexe - métal ou oxyde. Dans ce cas les matériaux bidimensionnels comme l'acétate de cobalt anhydre nous paraissent peu favorables à la création d'un lien fort avec le métal ou l'oxyde. En effet l'observation des cristaux en feuillets sur le support métallique propose un empilement du chélate par des liaisons faibles de Van der Waals dues aux motifs méthyles des fonctions acétates présents entre les feuillets.

En revanche pour les phases de basses dimensionnalités comme l'acétate anhydre de cuivre monodimensionnel, la croissance des cristaux aciculaires perpendiculairement à l'oxyde CuO sous-jacent permet d'envisager une continuité du réseau de l'oxyde par l'enchaînement des dimères  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  en constituant ainsi une file d'atome de cuivre infinie . Dans le cas de l'oxyacétate de chrome, des considérations analogues montrent que la continuité du réseau métallique peut être assurée au moyen d'un lien avec le trimère  $\text{Cr}_3\text{O}_x$  du complexe . Un chromage de l'acier par exemple, pourra donc favoriser une liaison complexe métal qui de plus résistera à l'humidité puisque l'oxyacétate de chrome est insoluble dans l'eau .

Planche 5

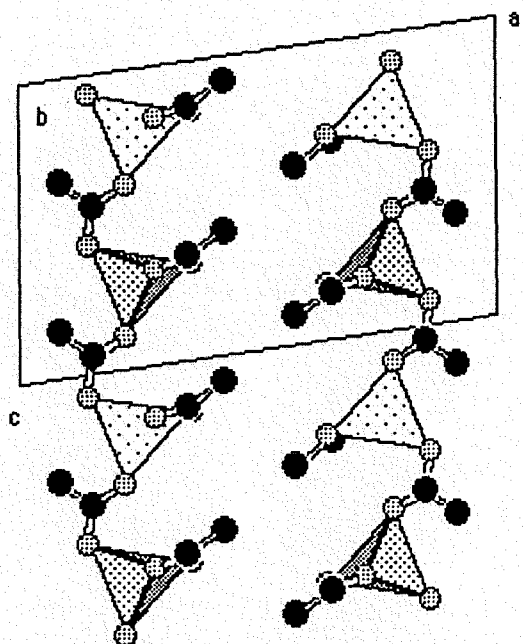


Figure 14 : Les chaînes selon la direction 001

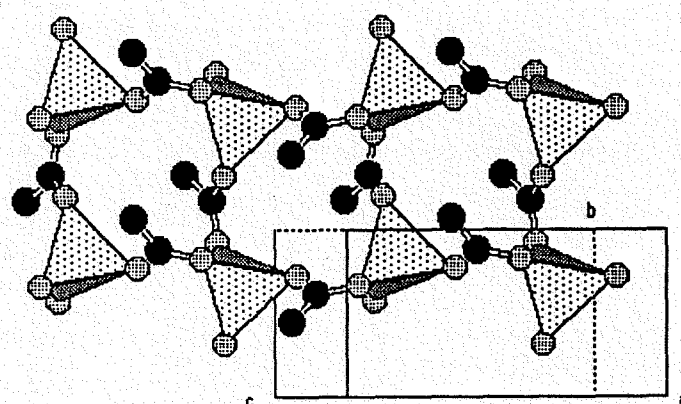


Figure 18 : Connection des chaînes

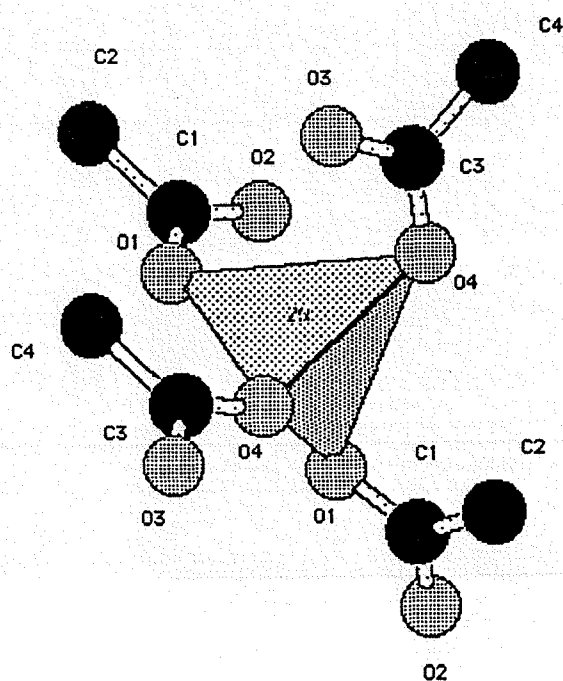


Figure 16 : Le monomère  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$



Tableau 10



DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES (°)

*(Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses).*

## Réseau métallique

Zn	O1	1.939(6)	Zn	Zn	4.620(2)
	O2	1.944(7)			
	O3	1.949(6)			
	O4	1.949(7)			
	-----	-----			
	d <sub>moy.</sub>	1.945			

## Groupements acétates

C1	O1	1.25(1)	O1	C1	O2	122(1)
	O2	1.22(1)	O1	C1	C2	121(1)
	C2	1.52(1)	O2	C1	C2	116(1)
C3	O3	1.25(1)	O3	C3	O4	119(1)
	O4	1.26(1)	O3	C3	C4	119(1)
	C4	1.48(1)	O4	C3	C4	120(1)

Composé	$\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ , $(\text{CH}_3)_3\text{CO}, \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Co}_5(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_2$ , $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_5(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_2$ , $\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Rayonnement	MoK $\alpha$	Cu K $\alpha$	Cu K $\alpha$	Cu K $\alpha$	Cu K $\alpha$	MoK $\alpha$
Monochromateur	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
Balayage	$\Theta-2\Theta$	$\Theta-2\Theta$	$\Theta-2\Theta$	$\Theta-2\Theta$	$\Theta-2\Theta$	$\Theta-2\Theta$
Take-off (°)	1.4	1.6	1.5	1.8	1.7	1.5
limites d'enregistrement	$\Theta < 20^\circ$	$\Theta < 22^\circ$	$\Theta < 70^\circ$	$\Theta < 70^\circ$	$\Theta < 70^\circ$	$\Theta < 20^\circ$
Coefficient linéaire d'absorption	$\mu = 13\text{cm}^{-1}$	$\mu = 25\text{cm}^{-1}$	$\mu = 26\text{cm}^{-1}$	$\mu = 17\text{cm}^{-1}$	$\mu = 46\text{cm}^{-1}$	$\mu = 37\text{cm}^{-1}$
Nb de réflexions enregistrées	2877	1998	2542	2206	1075	669
Nb de réflexions avec $\sigma(I)/I < 0,30$	810	1058	1186	940	931	458
F(0 0 0)	2588	1556	3112	3152	188	380
Nb de variables	165	205	183	183	83	83
Valeur finale de R	0.071	0.037	0.061	0.070	0.051	0.041
Valeur finale de R <sub>w</sub>	0.068	0.038	0.055	0.064	0.057	0.042

Tableau A : Conditions d'enregistrement et d'affinement des intensités diffractées

Atome	Site	Sym	x	y	z	U <sub>1 1</sub>	U <sub>2 2</sub>	U <sub>3 3</sub>	U <sub>2 3</sub>	U <sub>1 3</sub>	U <sub>1 2</sub>
Co1	16f	1	.7769(1)	.4481(1)	.0258(2)	204	188	243	36	14	-9
Co2	8c	-1	.0000(0)	.5000(0)	.5000(0)	160	367	317	50	-28	-2
Co3	16f	1	.8727(1)	.5394(1)	-.0023(2)	165	242	277	35	-47	-19
Ox	16f	1	.1690(4)	.0211(4)	.9076(9)	187	261	164	34	-48	18
O11	16f	1	.1515(4)	.0771(4)	.1370(9)	148	364	317	-11	47	38
O12	16f	1	.0795(4)	.0271(4)	.0770(9)	189	364	227	-69	103	-30
O31	16f	1	.2210(5)	.1376(4)	.9664(9)	580	239	207	-44	-126	-26
O32	16f	1	.2168(5)	.1900(4)	.1286(9)	456	176	183	-65	-180	-33
O51	16f	1	.2130(5)	.0450(4)	.6799(10)	267	262	489	80	166	-1
O52	16f	1	.2195(4)	.0453(5)	.3447(9)	188	243	274	48	-11	51
O71	16f	1	.1520(5)	.1568(5)	.3498(11)	303	255	544	-58	91	63
O72	16f	1	.1777(5)	.2472(5)	.3443(11)	601	271	483	-11	129	67
C1	16f	1	.1002(6)	.0738(7)	.1178(14)	177	354	225	41	47	29
C2	16f	1	.0607(8)	.1234(9)	.1370(20)	410	673	809	-385	-117	237
C3	16f	1	.2222(7)	.1827(6)	.0192(16)	440	111	413	95	-199	30
C4	16f	1	.2327(11)	.2346(7)	.9416(19)	1409	143	523	221	-187	-239
C5	16f	1	.1883(6)	.0095(8)	.3924(16)	138	449	376	-44	47	-15
C6	16f	1	.1244(8)	.0209(10)	.4038(21)	190	780	1035	428	57	119
C7	16f	1	.1456(9)	.2076(8)	.3764(18)	473	440	454	-57	159	86
C8	16f	1	.0957(11)	.2232(10)	.4542(26)	1006	628	1779	-337	861	3
H <sub>2</sub> O	16f	1	.1207(10)	.1183(9)	.7976(22)						

Tableau B1 : Coordonnées atomiques de l'acétate de cobalt et facteurs d'agitation thermique

Atome	Site	Sym	x	y	z	U <sub>1 1</sub>	U <sub>2 2</sub>	U <sub>3 3</sub>	U <sub>2 3</sub>	U <sub>1 3</sub>	U <sub>1 2</sub>
Ni1	16f	1	.7763(1)	.4496(1)	.0353(3)	181	146	209	24	9	9
Ni2	8c	-1	.0000(0)	.5000(0)	.0000(0)	136	327	304	137	-28	-25
Ni3	16f	1	.8721(1)	.5394(1)	-.0014(3)	137	299	282	38	-9	-3
Ox	16f	1	.1714(5)	.0214(5)	.9130(12)	103	82	156	13	42	-37
O11	16f	1	.1529(6)	.0774(5)	.1419(12)	161	189	187	18	-65	5
O12	16f	1	.0785(5)	.0251(5)	.0773(12)	103	82	309	-103	-74	17
O31	16f	1	.2237(6)	.1342(6)	.9766(12)	442	210	150	-73	-1	-37
O32	16f	1	.2171(6)	.1907(6)	.1318(13)	276	158	288	-128	-92	55
O51	16f	1	.2171(6)	.0476(6)	.6983(12)	177	276	366	152	129	-43
O52	16f	1	.2168(6)	.0466(6)	.3488(11)	153	166	151	-34	-17	-27
O71	16f	1	.1509(7)	.1567(7)	.3445(14)	504	253	315	45	88	-33
O72	16f	1	.1771(6)	.2503(6)	.3415(13)	388	198	337	-20	70	117
C1	16f	1	.1008(8)	.0718(8)	.1173(17)	126	254	33	74	-23	127
C2	16f	1	.0593(8)	.1227(9)	.1415(21)	69	416	791	-314	-157	145
C3	16f	1	.2238(9)	.1815(8)	.0279(21)	292	230	437	-63	39	-100
C4	16f	1	.2359(12)	.2331(10)	.9458(24)	1343	208	339	56	155	-112
C5	16f	1	.1846(9)	.0130(10)	.4041(21)	344	309	338	-73	-116	-177
C6	16f	1	.1197(10)	.0277(12)	.4079(25)	240	800	1164	803	107	170
C7	16f	1	.1428(11)	.2078(11)	.3696(22)	357	484	497	81	115	18
C8	16f	1	.0893(11)	.2263(11)	.4432(24)	500	663	965	-178	561	59
H <sub>2</sub> O	16f	1	.3734(16)	.1283(17)	.0505(33)						

Tableau B2 : Coordonnées atomiques de l'acétate de nickel et facteurs d'agitation thermique

Atome	Site	Sym	x	y	z	U <sub>1 1</sub>	U <sub>2 2</sub>	U <sub>3 3</sub>	U <sub>2 3</sub>	U <sub>1 3</sub>	U <sub>1 2</sub>
Cu	2i	1	.2187(2)	.0846(1)	.9549(1)	261	356	319	-38	-10	-122
O 1	2i	1	.3626(8)	.8495(6)	.0774(5)	301	334	351	-35	-26	-146
O 2	2i	1	.0929(9)	.1658(7)	.1687(7)	398	524	553	-234	8	-104
O 3	2i	1	.0189(9)	.2905(7)	.8477(7)	294	431	826	108	-114	-0180
O 4	2i	1	.2849(10)	-.0160(7)	.7512(6)	452	679	308	-80	-15	-192
C 1	2i	1	.2252(13)	.7132(8)	.1468(8)	357	333	323	-17	-19	-144
C 2	2i	1	.1266(13)	.8789(9)	.7283(8)	430	387	323	-15	-93	-8
C 3	2i	1	.1992(18)	.8032(11)	.5682(9)	722	613	361	-162	-88	-8
C 4	2i	1	.3686(14)	.5450(9)	.2237(10)	420	324	576	21	-140	-84

Tableau B3 : Coordonnées atomiques de l'acétate de cuivre et facteurs d'agitation thermique

Atome	Site	Sym	x	y	z	U <sub>1 1</sub>	U <sub>2 2</sub>	U <sub>3 3</sub>	U <sub>2 3</sub>	U <sub>1 3</sub>	U <sub>1 2</sub>
Cr1	8c	1	.0679(3)	.7527(3)	.3722(3)	283	306	189	56	-39	43
Cr2	8c	1	.1577(3)	.8986(2)	.8648(3)	441	260	204	-20	-83	-73
Cr3	8c	1	.0874(3)	.8281(3)	.6901(3)	258	231	144	17	-19	-68
Ox	8c	1	.3962(11)	.1759(10)	.3107(12)						
O11	8c	1	.4829(12)	.1951(10)	.4574(12)						
O12	8c	1	.4280(14)	.0918(10)	.4505(13)						
O31	8c	1	.3659(10)	.2647(9)	.1730(11)						
O32	8c	1	.3892(2)	.3208(10)	.2929(13)						
O51	8c	1	.2708(11)	.1580(9)	.4382(11)						
O52	8c	1	.3272(11)	.2635(9)	.4322(12)						
O71	8c	1	.2968(13)	.1355(9)	.1665(12)						
O72	8c	1	.2473(13)	.0968(10)	.2875(13)						
O91	8c	1	.4295(12)	.0668(11)	.0668(11)						
O92	8c	1	.4763(11)	.4367(11)	.4367(11)						
O111	8c	1	.4581(12)	.0798(10)	.1928(13)						
O112	8c	1	.3973(13)	.0277(10)	.3033(15)						
O131	8c	1	.0265(12)	.2080(9)	.3075(13)						
O132	8c	1	.0436(11)	.2545(11)	.1805(12)						
O14	8c	1	.2853(15)	.0234(13)	.4296(15)						
C1	8c	1	.4715(21)	.1361(16)	.4854(21)						
C2	8c	1	.0353(21)	.3890(17)	.4441(20)						
C3	8c	1	.3623(17)	.3154(15)	.2181(18)						
C4	8c	1	.3254(20)	.3814(15)	.1790(20)						
C5	8c	1	.2747(17)	.2222(13)	.4585(16)						
C6	8c	1	.2067(17)	.2525(15)	.0212(17)						
C7	8c	1	.2432(21)	.1078(16)	.2078(22)						
C8	8c	1	.1573(21)	.092414	.1658(19)						
C9	8c	1	.4843(16)	.1485(12)	.0165(17)						
C10	8c	1	.0521(18)	.1013(16)	.4629(18)						
C11	8c	1	.4406(18)	.0301(15)	.2366(19)						
C12	8c	1	.0236(20)	.4564(16)	.2091(20)						
C13	8c	1	.0660(16)	.2389(14)	.2533(18)						
C14	8c	1	.1582(20)	.2630(15)	.2778(17)						
C15	8c	1	.2567(36)	.4778(26)	.4275(34)						
C16	8c	1	.2121(22)	.4333(18)	.3527(23)						
C17	8c	1	.3066(22)	.4299(18)	.4701(21)						
C18	8c	1	.1749(38)	.0019(27)	.3610(35)						

Tableau B4 : Coordonnées atomiques de l'acétate de chrome et facteurs d'agitation thermique

Atome	Site	Sym	x	y	z	U <sub>1 1</sub>	U <sub>2 2</sub>	U <sub>3 3</sub>	U <sub>2 3</sub>	U <sub>1 3</sub>	U <sub>1 2</sub>
Co1	8d	1	.8262(1)	.1811(1)	.16042	166	227	223	-8	-11	38
Co2	4c	2	0	.1523(1)	.25	167	294	218	0	-26	0
Co3	8d	1	.7054(1)	.1936(1)	.4775(2)	188	258	215	-21	17	25
O11	8d	1	.0630(4)	.2159(3)	.3965(8)	221	266	145	-33	34	45
O12	8d	1	.4027(4)	.2075(3)	.0557(10)	166	480	453	203	-35	-45
O31	8d	1	.0494(6)	.2641(5)	.4759(14)	155	349	252	18	68	-68
O32	8d	1	.0278(6)	.2907(5)	.0197(17)	195	449	886	272	-154	-89
O51	8d	1	.0350(4)	.0846(3)	.3973(9)	173	279	430	109	-31	-27
O52	8d	1	.1445(4)	.1045(3)	.4540(9)	187	336	390	88	-61	-68
O71	8d	1	.0969(6)	.0723(5)	.4625(13)	356	319	88	-50	79	67
O72	8d	1	.3968(7)	.4869(5)	.0581(16)	500	326	585	-277	137	-64
O91	8d	1	.2268(4)	.2828(3)	.0527(8)	320	238	83	-7	48	31
O92	8d	1	.1950(3)	.2712(3)	.2722(9)	212	249	99	60	33	-49
C1	8d	1	.2226(6)	.3030(4)	.1607(14)	213	191	68	-17	25	-3
C2	8d	1	.2004(6)	.3690(4)	.1494(16)	409	193	515	106	59	46
C3	8d	1	.1074(4)	.1575(3)	.1365(10)	230	345	92	17	33	-67
C4	8d	1	.3079(4)	.3271(3)	.4459(9)	267	565	154	-14	27	-90
C5	8d	1	.3709(6)	.3404(4)	.4904(18)	269	233	264	-33	23	-10
C6	8d	1	.4269(6)	.3538(6)	.3549(15)	340	989	62	39	133	-98
C7	8d	1	.2743(3)	.1478(3)	.2449(9)	212	167	303	-57	27	22
C8	8d	1	.3168(4)	.0987(3)	.0358(11)	505	413	289	-24	155	77
C9	8d	1	.2916(7)	.0382(4)	.2749(15)	786	160	397	128	10	0
C10	8d	1	.2928(6)	.0979(5)	.1783(18)	245	276	299	27	-69	36

Tableau B5 : Coordonnées atomiques de l'acétate de cobalt anhydre et facteurs d'agitation thermique

Atome	Site	Sym	x	y	z	U <sub>1 1</sub>	U <sub>2 2</sub>	U <sub>3 3</sub>	U <sub>2 3</sub>	U <sub>1 3</sub>	U <sub>1 2</sub>
Zn	4e	1	.2516(1)	.2018(2)	.1956(1)	421	345	480	7	158	6
O1	4e	1	.7191(5)	.1917(14)	.8168(7)	615	290	550	107	193	-9
O2	4e	1	.3572(4)	.0756(15)	.6759(8)	707	285	487	11	119	-8
O3	4e	1	.1431(4)	.1653(15)	.5751(7)	368	623	445	-45	106	-95
O4	4e	1	.2208(5)	.2191(15)	.3945(7)	408	554	558	-5	88	-48
C1	4e	1	.6510(7)	.1762(25)	.3437(10)	350	308	570	-84	79	28
C2	4e	1	.5756(9)	.1763(28)	.9075(16)	990	613	801	-56	467	12
C3	4e	1	.1545(6)	.1143(23)	.4451(11)	396	543	351	118	139	128
C4	4e	1	.9114(7)	.0609(28)	.6487(11)	467	882	398	-246	26	-145

Tableau B6 : Coordonnées atomiques de l'acétate de zinc et facteurs d'agitation thermique

## Références bibliographiques

- 1 - M. COURTOIS, J. PROTAS  
Recueil de programmes cristallographiques, Publication interne du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie Nancy, 1973
- 2 - G.M. SHELDRICKS  
Shelx 85 - Programm for crystal Determination, University of Cambridge, England, 1985
- 3 - B.N. FIGGIS  
Nature, 1965, 205, p.694
- 4 - S.C. CHANG et G.A. JEFFREY  
Acta Cryst., 1970, B26, p.673
- 5 - I.D. BROWN et D. ALTERMATT  
Acta Cryst., 1985, B41, p.244
- 6 - T.R. LOMER et K. PERERA  
Acta Cryst., 1974, B30, p.2912
- 7 - L.W. HESSEL et C. ROMERS  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1969, 88, p.545

## CONCLUSION

Que ce soient la protection des surfaces métalliques, le collage, la décoration ou l'élaboration de matériaux nouveaux comme les tôles sandwich, la même question demeure : comment faire adhérer un film de polymère sur un substrat métallique ?

L'adhésion entre un métal et un polymère est le phénomène physico-chimique fondamental qui gouverne aussi bien le collage des métaux que leur protection par modification de surface. Pour obtenir l'assemblage le plus performant, il est nécessaire de réunir les conditions suivantes :

- établir une liaison forte entre deux matériaux aussi dissemblables que les matériaux et les polymères
- empêcher l'altération de l'un ou l'autre des adhésifs.

Mais avant tout, il faut envisager le mode d'interaction qui s'établit entre les matériaux. Une étude *in situ* des mécanismes d'adhésion s'avère délicate en raison de la difficulté à trouver le capteur adéquat. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'aborder cette étude par la détermination des réactions chimiques susceptibles de se produire lors de la mise en présence des métaux, de leurs oxydes et des polymères, en choisissant des conditions thermiques qui sont celles de l'élaboration des composites acier-polymère (100 à 250°C).

A l'intérieur d'un film de polymère, les liaisons entre les chaînes sont de trois sortes : des liaisons mécaniques résultant de l'enchevêtrement des molécules ; des liaisons physiques analogues à la physisorption grâce aux interactions dipôle-dipôle et des liaisons chimiques par réactions de polymérisation ou de réticulation.



Dans tous les cas, ces liens sont fortement perturbés par les traitements thermiques qui peuvent conduire à la rupture des chaînes et former ainsi des produits de dégradation comme l'acide acétique spécifique aux acétates de vinyle et même des fractions de molécules couramment employées dans la synthèse des polymères comme les plastifiants. Ces produits de thermolyse ont une influence considérable sur les substrats métalliques. Nous avons ainsi mis en évidence le rôle fondamental de ces sous-produits dont la pression partielle à l'interface acier-polymère, est sans doute le facteur déterminant leurs réactivités.

Notre étude ne s'est pas limitée à l'interaction fer (constituant majeur de l'acier)-polymère car, nous l'avons précisé en introduction, l'acier est lui-même un composite constitué d'une multitude d'éléments dont certains atteignent des proportions importantes soit dans des alliages à base de chrome, nickel, manganèse ou au sein de revêtements à base de nickel, nickel-zinc. Dans ce dernier cas de figure, le rôle des éléments métalliques est essentiel pour l'adhérence du système acier revêtu-polymère. C'est pourquoi il nous a semblé fondamental d'étudier l'ensemble des réactivités des systèmes qui associent les métaux de transition pour la série qui s'étend du chrome au zinc et le polymère modèle choisi, EVA.

De plus, dans tout processus industriel où interviennent les surfaces métalliques, le rôle des oxydes est incontournable du fait de leur forte énergie de formation ( $\Delta G \ll 0$ ), ce qui rend leur présence à la surface des aciers hautement probable. A cet effet, nous avons également envisagé les interactions chimiques oxydes métalliques-polymère.

Il ressort clairement de ces travaux que les métaux et leurs oxydes présentent des affinités réactionnelles envers les polymères. Il est remarquable de constater que les produits de réactions ont des structures "chélates" qui s'apparentent à la fois aux polymères (enchaînement polymérique) et aux oxydes (présence de cations métalliques et d'anions oxydes). Bien que l'existence de tels complexes soit souvent évoquée dans la littérature, notamment par BURKSTRAND (Chapitre II), jamais ces structures n'avaient été identifiées. En cela, notre étude est un bon exemple de démarche pour aborder le problème d'assemblage structural collé.

Il ne faut pas oublier que le plus important pour la durabilité des assemblages collés, reste sans aucun doute la stabilité des phases formées par la réaction entre les

adhérés. Nous avons ainsi montré distinctement que les complexes sont souvent solubles dans l'eau et d'une faible stabilité thermique. Ceci est vrai en particulier pour l'acétate de fer. Ces propriétés sont défavorables à une bonne tenue des composites acier-polymère. En effet, ces tôles sandwich sont amenées à subir les agressions de leur environnement (humidité, température d'utilisation > 100°C), et dans ce cadre l'observation de forme stable comme l'oxyacétate de chrome suggère que l'enrichissement de ce métal à la surface des aciers devrait permettre une amélioration sensible du comportement des composites.

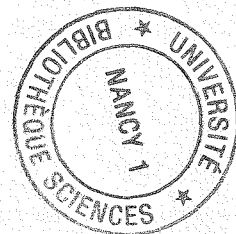
De même, la substitution des chaînes courtes observées dans les acétates métalliques par des chaînes carbonées plus longues (4 ... 8, 10 carbones) devrait stabiliser les complexes car ces carboxylates à longues chaînes particulièrement hydrophobes constituent sans doute une barrière à l'action néfaste de l'eau. Des études ultérieures qui consisteraient à introduire de tels acides à longues chaînes dans les polymères nous paraissent par conséquent d'un intérêt certain.

Appréhender l'adhésion métal-polymère du seul point de vue des réactions chimiques n'offre qu'une vision partielle de l'adhérence. Il ne faut pas omettre en effet que les autres modèles qui font appel à la thermodynamique ou aux aspects mécaniques des interfaces, apportent également leur contribution à une meilleure compréhension des mécanismes de l'adhérence.

# UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur FRADA Jean-Michel

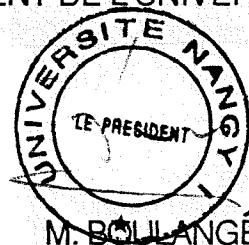
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I  
en SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX



VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 19 OCT. 1992 n° 468

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



M. BOLLANGÉ

## RESUME

Le matériau qui constitue le support de notre étude est un composite à structure sandwich acier polymère-acier, élaboré par S.O.L.L.A.C., dont la propriété essentielle est l'amortissement des vibrations sonores. Ce composite procure un confort acoustique recherché par l'industrie automobile.

Afin d'obtenir un assemblage performant, il faut maîtriser une famille de paramètres dont le plus important est peut-être la durabilité du joint. C'est pourquoi différents modèles tentent de déterminer les mécanismes de la liaison métal-polymère.

Nous citerons la notion d'interphase qui postule la formation d'une zone intermédiaire entre le polymère et le métal. Cette zone de transition peut provenir d'une réaction chimique entre les adhésifs. BURKSTRAND propose la formation de complexes "métal-oxygène polymère".

Il ressort clairement de nos travaux que les produits acides de la dégradation thermique de polymères comme EVA (copolymère thermoplastique polyéthylène-acétate de vinyle), engendrent des réactions avec les métaux ou leurs oxydes. Les produits de réaction les plus caractéristiques sont des "chélatés", acétates métalliques qui associent cations métalliques et fonctions organiques. La stabilité de ces phases devient alors le facteur déterminant la durabilité du composite. Les phases insolubles dans l'eau comme l'oxyacétate de chrome peuvent expliquer le rôle favorable du chrome sur l'adhérence métal-polymère, en milieu humide. A contrario, les sels solubles comme l'acétate de fer semblent être à l'origine des décohésions rapides observées.

Des traitements du polymère (ajouts basiques comme l'urée) ou de l'acier (nickelage) parviennent à modifier ces réactivités, cependant leur apport sur l'adhérence reste à quantifier. Les structures des complexes que nous avons déterminées par diffraction X suggèrent l'existence d'interactions entre le complexe et les métaux ou leurs oxydes, et entre le complexe et les polymères. Toutefois ces interprétations restent délicates et nécessitent sans doute d'autres approches pour une meilleure compréhension des phénomènes interfaciaux dans les systèmes métal-polymère.

Mots clés : composite sandwich acier-polymère antivibration ; adhérence ; liaison chimique métal, oxyde polymère ; interphases ; complexes ; acétates métalliques.