

N° D'ORDRE : 1571

gen 20405334

50376  
1995  
271

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Virginie DOYER

## GREFFAGE DE POLYORGANOPHOSHAZENES SUR POLYMERES ORGANIQUES. APPLICATION AU GREFFAGE SUR COPOLYMERE ETHYLENE-ALCOOL VINYLIQUE ET SUR POLYETHYLENE HAUTE DENSITE.

Soutenue le 25 Septembre 1995 devant la Commission d'Examen

<b>Membres du Jury :</b>	F. WALLART	Président
	H.J. CRISTAU	Rapporteur
	M. GLERIA	Rapporteur
	M. MORCELLET	Examineur
	G. NEMOZ	Examineur
	E. KACZMAREK	Examineur
	R. DE JAEGER	Examineur



*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur R. De Jaeger à qui je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance pour son aide tout au long de ce travail.*

*J'adresse tous mes remerciements à Monsieur A. Dubois, Ingénieur à l'Institut Textile de France, pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés et à Monsieur G. Nemoz, Chef du projet Textiles à Usage Technique à I.T.F. pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ces travaux en acceptant de participer au jury. J'y associe le personnel d'I.T.F. qui, par sa disponibilité et sa sympathie, a contribué au bon déroulement de ces travaux.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur E. Kaczmarek pour ses précieux conseils et son suivi depuis l'origine de cette étude et pour sa présence parmi les membres du jury.*

*Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur M. Gleria pour ses idées dans l'avancement de ce travail et pour avoir accepté de le juger.*

*Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à Monsieur H.J. Cristau, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.*

*Je tiens encore à remercier Messieurs M. Morcellet et F. Wallart, Professeurs à l'U.S.T.L., pour leur participation à ce jury.*

*Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres de l'équipe et du personnel du L.A.S.I.R. ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

*Je remercie par ailleurs la Région Nord - Pas de Calais et l'Institut Textile de France pour leur soutien financier.*

# *SOMMAIRE*

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : GENERALITES</b>	
<b>1.1 POLYETHYLENE</b>	<b>4</b>
1.1.1 Définition et notions de base	4
1.1.2 Propriétés physiques	6
1.1.3 Propriétés mécaniques	6
1.1.4 Propriétés thermiques	6
1.1.5 Propriétés électriques	7
1.1.6 Propriétés chimiques	7
1.1.7 Principales applications	7
1.1.8 Evolution du matériau	8
1.1.9 Présentation et caractéristiques du PE utilisé	8
<b>1.2 COPOLYMERES ETHYLENE-ALCOOL VINYLIQUE</b>	<b>13</b>
1.2.1 Définition et notions de base	13
1.2.2 Imperméabilité aux gaz	14
1.2.3 Quelques propriétés	15
1.2.4 Applications	15
1.2.5 Présentation de l'EVOH utilisé	16
<b>1.3 LES POLYPHOSPHAZENES</b>	<b>19</b>
1.3.1 Présentation	20
1.3.2 Synthèse des polyphosphazènes	20
1.3.3 Propriétés et applications	22
1.3.4 Modifications chimiques	25
<b>1.4 TRAITEMENTS DE SURFACE</b>	<b>29</b>
1.4.1 Le traitement chimique	29
1.4.2 Traitements par flamme et thermique	30
1.4.3 Traitements par décharge couronne	31
1.4.4 Le traitement plasma froid basse pression	33
<b>1.5 TRAITEMENT PLASMA</b>	<b>34</b>
1.5.1 Généralités	34
1.5.2 Les différents types de plasma	34
1.5.2.1 Température dans un plasma. Température d'équilibre et non équilibre thermodynamique	34
1.5.2.2 Plasmas thermiques. Plasmas froids	35
1.5.2.2.1 Les plasmas froids basse pression	36
1.5.2.2.2 Plasmas thermiques	37
1.5.2.2.3 Plasmas intermédiaires	37
1.5.3 Plasma froid	37
1.5.3.1 Action d'un plasma sur la surface d'un polymère	39
1.5.3.2 Paramètres intervenant dans le traitement plasma	40
1.5.4 Applications des plasmas froids	42
1.5.4.1 Plasma d'attaque	42
1.5.4.2 Plasma de dépôt	43

## **CHAPITRE 2 : PRESENTATION DES POLYORGANO- PHOSHAZENES UTILISES GREFFAGE D'UN POPZ SUR UN COPOLYMERE ETHYLENE- ALCOOL VINYLIQUE**

<b>INTRODUCTION</b>	45
<b>2.1 PRESENTATION DES POLYORGANOPHOSHAZENES UTILISES</b>	46
2.1.1 Synthèse	46
2.1.1.1 Préparation du polydiclorophosphazène	46
2.1.1.2 Substitution	46
2.1.1.2.1 Préparation des phénates de sodium	46
2.1.1.2.2 Substitution	47
2.1.1.2.3 Neutralisation	48
2.1.1.3 Isolement et purification	48
2.1.2 Caractérisation des POPZ	49
<b>2.2 FONCTIONNALISATION DU POPZ(I)</b>	61
2.2.1 Mécanisme réactionnel	61
2.2.2 Mode opératoire	63
2.2.3 Caractérisation du polyphosphazène fonctionnalisé	64
2.2.4 Evolution de la fonction anhydride	64
<b>2.3 GREFFAGE DU POPZ(II) SUR UN COPOLYMERE ETHYLENE- ALCOOL VINYLIQUE</b>	67
2.3.1 Principe	67
2.3.2 Mode opératoire	68
2.3.3 Caractérisation du greffage	68
2.3.3.1 Pesée des films	68
2.3.3.2 Spectroscopie infrarouge	68
2.3.3.3 Mesures des angles de contact	72
2.3.3.4 Microscopie électronique à balayage	74
2.3.4 Influence de la durée du traitement	76

## **CHAPITRE 3 : GREFFAGE PAR VOIE CHIMIQUE D'UN POPZ SUR UN POLYETHYLENE**

<b>INTRODUCTION</b>	80
<b>3.1 APPLICATION DU TRAITEMENT PLASMA A LA FONCTIONNALISATION DU POLYETHYLENE</b>	81
3.1.1 Appareillage	81
3.1.2 Choix du gaz	81
3.1.3 Influence de la durée et de la puissance du traitement plasma	82
3.1.3.1 Angles de contact	83
3.1.3.2 Calculs des énergies superficielles	85
3.1.3.2.1 Cas du polyéthylène de référence	85
3.1.3.2.2 Cas du polyéthylène traité par plasma d'oxygène	89

<b>3.2 GREFFAGE DU POPZ(II) SUR POLYETHYLENE TRAITÉ PLASMA O<sub>2</sub></b>	93
3.2.1 Greffage du POPZ(II) sur films de PE traité plasma O <sub>2</sub>	93
3.2.1.1 Principe	93
3.2.1.2 Mode opératoire	93
3.2.1.3 Optimisation du traitement plasma	94
3.2.1.3.1 Influence de la puissance	94
3.2.1.3.2 Influence de la durée	96
3.2.1.4 Exploitation des résultats	96
3.2.1.4.1 Infrarouge	96
3.2.1.4.2 Taux massique de POPZ(II) greffé	97
3.2.1.4.3 Mesures des angles de contact (H <sub>2</sub> O)	100
3.2.1.4.4 Analyses thermogravimétriques	101
3.2.1.4.5 Autres méthodes de caractérisation des films greffés	101
3.2.1.4.5.1 RMN solide <sup>31</sup> P	101
3.2.1.4.5.2 Microscopie électronique à balayage	104
3.2.2 Essais de traction	104
3.2.2.1 Conditions opératoires	104
3.2.2.2 Résultats	106
3.2.3 Greffage du POPZ(II) sur tissu Dyneema	110
3.2.3.1 Propriétés physiques	110
3.2.3.2 Greffage du POPZ(II)	111
3.2.3.2.1 Processus expérimental	111
3.2.3.2.2 Résultats	111
3.2.3.2.2.1 IR (ATR)	111
3.2.3.2.2.2 DSC	114
3.2.3.2.2.3 Analyse thermogravimétrique	116
3.2.3.2.2.4 Microscopie électronique à balayage	116
<b>3.3 ANALYSE XPS</b>	120
3.3.1 Analyse du polyéthylène de référence	120
3.3.2 Analyse du polyéthylène traité plasma oxygène	124
3.3.2.1 Photopic O <sub>1s</sub>	124
3.3.2.2 Photopic C <sub>1s</sub>	127
3.3.3 Analyse du polyphosphazène fonctionnalisé POPZ(II)	130
3.3.4 Analyse du polyéthylène après greffage du polyphosphazène POPZ(II)	133
3.3.4.1 Positions et profils des raies	133
3.3.4.2 Evolutions des stoechiométries atomiques	135

## **CHAPITRE 4 : GREFFAGE PAR VOIE RADICALAIRE DE POPZ SUR POLYETHYLENE EVALUATION DES PROPRIETES FEU DES FILMS OU TISSUS MODIFIES**

<b>INTRODUCTION</b>	139
<b>4.1 GREFFAGE DES POPZ(III) ET (IV) SUR LE POLYETHYLENE PAR VOIE RADICALAIRE</b>	140
4.1.1 Réaction	140
4.1.2 Mode opératoire	141

4.1.3 Résultats	142
4.1.3.1 Spectrométrie infrarouge	142
4.1.3.2 Détermination du taux de greffage	146
4.1.3.3 Angles de contact	148
4.1.3.4 Analyse thermogravimétrique	150
4.1.3.5 Microscopie électronique à balayage	153
4.1.4 Optimisation du traitement	153
4.1.4.1 Influence du pourcentage en peroxyde de benzoyle	153
4.1.4.2 Influence de la température	155
4.1.4.3 Choix de l'initiateur	156
4.1.5 Autre voie envisagée	157
<b>4.2 COMPORTEMENT AU FEU</b>	158
4.2.1 Comportement au feu des films	158
4.2.1.1 Indice limite d'oxygène à température ambiante	158
4.2.1.2 Essai de goutte, à l'épiradiateur, applicable aux matériaux fusibles	160
4.2.2 Tests sur les tissus Dyneema	161
<b>CONCLUSION</b>	163
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	166
<b>ANNEXES</b>	

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

Avoir la possibilité de rendre la surface d'un polymère hydrophobe hydrophile ou réciproquement, ou de conférer à cette surface des propriétés choisies en fonction d'une application donnée (photorésistance, ...) constitue un challenge dont la réussite peut avoir de grandes implications tant au niveau de l'étude même des surfaces, qu'à celui des applications technologiques.

C'est ainsi par exemple que des matériaux dont les propriétés en masse permettraient une utilisation dans le domaine biomédical, peuvent très bien se révéler incompatibles biologiquement en raison de leurs propriétés de surface.

De même, si l'on parvient à conférer à la surface d'un polymère hydrophobe des propriétés de conduction ionique, cela pourrait avoir de grandes retombées en ce qui concerne le développement de mémoires ou d'afficheurs électroniques.

Si d'assez nombreux travaux ont été réalisés en ce qui concerne l'oxydation de la surface du polyéthylène et du polypropylène qui par nature sont des polymères inertes chimiquement, relativement peu traitent du greffage à leur surface d'autres polymères que ce soit par voie purement chimique ou radiative.

Il faut cependant citer les travaux d'Allcock qui est parvenu à modifier la surface des polymères organiques (polypropylène, polychlorure de vinyle, polyéthylène téréphtalate et polyméthyl méthacrylate) en greffant à leur surface un poly[bis((méthoxyéthoxy)éthoxy)-phosphazène] par l'intermédiaire d'un rayonnement  $\gamma$ . Cela lui a permis d'obtenir des polymères greffés qui en milieu aqueux forment des hydrogels à forte teneur en eau.

De tels polymères devraient se révéler très intéressants pour la fixation d'enzymes ou d'antigènes et donc trouver des applications importantes dans le domaine biomédical par exemple pour la fabrication de prothèses à surfaces antibactériennes.

Notre laboratoire étant concerné par cette chimie des polyphosphazènes, il nous est apparu intéressant de tirer partie de leurs propriétés très diverses en tentant de les greffer à la surface de films de polyéthylène haute densité.

En cas de succès, cela peut laisser présager des retombées importantes dans le domaine des textiles techniques où polyéthylène et polypropylène sont appelés à jouer un rôle de plus en plus important. Le développement actuel de fibres à très hautes performances (Dyneema, Spectra, ...) le prouve, avec des utilisations dans de nombreux domaines allant de l'aéronautique à la médecine, en passant par la balistique ou l'automobile.

Un autre secteur d'applications susceptible d'être concerné est celui de l'emballage avec les matériaux "barrières" qui fait de plus en plus appel à la fabrication de systèmes multicouches.

Le chapitre 1 est consacré à un rappel et une mise au point bibliographique relative aux substrats polyéthylène (PE) et copolymère éthylène - alcool vinylique (EVOH), aux polyphosphazènes, ainsi qu'aux différentes méthodes de traitement de surface, un accent particulier étant mis sur l'utilisation du traitement plasma froid.

L'objet principal du chapitre 2 concerne l'étude d'une réaction modèle pour la suite du travail, celle d'un polyphosphazène fonctionnalisé par l'anhydride maléique avec un polymère contenant des fonctions hydroxyle : le copolymère éthylène - alcool vinylique.

Cela nous amène à y décrire l'ensemble des polyphosphazènes utilisés au cours du travail, la fonctionnalisation de l'un d'entre eux par l'anhydride maléique, ainsi que le protocole opératoire général utilisé pour les réactions de greffage.

Dans le chapitre 3, la réaction précédente est étendue à celle du même polyphosphazène avec des films et fibres de polyéthylène hydroxylé par l'intermédiaire d'un traitement plasma d'oxygène.

Les caractérisations du PE de référence, du PE fonctionnalisé et du PE après greffage par infrarouge, mesures d'énergie de surface, détermination du taux de greffage, analyse

thermogravimétrie, microscopie électronique à balayage et évaluation des propriétés mécaniques y sont décrites. Une analyse détaillée de la composition de surface du PE aux différents stades de la réaction par XPS est également présentée.

Le greffage de polyphosphazène sur polyéthylène peut également se concevoir par voie radicalaire.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de la réaction d'un polyphosphazène porteur d'une fonction insaturée avec le PE en présence de peroxyde.

Les deux méthodes, chimique et radicalaire, y sont comparées en ce qui concerne les taux de greffage obtenus, et l'influence de ces derniers sur la résistance à la chaleur des films modifiés.

La description des appareillages utilisés ainsi qu'un calcul par analyse XPS de l'épaisseur du film de polyphosphazène greffé sont regroupés en annexe.

# *CHAPITRE 1*

*Généralités*

## 1.1 POLYETHYLENE

### 1.1.1 Définition et notions de Base<sup>(1)-(3)</sup>

Les polyéthylènes (PE) sont des polyoléfines qui dérivent de la polymérisation de l'éthylène gazeux  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$  (cf tableau 1.1).

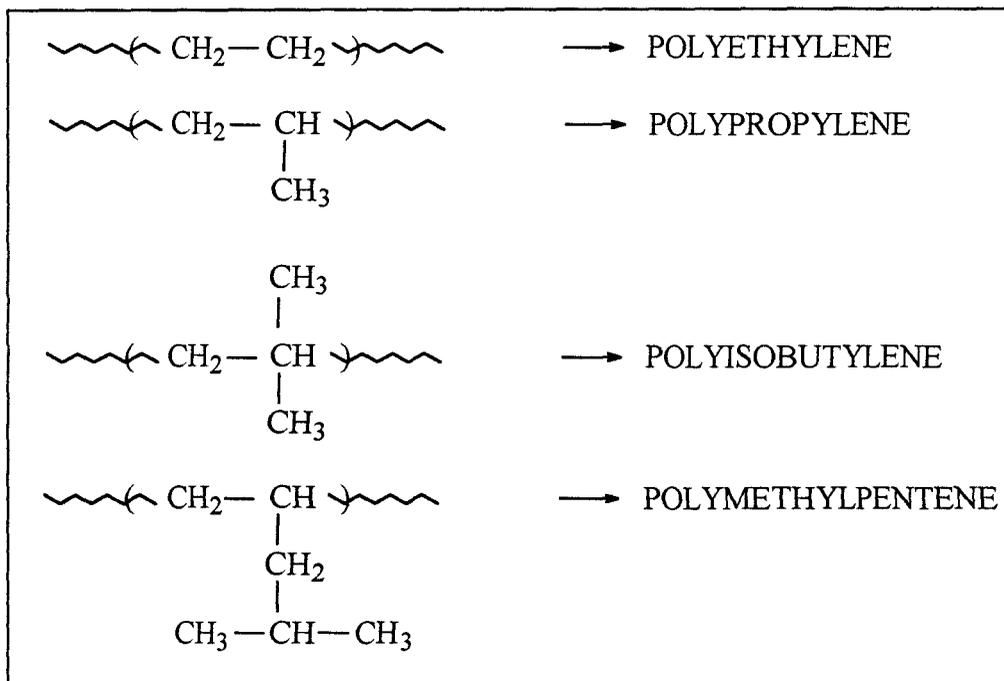


Tableau 1.1

Ce sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins. Leur taux de cristallinité peut varier de 0 % (élastomère amorphe) à 100 % (cristal de PE).

Il existe deux modes de polymérisation de l'éthylène qui sont responsables de deux types différents de PE :

- le procédé haute pression (polymérisation à plus de 1000 bars à des températures de 150 à 300°C en présence d'un initiateur). Il donne lieu à la formation du **PE basse densité ramifié (PEbdr)** (20 à 40 ramifications / 1000 atomes de carbone). Ces ramifications sont à l'origine d'une faible cristallinité (40%) et d'une densité relativement basse ( $d < 0,935$ ) ;

- le procédé basse pression : dans ce cas l'utilisation de catalyseurs permet de travailler à des pressions inférieures ou égales à 50 bars. On obtient avec ce procédé le **PE haute densité (PEhd)** ( $d > 0,958$ ) auquel correspondent des chaînes linéaires très peu ramifiées (1 à 5 ramifications / 1000 C). Ce PE est plus cristallin (73 %) que le PEbd.

Hormis ces deux catégories de PE, il y a lieu de distinguer également :

- le **PE basse densité linéaire (PEbdl)** qui est obtenu par copolymérisation de l'éthylène avec des  $\alpha$ oléfinés par catalyse ionique à basse, moyenne et haute pression. Sa masse volumique varie selon la teneur en comonomère entre 0,91 et 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

- le **PE Ultra High Molecular Weight (UHMW)** : il s'agit d'un PE dont la masse moléculaire peut atteindre  $2,5 \cdot 10^6$  g/mole. Sa masse volumique est supérieure à 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

Le tableau 1.2 regroupe ces différentes catégories de PE :

Nature du polyéthylène	Mode de polymérisation	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Taux de cristallinité (%)
Elastomère amorphe	Ionique	0,855	0
PEbd	Radicalaire	0,915	40
PEbdl	Ionique	0,935	60
PE hd	Ionique	0,955	73
		0,970	82
Cristal de PE		1,000	100

**Tableau 1.2**

### **1.1.2 Propriétés physiques**

Les PE sont d'autant plus difficiles à cristalliser que les macromolécules comportent un nombre important de ramifications courtes ou longues. Leur cristallinité augmente avec la densité de 40 à 90 %. Ce taux, avec la masse moléculaire, est responsable des propriétés physiques.

Les matériaux en PE sont opaques en forte épaisseur et transparents sous forme de films. Ils sont peu perméables à la vapeur d'eau (le PEhd est dix fois moins perméable que le PVC), mais perméables aux hydrocarbures, aux alcools et aux gaz. Cette perméabilité décroît quand la cristallinité croît.

### **1.1.3 Propriétés mécaniques**

Thermoplastiques semi-rigides, les PE sont à la fois très souples en faible épaisseur et difficiles à déformer en forte section.

Les propriétés mécaniques dépendent de la configuration des molécules. Elles sont meilleures lorsque les macromolécules sont orientées (que ce soit par extrusion ou étirage) et lorsque le degré de polymérisation est élevé. Deux exemples peuvent être donnés:

- la rigidité et la résistance de rupture augmentent avec la cristallinité et la masse moléculaire,
- la résistance au choc et à la déchirure diminue avec la cristallinité, mais augmente avec la masse moléculaire.

### **1.1.4 Propriétés thermiques**

La fusion des PE est étalée (entre 110 et 135°C). Plus la masse volumique est grande, plus la température de fusion est élevée.

Les PE sont inflammables, en dégageant essentiellement du gaz carbonique et de l'eau. Ils brûlent avec une flamme bleutée et ils "gouttent". Ils sont classés M4 - tenue au feu - à l'essai par rayonnement.

En l'absence de contrainte, le PEhd peut supporter une température de 110 à 120°C. Cette température décroît sous charge et augmente avec la réticulation. Le passage de la température de transition vitreuse (- 110°C) est d'autant moins sensible que le PE est plus cristallin.

### **1.1.5 Propriétés électriques**

Les PE sont d'excellents isolants électriques. Ils ont une résistivité et une rigidité diélectrique élevée ( $\geq 65$  kV/mm pour une épaisseur de 0,4 mm).

### **1.1.6 Propriétés chimiques**

Les PE sont très stables chimiquement. A des températures inférieures à 60°C, ils sont pratiquement insolubles. Ils sont insensibles aux acides (sauf les oxydants), aux bases et aux solutions salines. Ils sont insolubles dans l'eau et sont reconnus utilisables pour des applications alimentaires.

Les PE sont sensibles à la fissuration sous contrainte (stress-cracking) en présence de savons, alcools, détergents...

Les PE sont sensibles à l'état naturel à l'action des ultraviolets en présence d'oxygène. Pour remédier à cet inconvénient, on les charge généralement de poudre de carbone ou de stabilisant lumière.

### **1.1.7 Principales applications**

Celles-ci sont très diversifiées : films, objets moulés, extrusion / soufflage, enduction, tuyaux...

### **1.1.8 Evolution du matériau**

Les PEbd se développent sous forme de matériaux multicouches pour l'emballage souple en tant que couches de structure ou couches liantes.

Pour les PEbdl, les tendances évolutives sont les suivantes :

- développement de qualités de spécialité à comonomère lourd (hexène, octène),
- développement de copolymère au butène ou à l'octène de très haute pureté pour le filage à l'état fondu,
- développement de copolymères ou terpolymères de très basse densité pour leur très grande souplesse.

Pour les PEbdr haute pression, les tendances évolutives concernent le développement de copolymères et des terpolymères à base de vinylsilane, d'alcool vinylique (pour les propriétés barrière), d'anhydride maléique (pour les propriétés d'adhésion),...

La fonctionnalisation peut également être induite par greffage sur des copolymères éthylène - acétate de vinyle ou éthylène - ester acrylique.

### **1.1.9 Présentation et caractéristiques du PE utilisé**

Dans notre étude, nous avons utilisé un film de PE haute densité d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  (provenance : Goodfellow, référence : ET321010). Ses caractéristiques sont les suivantes :

<b>Caractéristiques physiques</b>	Adsorption d'eau (sur 24 heures) < 0,01 %
	Densité 0,95 g/cm <sup>3</sup>
	Indice de réfraction 1,54
	Résistance aux UV Passable

<b>Caractéristiques mécaniques</b>	Coefficient de frottement	0,29
	Dureté - Rockwell	D60-73 - Shore
	Module de tension	0,5 - 1,2 GPa
	Résistance aux chocs	20 - 210 J/m
	Résistance à la traction	15 - 40 MPa
<b>Caractéristiques thermiques</b>	Chaleur spécifique	1,9 kJ/kg.K
	Conductivité thermique à 23°C	0,45 - 0,52 W/m.K
	Temp. maximale d'exploitation	80 - 120°C

### **Taux de gonflement**

Il a été mesuré vis-à-vis du xylène, solvant que nous avons utilisé dans la suite du travail. Dans tous les cas, les mesures ont été effectuées sur deux échantillons différents, à une température de 20°C et à des temps d'immersion différents.

Les valeurs du rapport  $(m - m_0)/m_0$  en pourcentage (où  $m$  est la masse du PE gonflé et  $m_0$  la masse initiale du PE) en fonction du temps d'immersion sont reportées sur la figure 1.1.

Le palier, qui correspond à un taux moyen de gonflement de 20 %, est atteint pour un temps d'immersion de 90 minutes.

### **Caractérisation infrarouge**

Avant utilisation, les films ont été préalablement lavés avec un solvant non polaire (hexane) pendant une nuit puis avec un solvant polaire (méthanol) quelques heures <sup>(4)</sup>.

Ils ont ensuite été caractérisés en infrarouge par ATR (Attenuated Totale Reflexion). La figure 1.2 représente le spectre obtenu entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  et le tableau 1.3 regroupe les attributions des bandes observées.

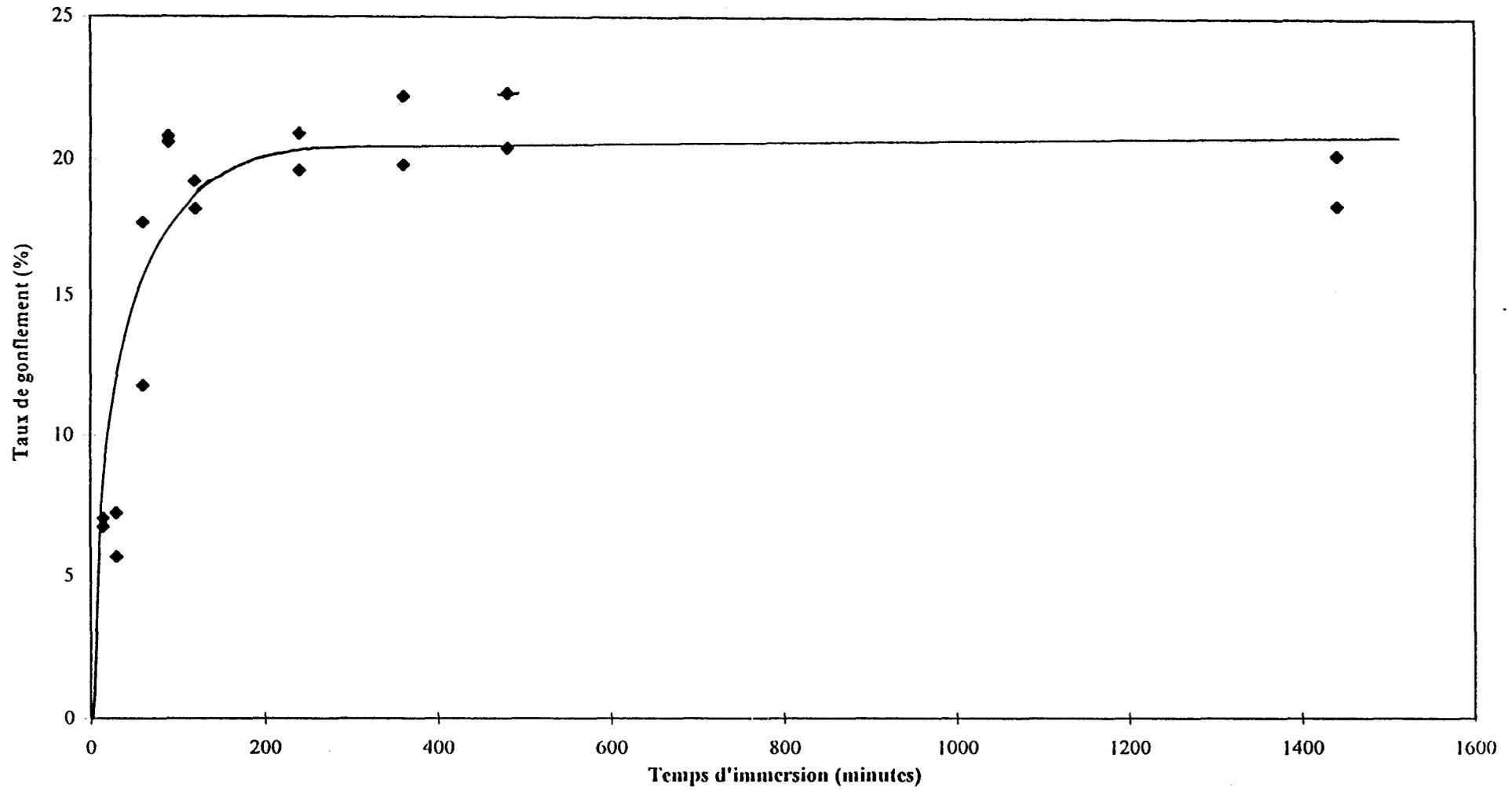


Figure 1.1 : Taux de gonflement du polyéthylène à 20°C vis-à-vis du xylène

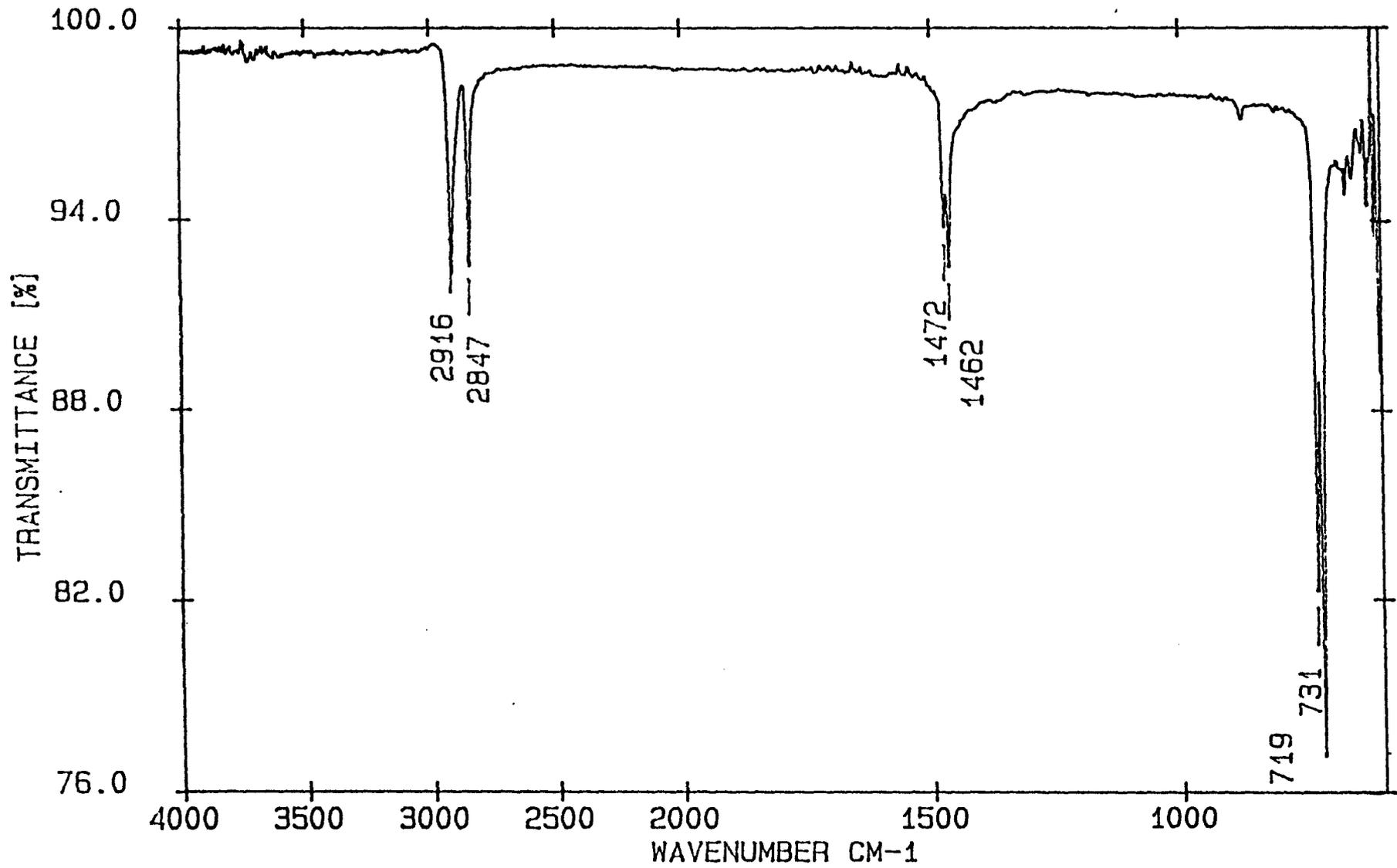


Figure 1.2 : Spectre IR (ATR) du polyéthylène

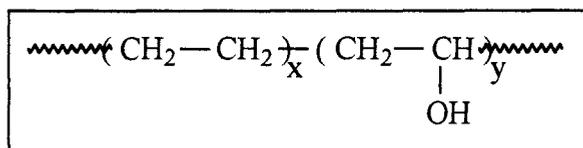
Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
2916	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2847	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1472	$\delta(\text{CH}_2)$
1462	
731	$r(\text{CH}_2)$
719	

**Tableau 1.3**

## 1.2 COPOLYMERES ETHYLENE - ALCOOL VINYLIQUE

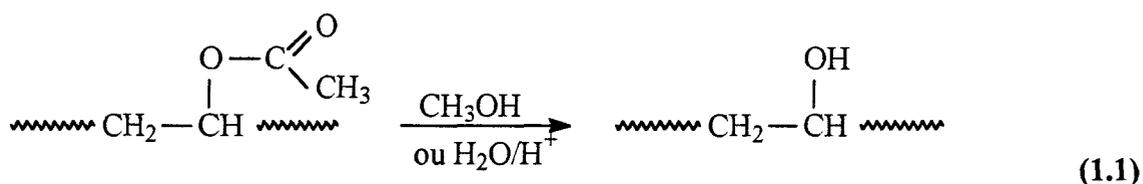
### 1.2.1 Définition et notions de base

Il leur correspond une structure de type :



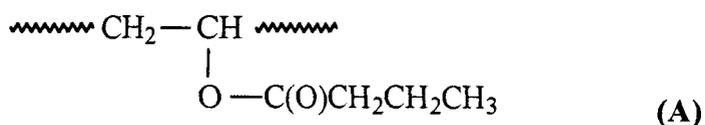
dans laquelle les ratios x/y peuvent être extrêmement variables.

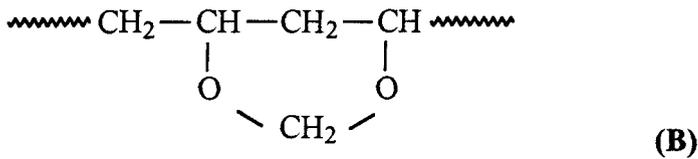
Les séquences alcool vinylique sont obtenues par hydrolyse de séquences acétate de vinyle selon (1.1).



L'existence dans ces dernières de groupements hydroxyle libres offre la possibilité de nombreuses transformations chimiques.

Il est par exemple possible par acétylation de reformer les groupements acétate de vinyle ou d'obtenir par réaction avec l'anhydride butyrique ou la formaldéhyde respectivement des séquences butyral vinylique (A) ou vinylacétate (B).





Ces polymères sont commercialisés sous deux formes :

- d'une part sous forme de copolymères Ethylène - Alcool vinylique ou de terpolymères Ethylène - Acétate vinylique - Alcool vinylique dans laquelle la teneur en motifs alcool vinylique est faible, de l'ordre de 10%. Ces polymères sont utilisés pour leurs propriétés adhésives,
- d'autre part sous la forme d'un copolymère Ethylène - Alcool vinylique, appelé EVOH, à teneur en motifs alcool vinylique de 60 à 75% molaire. De par sa structure, l'EVOH présente des propriétés qui sont intermédiaires entre celles du PE qui est un bon polymère barrière vis à vis de la vapeur d'eau mais mauvais vis à vis de l'oxygène et du dioxyde de carbone, et celles du polyalcool vinylique qui est un excellent polymère barrière vis à vis des gaz mais qui par contre est hydrophile.

### **1.2.2 Imperméabilité aux gaz**

L'imperméabilité aux gaz (qui diminue si on augmente le taux en séquences éthylène) s'explique par le fait que les molécules sont fortement liées les unes aux autres par liaisons hydrogène.

Le tableau 1.4 regroupe les performances comparées au niveau de la perméabilité à la vapeur d'eau, à l'O<sub>2</sub> et au CO<sub>2</sub> de quelques polymères.

Polymère	GAZ					
	O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O	
	non orienté	bi-orienté	non orienté	bi-orienté	non orienté	bi-orienté
PS	5000		5000		150	
PEbd	5000		1000		30	
PEhd	2000		3000		10	
PP	3000	1000	4000	1500	12	7
PET	100	50	200	100	125	30
PVC	<b>100</b>	50	<b>100</b>	60	<b>100</b>	40
PAN	10	5	7	4	125	90
PVDC	1,2		1,5		2,5	
EVOH	0,4		0,4		100	

**Tableau 1.4 : Perméabilité comparée de divers polymères aux gaz<sup>(79)</sup>**

(base 100 pour le PVC non orienté)

### **1.2.3 Quelques propriétés**

Le copolymère EVOH présente une excellente transparence, une grande résistance aux huiles et aux solvants ainsi qu'une bonne stabilité thermique ( $T_f = 165^\circ\text{C}$  pour un copolymère possédant 44% d'éthylène molaire).

### **1.2.4 Applications**

Les principales applications de l'EVOH sont en relation avec son imperméabilité aux gaz et concernent donc surtout le domaine de l'emballage plastique alimentaire.

Il est utilisé pour la fabrication de barrières multicouches telles par exemple :

- le multicouche Polyéthylène/EVOH/Polystyrène (protection des yaourts contenant des ferments anaérobiques). Dans ce cas, le polystyrène apporte la solidité, l'EVOH l'imperméabilité aux gaz et le PE la soudabilité,

- le multicouche Polypropylène/EVOH/Polypropylène (emballage de plats cuisinés). Le polypropylène apporte ici la stabilité thermique et permet ainsi la stérilisation ou le réchauffage micro-ondes.

### **1.2.5 Présentation de l'EVOH utilisé**

Ce copolymère, commercialisé sous la dénomination SOARNOL A, nous a été fourni par la société Atochem. Il possède 56 % de séquences alcool vinylique (pourcentage molaire). Ses caractéristiques sont les suivantes :

**Densité spécifique :** 1,14 g/cm<sup>3</sup>

**Indice de fluidité :** 12 grammes/10 minutes à 210°C sous 2,16 kg

**Taux de gonflement :**

Il a été mesuré vis à vis du xylène à 20°C et à des temps différents d'imprégnation. On constate un taux de gonflement maximum de 1,2 % pour un temps d'immersion de 24 heures.

**Caractérisation infrarouge :**

Les échantillons sont, comme pour le polyéthylène, préalablement lavés à l'hexane puis au méthanol. Ils sont ensuite caractérisés en IR (ATR), la figure 1.3 représentant le spectre obtenu.

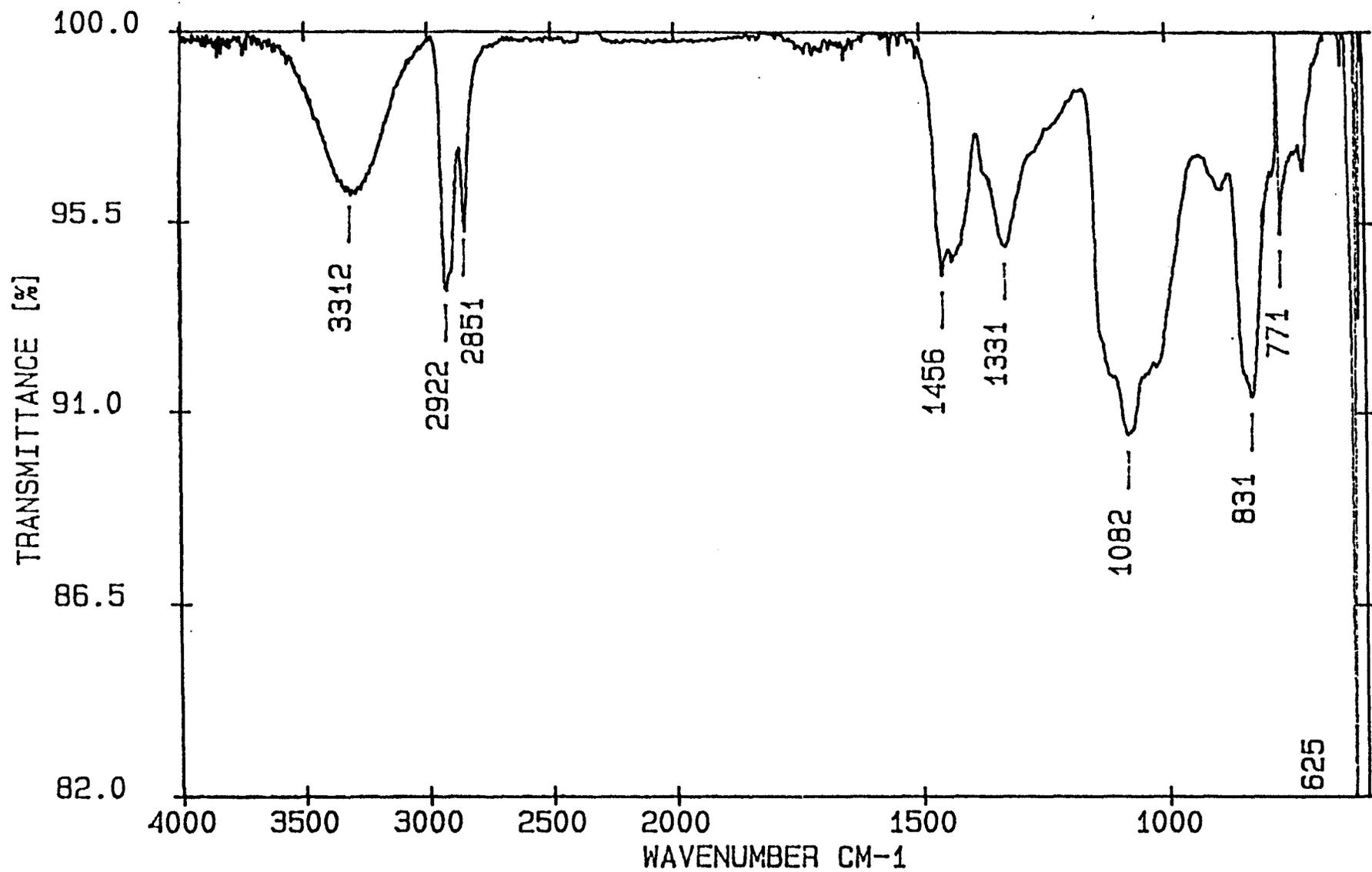


Figure 1.3 : Spectre IR (ATR) du copolymère éthylène - alcool vinylique

L'attribution des différentes bandes<sup>(5)</sup> est reportée dans le tableau 1.5.

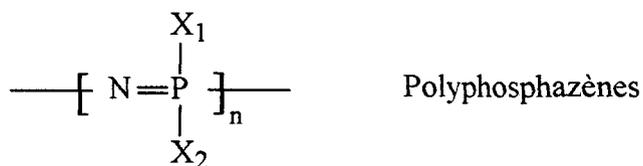
Bandes (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
3312	$\nu(\text{OH})$
2922	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2851	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1456	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}) + \delta_{\text{s}}(\text{OH})$
1430	$\delta(\text{CH}_2)$
1331	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}) + \delta_{\text{as}}(\text{OH})$
1082	$\nu(\text{CO})$
910	$\gamma_{\text{r}}(\text{CH}_2)$
831	$\nu(\text{CC})$
625	$\gamma_{\text{w}}(\text{OH})$

**Tableau 1.5**

## 1.3 LES POLYPHOSPHAZENES

### 1.3.1 Présentation

Les polyphosphazènes sont des polymères à chaîne minérale constituée d'une succession d'atomes de phosphore et d'azote reliés entre eux par une alternance de simples et doubles liaisons.



Lorsque chaque atome de phosphore porte deux groupements organiques (alcoxy, aryloxy, amino ...), le polymère correspondant est appelé polyorganophosphazène (**POPZ**).

Ces polymères présentent des masses moléculaires variables pouvant atteindre des valeurs très élevées correspondant parfois à des enchaînements de l'ordre de 15000 motifs.

Cette structure polymère présente quatre particularités essentielles :

- son squelette non carboné,
- la flexibilité de la chaîne qui résulte de l'absence de substituants sur l'atome d'azote,
- l'alternance de simples et doubles liaisons phosphore - azote non conjuguées <sup>(6)</sup>,
- le choix dans la nature des substituants X<sub>1</sub> et X<sub>2</sub> qui entraîne une grande diversité de propriétés donc d'applications potentielles.

### 1.3.2 Synthèse des polyphosphazènes

Leur préparation s'effectue généralement en trois étapes : la synthèse d'un précurseur, la polymérisation ou la polycondensation de ce précurseur qui conduit à la formation du

polydichlorophosphazène (PCPZ) ( $N = PCl_2$ )<sub>n</sub> et la substitution des atomes de chlore dans ce dernier par des groupements organiques qui permet d'obtenir le POPZ.

L'obtention du PCPZ est la principale difficulté à surmonter dans la synthèse des polyphosphazènes (figure 1.4).

C'est Stokes<sup>(7)</sup> qui le premier en 1897 synthétisa le PCPZ par polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène ( $NPCl_2$ )<sub>3</sub>. Malheureusement le polymère obtenu se présentait alors sous forme d'un gel élastomère insoluble et rapidement hydrolysable, donc inapte à une quelconque application.

En 1964, Allcock<sup>(8)</sup> améliora le procédé de Stokes en stoppant la réaction de polymérisation à 50% de conversion, ce qui lui permit d'éviter la réticulation donc d'obtenir le premier PCPZ linéaire, et ainsi de réaliser les premières réactions de substitution conduisant aux POPZ.

A partir de ce moment, de nombreux travaux furent menés principalement aux Etats-Unis mais aussi en URSS et au Japon, qui permirent un développement spectaculaire de cette chimie. De nombreux livres ou "revues" y sont consacrés<sup>(19),(20)</sup>.

En 1981, une nouvelle voie d'accès au PCPZ fut proposée par De Jaeger <sup>(9),(10)</sup> qui repose sur la polycondensation du N-dichlorophosphoryl P-trichloromonophosphazène  $Cl_2(O)P-N=PCl_3$ . Ce monomère s'obtient avec un rendement et une pureté élevés par réaction de  $PCl_5$  sur un sel d'ammonium. Sa polycondensation, qui s'effectue avec élimination d'oxychlorure de phosphore, peut être conduite jusqu'à conversion totale avec un taux de gel négligeable <sup>(11)</sup>.

Le grand intérêt de ce procédé tient au fait qu'il est possible de contrôler la masse moléculaire du PCPZ formé (de  $3 \times 10^4$  à  $1 \times 10^6$ ), à l'inverse du procédé précédent qui ne permet d'obtenir que des hautes masses.

Ces deux méthodes de préparation ont donné lieu à un développement industriel de la part de la société Ethyl Corporation aux Etats-Unis (polymérisation de  $(\text{NPCl}_2)_3$ ) et Atochem en France (polycondensation de  $\text{Cl}_2\text{OPNPCl}_3$ ).

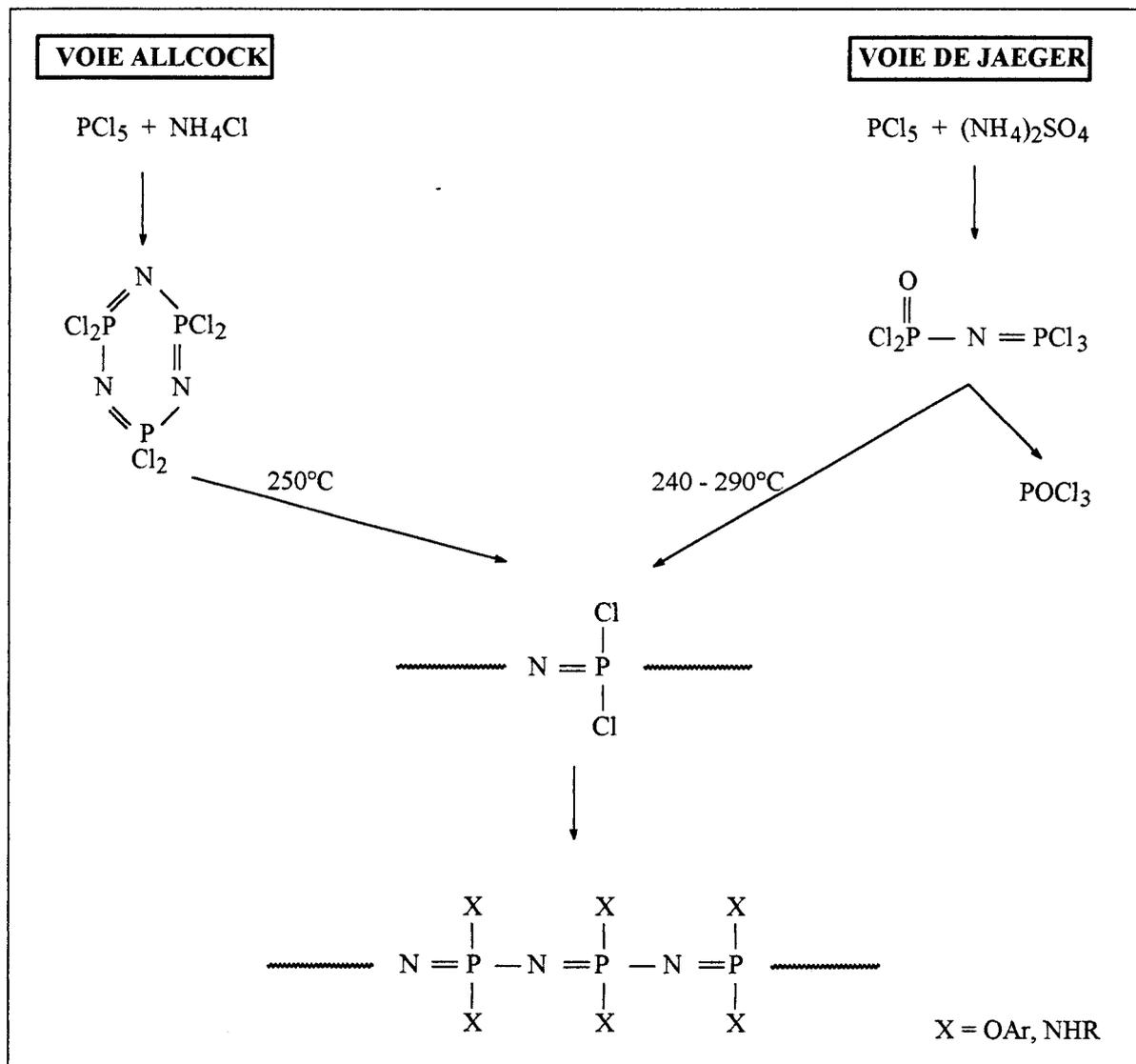


Figure 1.4 : Synthèse des polyphosphazènes

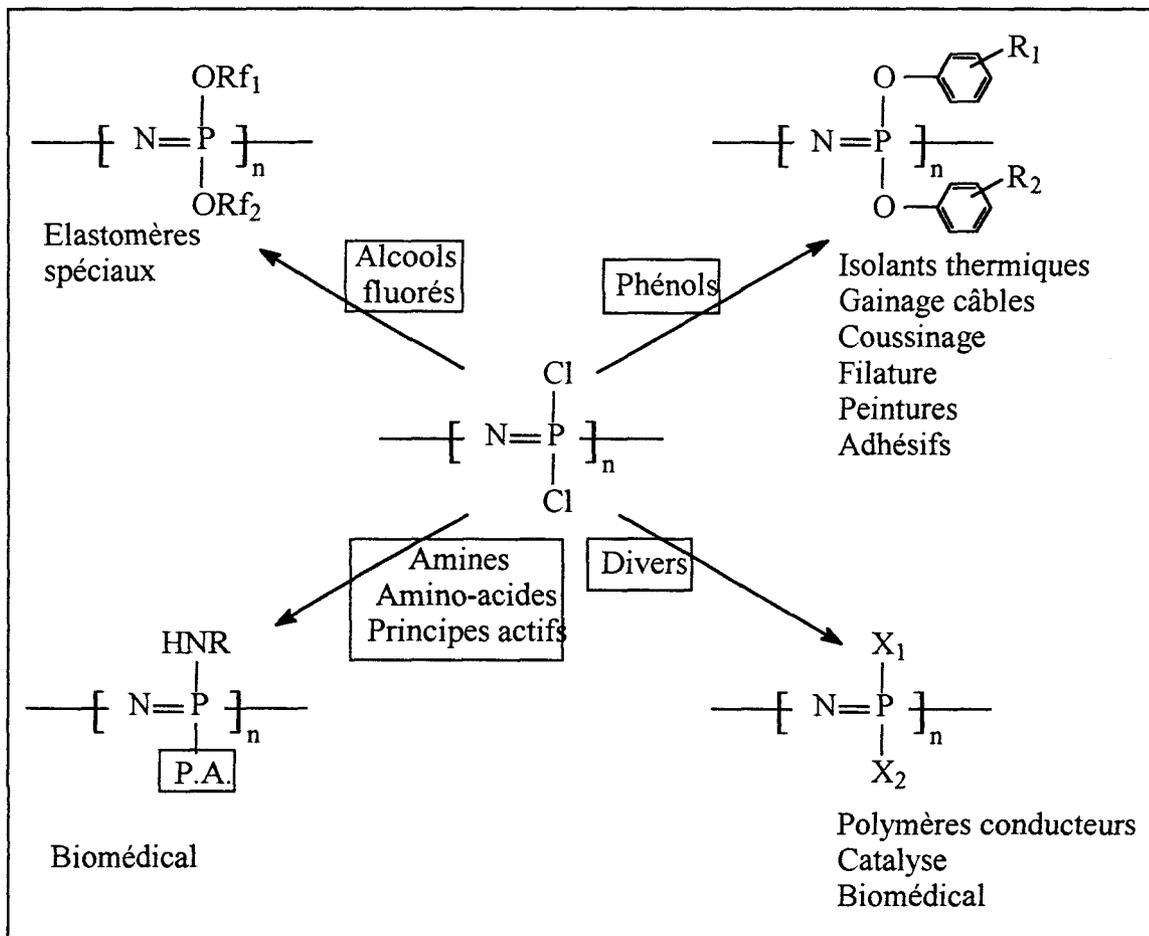
### **1.3.3 Propriétés et applications**

La caractéristique remarquable de ce type de synthèse est qu'à partir d'un seul précurseur, le PCPZ, on peut obtenir toute une série de polymères possédant des propriétés très diverses.

En effet, beaucoup de nucléophiles pouvant être substitués aux atomes de chlore des composés phosphorés, peuvent également l'être dans le cas du PCPZ (figure 1.5) à l'exception cependant des organométalliques (magnésiens - lithiens) qui, en plus de la substitution, provoquent une dégradation de la longueur de chaîne.

C'est ainsi qu'il existe des polyphosphazènes hydrophobes ou hydrophiles, isolants électriques ou conducteurs, photodégradables ou photorésistants, biocompatibles ou actifs biologiquement.

Une propriété est cependant commune à toute cette famille : la flexibilité de la chaîne. On peut cependant remarquer que si des substituants peu encombrants (par exemple les groupements alcoxy) conduisent à de faibles températures de transition vitreuse ( $T_g$  de  $-60$  à  $-100^\circ\text{C}$ ), les groupements aromatiques ou donnant lieu à des liaisons hydrogène rigidifient la structure ( $T_g$  de  $-30$  à  $100^\circ\text{C}$ ) (figure 1.6).



**Figure 1.5 :** Domaines d'application des polyphosphazènes

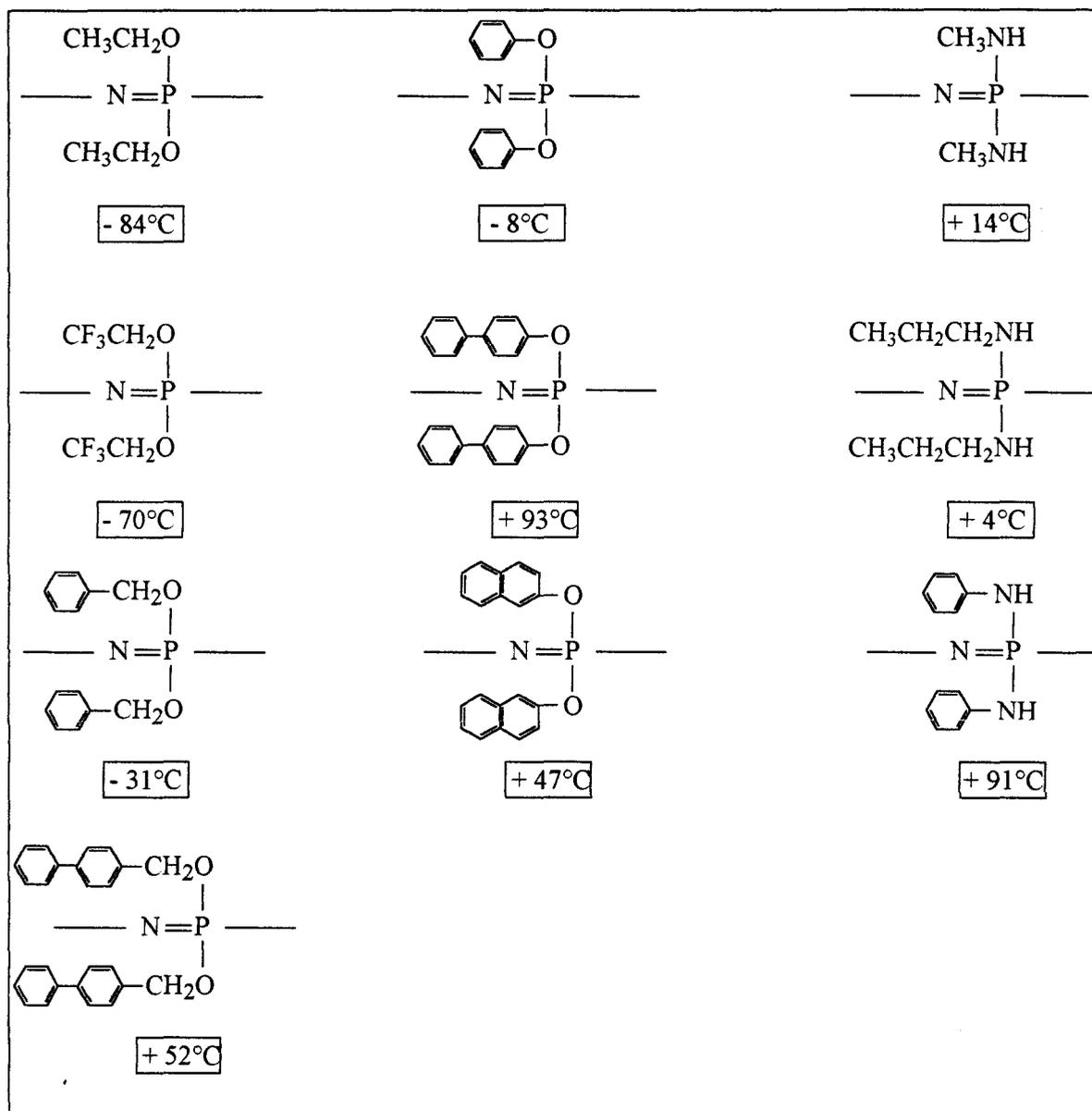
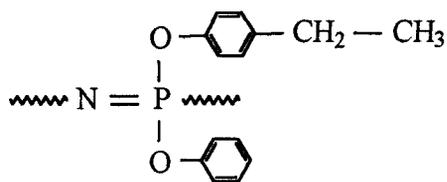


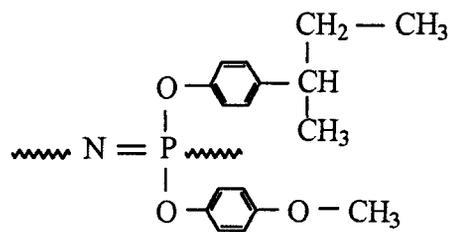
Figure 1.6 : Tg des polyorganophosphazènes

Le comportement au feu est une autre caractéristique commune à presque tous les polyphosphazènes. Celui-ci se caractérise par un indice d'oxygène élevé, une émission de fumée de faible densité, l'absence de corrosivité et une faible toxicité des gaz de combustion<sup>(12)</sup>. Cela est particulièrement vrai pour les polyaryloxyphosphazènes de structures (C) et (D).



- 15°C < T<sub>g</sub> < - 20°C  
LOI = 26

(C)



T<sub>g</sub> = 0°C  
LOI = 25

(D)

En ce qui concerne les caractéristiques physiques, les POPZ peuvent être très différents selon la nature, l'unicité ou la pluralité des substituants portés par le phosphore. Par exemple, les polyalcoxy ou aryloxyphosphazènes, qui sont généralement semi-cristallins avec un seul type de substituant, se présentent sous forme de gomme amorphe lorsque les substituants sont de natures différentes.

#### 1.3.4 Modifications chimiques

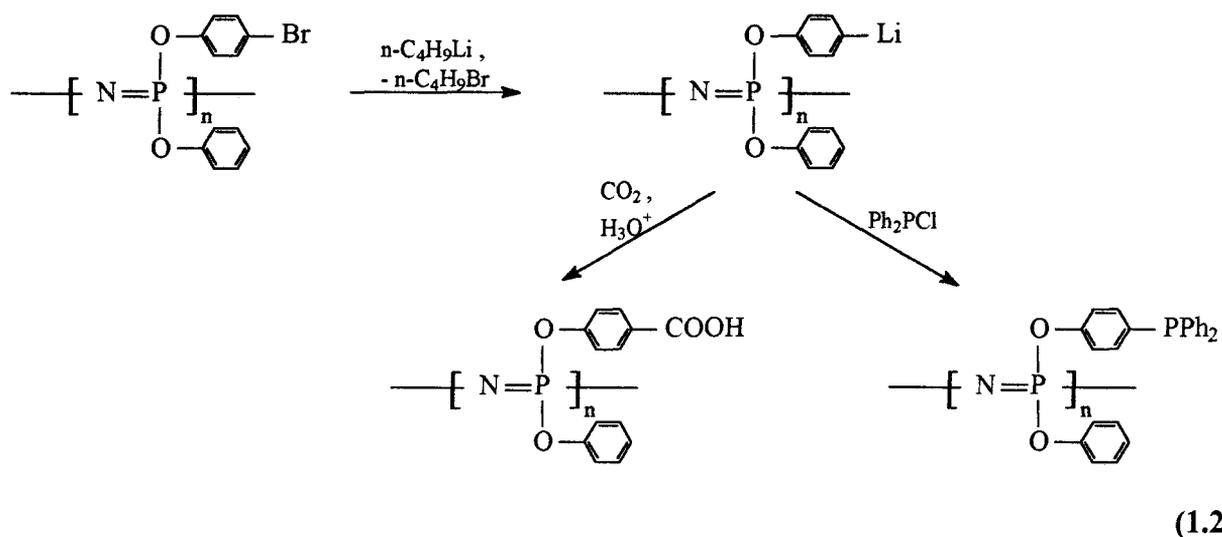
A ce jour, on recense près de 300 polyphosphazènes différents<sup>(13)</sup>. Quelques uns d'entre eux sont reportés dans le tableau 1.6. En plus de ces polymères obtenus par synthèse directe, d'autres, résultant de leur modification chimique, peuvent être aussi ajoutés. La plupart d'entre eux sont des polyphosphazènes fonctionnalisés dans le but d'être greffés par exemple à des composés actifs biologiquement ou encore à d'autres polymères, créant ainsi des matériaux nouveaux.

Quatre exemples sont décrits ci-dessous :

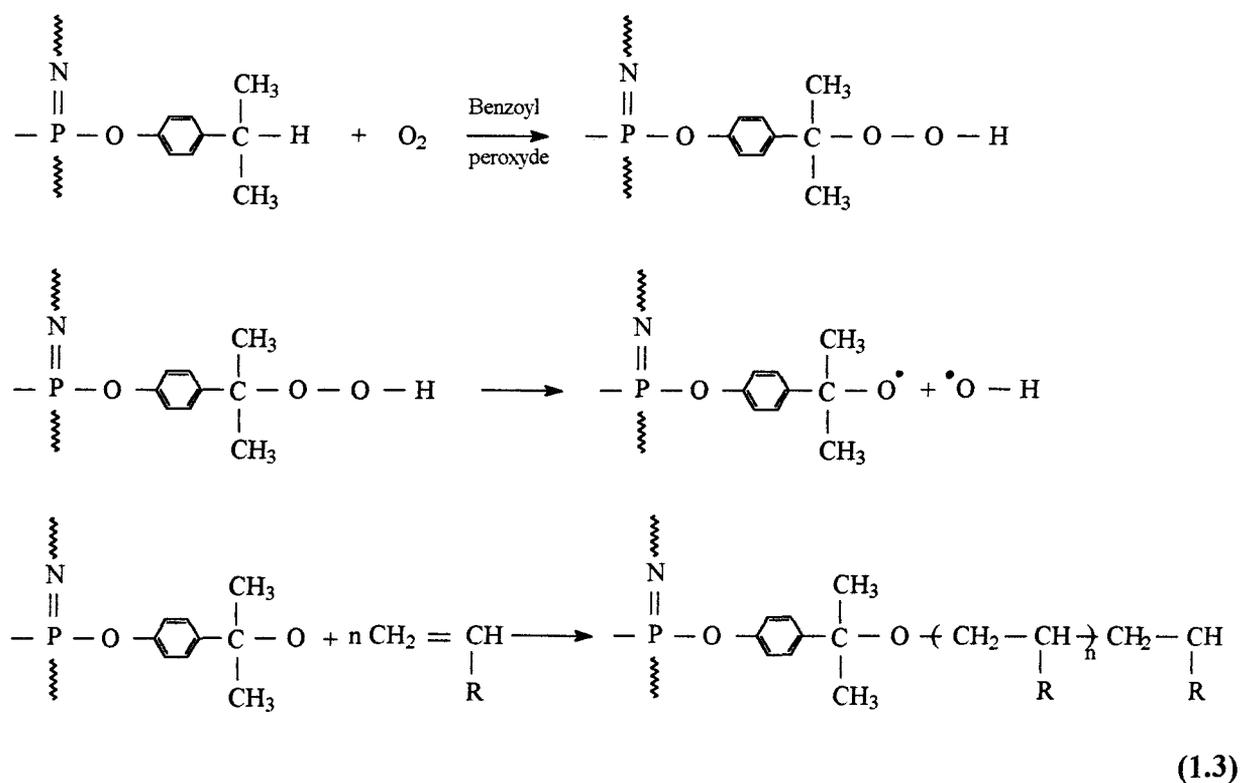
- A partir d'un poly(p-bromophénoxy)phosphazène, Allcock<sup>(14)</sup> a préparé en 1980 toute une série de polymères porteurs de groupements fonctionnels tels acide carboxylique ou diphénylphosphine en réalisant une substitution de l'atome de brome par le lithium suivie de la réaction du polymère obtenu avec CO<sub>2</sub> ou la chlorodiphénylphosphine Ph<sub>2</sub>PCl selon (1.2) :

Polymères	Tg (°C)	Tf (°C)	Forme physique à 25°C	Solvants
<i>Poly(alcoxy) et (aryloxy)phosphazènes</i>				
[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 76		élastomère	méthanol
[NP(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 84		élastomère	alcools
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 66	242	thermoplastiques orientable flexible	acétone, THF
[NP(OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 25		thermoplastique flexible	CF <sub>3</sub> COOEt
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>			thermoplastique flexible	THF
[NP(OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 65	100	thermoplastique	fluorocarbones
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )(OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )] <sub>n</sub>	- 77		élastomère	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> - acétone
[NP(OCH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )] <sub>n</sub>			thermoplastique flexible	
[NP(OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 40			
[NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H)(OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> H)] <sub>n</sub>	- 60		élastomère	C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> - acétone
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 8	390	thermoplastique formant des films	benzène
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 14		thermoplastique formant des films	THF
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	4	365	thermoplastique formant des films	THF
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 24	370	thermoplastique formant des films	THF, CHCl <sub>3</sub>
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	0,3	340	thermoplastique formant des films	THF, CHCl <sub>3</sub>
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 25	348	thermoplastique formant des films	THF, CHCl <sub>3</sub>
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> -m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 35	330	thermoplastique	THF
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Et-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	- 18		thermoplastique	
[NP(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )] <sub>n</sub>	22	187		THF, DMSO
<i>Poly(amino)phosphazènes</i>				
[NP(NHMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	14	140	thermoplastique flexible	eau
[NP(NHEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	30		thermoplastique	acide dilué
[NP(NHPr) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>			thermoplastique flexible	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
[NP(NHBu) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>			thermoplastique flexible	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
[NP(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	19		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NHEt <sub>2</sub> (Cl))] <sub>n</sub>			élastomère	benzène
[NP(NEt <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )] <sub>n</sub>			verre	THF
[NP(NEt <sub>2</sub> (NHMe))] <sub>n</sub>	- 106		thermoplastique flexible	THF
[NP(NEt <sub>2</sub> (NHEt))] <sub>n</sub>	- 100		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NEt <sub>2</sub> (NHPr))] <sub>n</sub>	< - 120		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NEt <sub>2</sub> (NHBu))] <sub>n</sub>	< - 120		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	91 - 101		verre	benzène
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>			verre	benzène, THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	80		verre	benzène, THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	85		verre	THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	80		verre	acétone
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	97		verre	benzène, THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	76		verre	benzène, THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Et-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	88		verre	benzène, THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Et-m) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	61		verre	THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Bu-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	53		verre	benzène, THF
[NP(NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-p) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	92		verre	benzène, THF

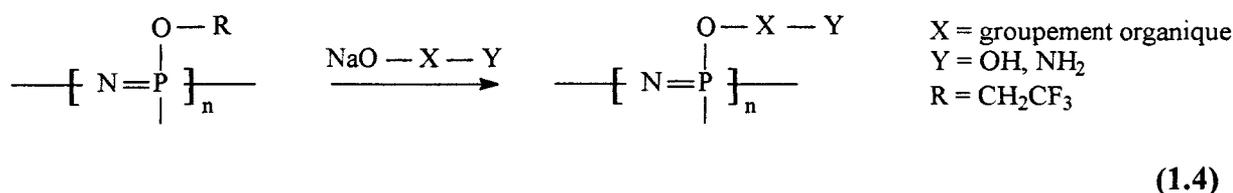
Tableau 1.6 : Tg et aspects physiques de divers polyorganophosphazènes



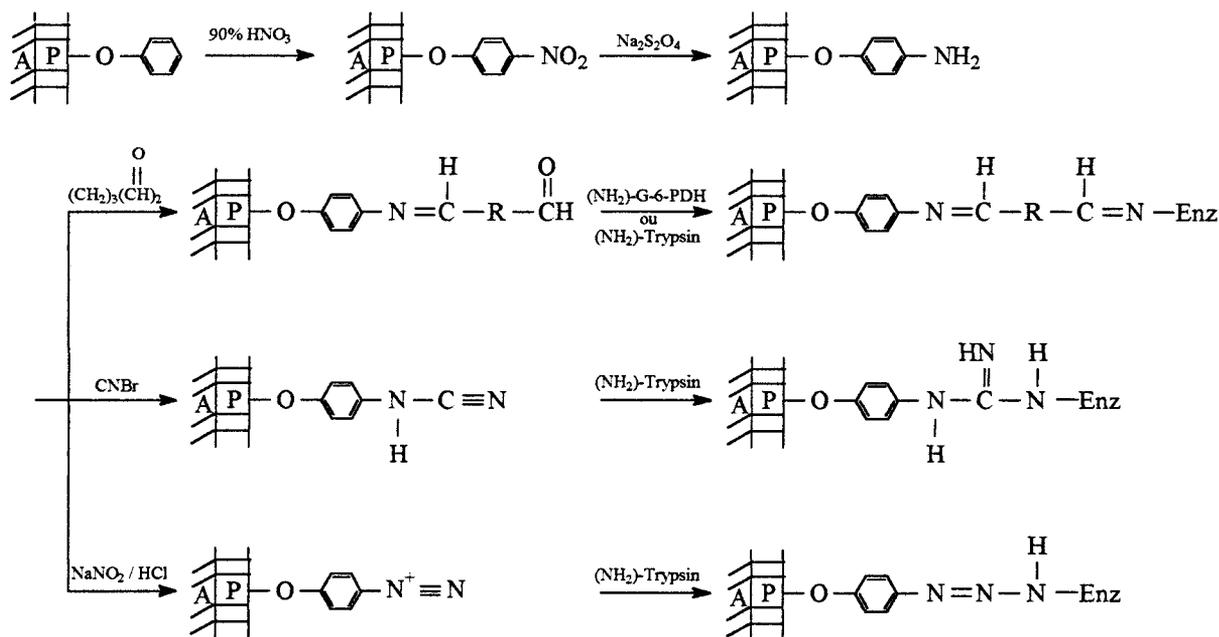
- Gleria<sup>(15)</sup> est parvenu en 1987 à greffer sur un poly(isopropylphénoxy)phosphazène différents polymères vinyliques, en particulier le polystyrène, par initiation du monomère correspondant par une fonction hydroperoxyde, portée par le carbone tertiaire du groupement p-isopropylphénoxy (réaction (1.3)).



- Certains substituants, en particulier le trifluoroéthoxy, peuvent être remplacés en réalisant des réactions de transestérification<sup>(16)</sup>. Cette technique a été utilisée par Matsuki<sup>(17)</sup> pour la fonctionnalisation des polydinitrofluoroéthoxyphosphazène à l'aide d' amino-alcools, de diols ou polyglycols selon la réaction générale (1.4) :



- Enfin, Allcock est parvenu à fixer de manière covalente le glucose-6-phosphate dehydrogenase et la trypsine en surface d'un polydiphénoxyphosphazène modifié et supporté sur alumine en utilisant le schéma réactionnel suivant<sup>(18)</sup> :



A : Alumine, P : Polyphosphazène, R : (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

On peut donc juger au vu de ces exemples de l'énorme potentialité que ces polymères présentent pour la modification des propriétés de surface de certains matériaux conventionnels, en particulier pour leur amélioration dans des domaines impliquant des exigences de mouillabilité, de compatibilité, ou encore d'adhésivité.

## 1.4 TRAITEMENTS DE SURFACE

Les polyoléfines, en particulier le polyéthylène et le polypropylène, sont parmi les polymères synthétiques les plus utilisés. Ils sont cependant inertes chimiquement et présentent une surface hydrophobe, ce qui constitue un handicap pour bon nombre d'applications, en particulier dans les domaines tels que l'adhésion, l'impression ou le revêtement par extrusion.

La modification de l'état de surface de ces polymères en vue de les fonctionnaliser et/ou de les rendre hydrophiles présente donc un grand intérêt.

Pour ce faire, un grand nombre de méthodes ont été proposées et étudiées dans la littérature.

Citons les traitements chimiques et de flamme, la décharge corona, le traitement plasma, la photooxydation, l'ozonation, etc.

Quelques unes d'entre elles sont passées en revue ci-dessous.

### 1.4.1 Le traitement chimique<sup>(21)</sup>

L'acide chromique, le dichromate de potassium, l'acide sulfurique et l'acide chlorosulfurique ont été utilisés pour oxyder le PEbd.

Avec une solution d'anhydride chromique<sup>(22)</sup> et un temps de réaction court on forme des groupements carbonyle/cétone, alors que des groupements carboxyliques (acides et esters) apparaissent dans le cas d'une oxydation plus longue.

Quand les acides chromique et sulfurique sont utilisés simultanément, les groupements fonctionnels formés sont plus nombreux en raison des actions simultanées oxydante et sulfonante. La surface d'un PEbd ainsi traité est fonctionnalisée par des groupements cétone/aldéhyde ( $-C=O$ ) et acide carboxylique ( $-COOH$ )<sup>(23),(24)</sup>. 90% des groupements acides carboxyliques peuvent être transformés en ester ou amide, les fonctions cétones restant pour la majorité inchangées.

Des fonctions similaires ont été introduites en utilisant des solutions permanganate de potassium/acide sulfurique<sup>(25)</sup>, l'acide sulfurique seul permettant de fixer des groupements sulfonates à la surface du PE<sup>(26)</sup>.

L'oxydation du PEbd est plus facile que celle du PEhd. Elle intervient surtout au niveau des carbones tertiaires (dont l'existence est liée à la présence de branchements), des groupements méthylène ou encore des doubles liaisons. Dans le cas du PEhd, elle ne peut concerner que les groupements méthylène.

C'est la raison pour laquelle si l'oxydation chimique de surface du PEbd a été relativement bien étudiée, alors que celle du PEhd ne l'a été que plus récemment<sup>(27),(28)</sup>.

Dans ce dernier cas, on fait surtout appel aux techniques d'ozonation<sup>(29),(30)</sup> et de photooxydation<sup>(31)</sup>.

Peeling et Clark<sup>(31)</sup> ont étudié l'action sur des films de PEhd et PEbd de traitements par l'ozone et par photooxydation avec une lampe au mercure. L'oxydation par ozonation est plus facile et plus profonde pour le PEbd que pour le PEhd. Cela est à relier à la diffusion de l'ozone dans les zones amorphes du PE. Dans les deux cas, l'oxydation de la surface est complète après environ 8 heures et l'oxygène se retrouve à la surface du PE sous forme de groupements C - O (8% des atomes de carbone), carbonyle (3%) et carboxylique (8%).

Les traitements chimiques permettent une oxydation sur une profondeur qui correspond à ce que l'on peut analyser par la technique ESCA ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ).

#### **1.4.2 Traitements par flamme et thermique**<sup>(32)</sup>

Les traitements par flamme et thermiques (traitement de la surface par de l'air chaud) provoquent la formation de radicaux et la scission de la chaîne polymère. Les radicaux produits à la surface réagissent ensuite avec l'oxygène et/ou l'azote pour former finalement des groupements hydroxyle, carbonyle, amide et acide carboxylique.

L'effet de ce traitement concerne une profondeur de l'ordre de quelques monocouches (40-90 Å).

### **1.4.3 Traitements par décharge couronne (CDT)<sup>(33)-(41)</sup>**

La rapidité et la facilité d'utilisation de ce procédé en a fait une méthode de choix pour beaucoup d'applications de prétraitement, en particulier pour les films de polyoléfinés. La décharge couronne se produit entre deux électrodes, l'une étant portée à un haut potentiel et l'autre reliée à la masse. Les gaz actifs (air, O<sub>2</sub>) ou inertes (Ar, He) situés entre les électrodes sont ainsi ionisés. La décharge couronne est stable et traite la surface du polymère sur une profondeur de quelques centaines d'Angstroms.

Bien que le CDT soit largement utilisé pour l'amélioration de certaines propriétés (adhésion, impression, mouillabilité, etc...), les nombreuses hypothèses quant à son mode d'action sont encore sujet à caution.

Les plus importantes concernent :

- **Le phénomène de dégradation** : il peut être initié par la formation de radicaux libres provenant de la rupture des liaisons C-H par les ions/électrons présents dans le gaz ionisé.

Cette dégradation peut se traduire par une réticulation, une oxydation ou la formation de liaisons hydrogène :

- réticulation : la rupture des liaisons covalentes par des espèces ioniques et métastables de gaz rares génère en absence d'oxygène des carbones radicalaires pouvant être à l'origine de liaisons C-C, et donc d'une structure réticulée. Ce phénomène est connu sous le nom de CASING (crosslinking by activated species of inert gases). Il ne peut se produire qu'en surface.

- oxydation : en réagissant avec une molécule d'oxygène, les carbones radicalaires forment des radicaux peroxydes qui en capturant un hydrogène radicalaire dans la chaîne génèrent des sites réactifs sur cette dernière. Les groupements peroxydes peuvent être à l'origine de la formation de fonctions acide, cétone, aldéhyde et insaturée.

Réticulation et oxydation peuvent être résumées par la figure 1.7.

- liaisons hydrogène : elles sont à l'origine des phénomènes d'autoadhésion.

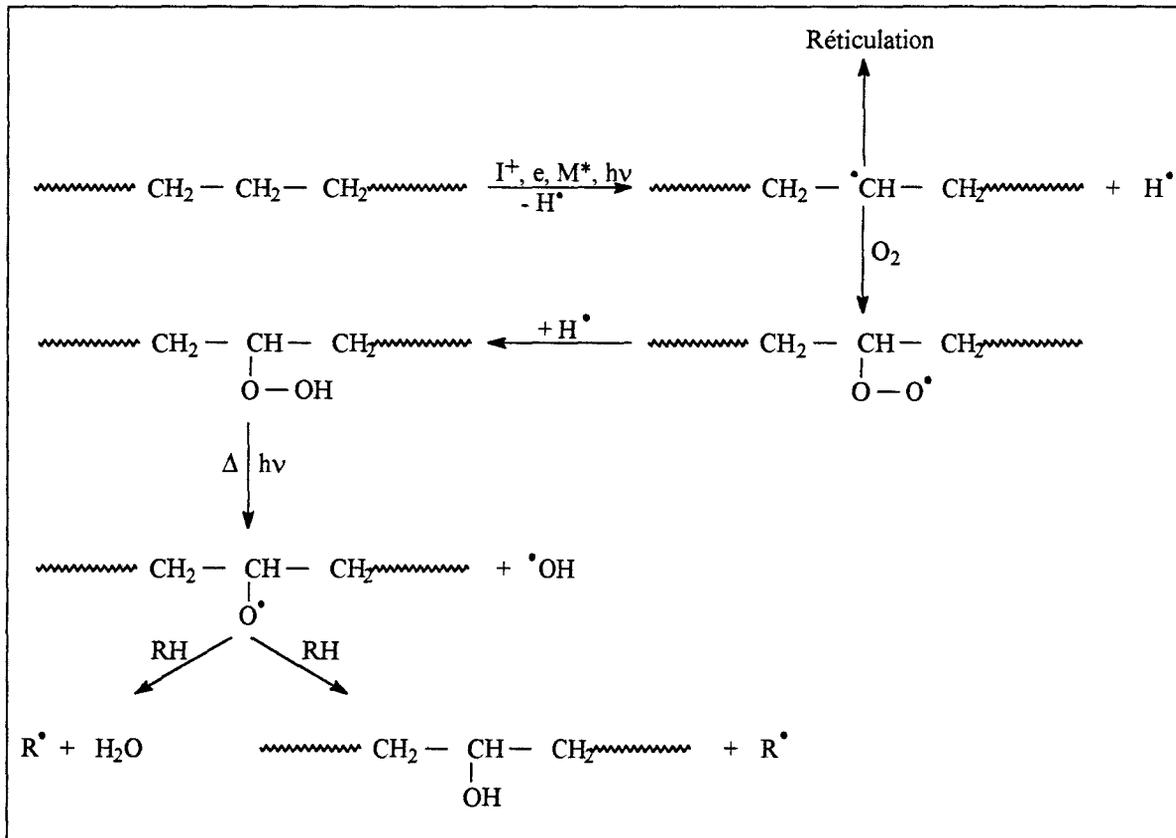


Figure 1.7

- **Le phénomène d'ozonation** : dans une décharge électrique, l'oxygène atmosphérique présent est partiellement transformé en ozone, qui peut donc attaquer la surface du polymère.

#### **1.4.4 Le traitement plasma froid basse pression**<sup>(42)-(48)</sup>

Le traitement plasma, comme le CDT, est une technique maintenant utilisée commercialement pour modifier les polyoléfines en vue d'améliorer par exemple leurs propriétés d'adhésion et d'impression. Il permet d'obtenir une modification chimique très rapide des quelques monocouches supérieures du matériau.

Cette technique ayant été largement utilisée dans le domaine de notre étude pour la fonctionnalisation du polyéthylène, il nous est apparu utile d'en rappeler le principe.

## 1.5 TRAITEMENT PLASMA

### 1.5.1 Généralités<sup>(49)</sup>

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1923 par les physiciens américains Langmuir et Tonks pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, il a été utilisé pour désigner plus généralement un état dilué de la matière, analogue à un gaz, constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre.

Par abus de langage, il désigne également tous les gaz ionisés quelque soit leur degré d'ionisation  $\alpha$ , dans la mesure où ils sont électriquement neutres.

Si l'on envisage un modèle élémentaire qui ne prend en compte que l'ionisation première d'une espèce X suivant  $X \rightarrow X^+ + e^-$  et si l'on se rapporte à un volume défini contenant n particules ionisées (ions positifs et électrons) et  $n_0$  particules neutres (atomes ou molécules),  $\alpha$  peut alors être défini par le rapport :

$$\alpha = \frac{n}{n + n_0}$$

On dit que le plasma est faiblement ionisé lorsque  $\alpha < 10^{-4}$  et fortement ionisé si  $\alpha > 10^{-4}$ .

### 1.5.2 Les différents types de plasma

#### 1.5.2.1 Température dans un plasma. Température d'équilibre et non équilibre thermodynamique

La théorie cinétique des gaz permet de montrer que l'énergie cinétique  $\epsilon_c$  d'une particule peut être reliée à la "température" par la relation :

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} m \bar{c}^2 = \frac{3}{2} kT$$

$m$  = masse de la particule

$\bar{c}^2$  = vitesse quadratique moyenne

$k$  = constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )

$T$  = température absolue en degrés Kelvin

Pour un degré de liberté donné, la fraction de la population totale des particules se trouvant dans un état d'énergie  $\varepsilon_i$  obéit à la loi de Boltzmann c'est à dire que :

$$\frac{n_i}{n} = \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{Z_i}$$

expression dans laquelle  $Z_i$  est la fonction de partition de la particule pour

le degré de liberté considéré et  $T$  la température de ce degré de liberté.

Trois températures peuvent ainsi être définies :  $T_e$  la température électronique,  $T_v$  la température de vibration et  $T_r$  la température de rotation.

Lorsque ces différentes températures sont égales à une température dite d'équilibre, on se trouve alors dans la situation de l'équilibre thermodynamique. Au cas contraire correspond celle de non équilibre thermodynamique.

### 1.5.2.2 Plasmas thermiques. Plasmas froids

Les propriétés des plasmas faiblement ionisés découlent directement de la théorie cinétique des gaz. La fréquence des collisions intervenant en leur sein croît rapidement avec la pression. Ces collisions sont à l'origine d'une redistribution de l'énergie entre particules de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Du fait de leurs propriétés physiques (masse, charge électrique), les particules formant le plasma ont des comportements très différents en présence d'un champ électromagnétique ; les électrons étant beaucoup plus accélérés que les ions, les atomes ne l'étant pas du tout.

Si le nombre de collisions entre électrons et autres particules n'est pas élevé, la vitesse et par conséquent l'énergie cinétique de ces électrons sont beaucoup plus importantes que celles des autres particules.

La seule température de translation (directement liée à la vitesse) permet la classification des plasmas de décharge.

La figure 1.8 donne l'évolution en fonction de la pression, des températures de translation des électrons  $T_e$  et des particules lourdes  $T_g$  pour des plasmas à enthalpie molaire injectée constante. On peut y distinguer trois domaines :

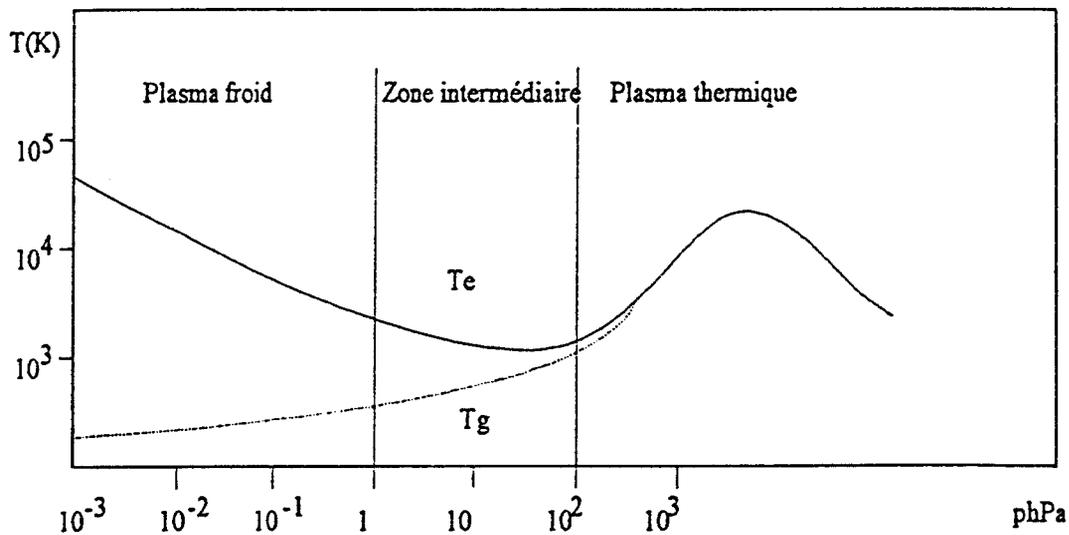


Figure 1.8 : Température de translation dans un plasma froid

#### 1.5.2.2.1 Les plasmas froids basse pression

Il leur correspond des pressions inférieures à 2hPa. La température de translation des électrons  $T_e$  est très élevée devant celle des autres particules  $T_g$ . On est donc dans une situation de non équilibre thermodynamique.

Le plasma froid basse pression est une source d'électrons rapides et de photons énergétiques.

#### 1.5.2.2 Plasmas thermiques

Lorsque la pression est élevée ( $> 500$  hPa), la densité de particules est grande (elle est de  $2,69 \cdot 10^{25}$  molécules/m<sup>3</sup> dans le cas d'un gaz parfait dans les conditions normales). La probabilité des chocs est donc assez forte. Les électrons entrent en collision avec les particules lourdes et perdent une partie de leur énergie au profit de ces dernières.

On tend ainsi à un certain équilibre énergétique et donc à une température uniforme des diverses particules ( $T_e = T_g$ ). Ce type de plasma est donc en équilibre thermodynamique.

#### 1.5.2.3 Plasmas intermédiaires

Situés sur la figure 1.8, entre les deux plasmas précédents, leur non équilibre thermodynamique reste important. Ces plasmas sont des sources très riches d'espèces chimiques réactives et de molécules excitées, vecteurs d'énergie.

Le plasma froid étant le seul utilisable pour la fonctionnalisation d'un polymère, nous le décrivons un peu plus en détail ci-dessous.

### 1.5.3 Plasma froid<sup>(50)</sup>

Pour l'obtenir, un gaz est soumis à l'action d'un champ électrique intense lui même entretenu par un générateur électrique.

Les électrons libres créés lors de la décharge et accélérés par ce champ électrique entrent alors en collision avec les atomes ou molécules de gaz, ce qui provoque la formation d'ions positifs, d'électrons et de radicaux libres.

Nous avons reporté dans le tableau 1.7 les réactions susceptibles de se produire entre électrons, ions ou atomes libres et une molécule de gaz diatomique.

Réactions des électrons	Réactions des ions	Recombinaisons entre atomes
$e^- + X-X \rightarrow X-X^+ + 2e^-$ $e^- + X \rightarrow X^+ + 2e^-$	$X^+ + X-X \rightarrow X-X^+ + X$ $X + X-X^+ \rightarrow X-X + X^+$ $X^- + X-X \rightarrow X-X^- + X$ $X + X-X^- \rightarrow X-X + X^-$	$2X \rightarrow X-X$ $3X \rightarrow X-X + X$
$e^- + X-X \rightarrow X + X^+ + 2e^-$ $e^- + X-X \rightarrow 2X + e^-$	$X^- + X \rightarrow X-X + e^-$ $X^- + X-X \rightarrow X-X + X + e^-$ $X + X-X^- \rightarrow X-X + X + e^-$ $X-X + X-X^- \rightarrow 2X-X + e^-$	Réaction avec les parois : $X \rightarrow 1/2X-X$
$e^- + X-X \rightarrow X^- + X$ $e^- + X-X \rightarrow X^- + X^+ + e^-$	$X^- + X^+ \rightarrow X-X$ $X^- + X-X^+ \rightarrow X-X + X$ $X^+ + X-X^- \rightarrow X-X + X$ $X-X^- + X-X^+ \rightarrow 2X-X$	
$e^- + X-X \rightarrow X-X^-$ $e^- + X \rightarrow X^-$		
$e^- + X-X^+ \rightarrow X-X$		

Tableau 1.7

Le schéma réactionnel n'est cependant pas complet, les réactions conduisant à des états excités et les réactions photo-induites n'y figurant pas.

La relaxation des molécules ou atomes, de leur état excité à leur état fondamental, provoque l'émission de photons dans un domaine de longueur d'onde allant de l'UV lointain à l'IR lointain.

Ce milieu plasmagène est très réactif. En effet certaines espèces (ions, électrons et radicaux libres) sont en elles mêmes réactives. De plus, l'énergie des électrons et des ions accélérés, ou des radiations UV est suffisante pour rompre la plupart des liaisons chimiques auxquelles correspond une énergie de liaison comprise entre 3 et 5 eV.

### 1.5.3.1 Action d'un plasma sur la surface d'un polymère

Dans un milieu plasmagène, la surface d'un polymère subit donc un bombardement d'électrons, d'ions, de radicaux libres et de radiations UV (figure 1.9).

Celui-ci provoque un départ de produits volatils du substrat vers le plasma.

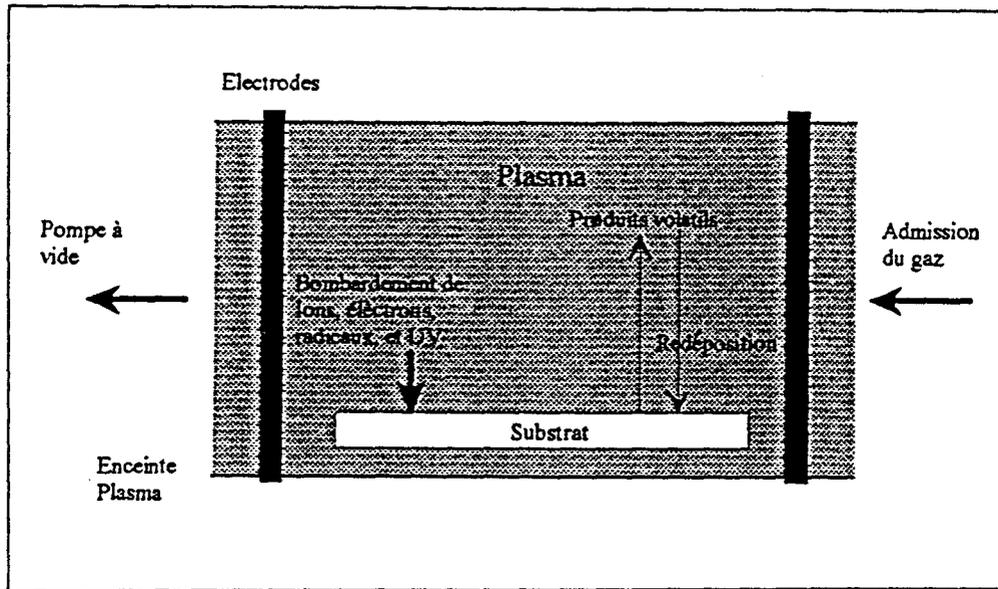


Figure 1.9 : Présentation schématique de l'interaction plasma-polymère

Le bombardement ionique provoque pour sa part un décapage de la surface lié à la fois à l'énergie des ions et à leur réactivité chimique vis-à-vis du substrat.

Les radiations UV peuvent être à l'origine de réactions de photo-ionisation<sup>(51)</sup> (dans le cas où  $\lambda < 178$  nm), ou de réactions de dissociation avec formation de radicaux libres<sup>(52)</sup>. Cela peut provoquer des ruptures de chaînes, une réticulation du polymère ou la formation de peroxydes par réaction de l'oxygène avec les radicaux après remise à l'air.

Enfin, le bombardement de la surface par des radicaux peut se traduire :

- par une capture de ces derniers (réaction radical-radical),
- par le départ d'atomes d'hydrogène,

- par la polymérisation ou la réticulation de la surface.

Dans tous les cas, le décapage du substrat est accompagné d'un phénomène de redéposition lié à la présence de molécules neutres dans le plasma. Lorsque ces molécules sont insaturées, on peut avoir polymérisation de ces dernières en raison de la présence de radicaux en surface du polymère.

### **1.5.3.2 Paramètres intervenant dans le traitement plasma**

Un grand nombre de paramètres peuvent avoir un effet direct sur les caractéristiques physiques et chimiques du plasma et par conséquent influencer la composition chimique de la surface obtenue après traitement.

Le tableau 1.8 regroupe la plupart de ces paramètres<sup>(50)</sup> avec leurs effets les plus marquants.

La densité d'énergie d'un plasma peut ainsi être augmentée en élevant la fréquence du champ électrique, en utilisant un champ magnétique pour confiner le plasma, en diminuant son volume (lié à la position et à la surface des électrodes) et en augmentant la puissance.

La composition chimique finale de la surface est influencée par le gaz utilisé, la densité d'énergie du plasma, la nature du substrat et sa température, la tension et enfin la nature du gaz de rupture.

De plus, la propreté du réacteur, le type de joints pour le vide utilisé, la composition chimique des matériaux environnant le plasma, les temps d'évacuation et les pressions ont une influence sur la composition chimique de la surface du substrat.

Ce grand nombre de paramètres fait du traitement plasma un procédé difficilement reproductible.

Paramètres	Variations	Effet principal
Paramètres de l'appareil		
Type de réacteur Fréquence Electrodes • position • couplage • surface Pompe • basse pression • capacité Champ magnétique	Tube, cloche ou cuve 0 (DC) - $10^{10}$ Hz  interne ou externe  capacitif ou inductif  10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-8</sup> mBar 2 - 250 m <sup>3</sup> /h	Densité d'énergie du plasma  Les électrodes internes affectent la composition chimique du plasma Homogénéité du plasma  Propreté du système Temps de séjour Confinement et homogénéité du plasma
Paramètres de la décharge		
Gaz  Substrat Flux  Pression Puissance Tension Température du substrat	  0 - 1000 cm <sup>3</sup> /min  10 <sup>-2</sup> - 10 mBar 1 - 1000 W  77 - 500K	Type de traitement : décapage ou dépôt  Temps de séjour dans le plasma Vitesse décapage/dépôt Densité d'énergie du plasma Densité d'énergie du plasma Vitesse de décapage Composition de la surface
Paramètres du traitement		
Nettoyage du réacteur  Temps d'évacuation Temps de traitement Gaz de rupture	Nettoyage chimique, thermique ou par plasma 1 seconde - quelques heures 0,01 seconde - quelques heures	Elimination d'impuretés  Propreté du système Intensité de la modification Chimie de surface

Tableau 1.8 : paramètres du traitement plasma

#### **1.5.4 Applications des plasmas froids**<sup>(53)</sup>

Etant donné ce qui a été vu précédemment, on peut prévoir que les applications seront différentes selon que l'on considère un plasma d'attaque ou de dépôt du matériau.

##### **1.5.4.1 Plasma d'attaque**

Les effets créés par ce type de traitement concernent :

- la création de groupements polaires aux interfaces qui peut se traduire par une augmentation de la cohésion fibre-matrice et de l'adhésivité, d'où des applications à l'enduction et aux matériaux composites,
- la modification physique des états de surface : application au collage et au contre collage,
- un décapage des surfaces (Etching). Cet effet est important dans le domaine textile pour :
  - la préparation des matières (élimination des défauts dus à une mauvaise répartition de l'encollage),
  - le désensimage et le désencollage "à sec",
  - la standardisation des étoffes pour favoriser les opérations d'ennoblissement.

L'avantage de ce type de traitement réside surtout dans la latitude dont on dispose dans le choix du gaz plasmagène. Ceci est très important pour la fonctionnalisation des matériaux polymères, puisqu'il est ainsi possible de greffer à leur surface diverses fonctions (hydroxyle, amine,...) qui non seulement peuvent en elles mêmes conférer des propriétés particulières, mais de plus peuvent être utilisées comme fonctions réactives vis à vis d'autres matériaux d'où des applications possibles pour la réalisation de complexes multicouches, ou pour des associations polymère-métal, polymère-verre,...

L'épaisseur concernée par ce traitement est de l'ordre de 50 à 100 Å.

#### 1.5.4.2 Plasma de dépôt

Ici l'application principale concerne surtout la microélectronique. L'action du plasma se traduit par la polymérisation d'une ou plusieurs espèces chimiques présentes à la surface du matériau traité. Dans ce cas, il n'y a pas attaque chimique mais formation in situ d'un polymère qui épouse parfaitement le micro-relief. De par son mode de formation, cette interface est généralement bien réticulée, et donc insoluble et stable.

L'épaisseur concernée peut varier de quelques Angstroms au micron.

Dans l'industrie textile, il paraît évident que les traitements plasma supplanteront rapidement les traitements chimiques réalisés en milieu solvant. De nombreuses opérations (rinçage, séchage ...) pourront en effet être évitées entraînant par la même une économie considérable d'énergie et de matière.

Dans le tableau 1.9 sont résumées les principales applications industrielles des traitements plasma froid.

Propriétés recherchées	Matériaux traités	Mécanismes - types de traitement	Applications industrielles
Mouillabilité, adhésivité, rugosité, propreté	Polymères, papiers, métaux, verres, fibres de carbone	Groupes polaires dans la matrice, sur la surface, radicaux piégés dans la matrice polymère.	Emballage, textile, papier photographique, son, vidéo, automobile, aéronautique, membrane biologique, collage.
Propriétés diélectriques	Polymères verres silicium	Radicaux piégés dans la matrice, métaux inclus ou déposés, greffage, réticulation, transfert de charges électrique fonctions organométalliques.	Micro-électronique, semi-conducteurs, piézo-électriques, isolation, photovoltaïque.
Imperméabilité encapsulation anticorrosion	Polymères métaux silicium	Greffage de groupes fluoro-carbonés, polymérisation, inclusion de fluorocarbonés.	Textile, papier, électronique, stockage de l'énergie.
Dureté coefficient de friction	Métaux silicium	Nitruration, carboration, dépôt de couches diamant et céramique.	Métallurgique, mécanique, électronique, bijouterie.
Propriétés optiques et optoélectroniques	Métaux verres fibre de quartz silicium	Couches antireflets, dépôt d'organométalliques par PCVD, contrôle de l'indice de réfraction, électrodes transparentes, dépôt de semi-conducteurs (SiGe, éléments des colonnes III et V de la classification périodique des éléments).	Photovoltaïque, électronique, fibres optiques dopées, textile.
Propriétés thermiques	Métaux verres silicium	Nitruration, Oxyde de Si, Ti, Carbure de Si, W.	Métallurgique, mécanique, textile, bijouterie, nucléaire.
Propriétés électroniques	Silicium verres polymères	PCVD, diffusion de B, As, P trous et défauts, greffage par CF <sub>4</sub> .	Photovoltaïque, électronique nouveaux détecteurs.
Absorption spécifique	Polymères silicium	Modification de surface, greffage de support d'absorption.	Chromatographique (couches et colonnes)

Tableau 1.9 : Applications des plasmas

# *CHAPITRE 2*

*Présentation des  
polyorganophosphazènes utilisés*

*Greffage d'un POPZ sur un copolymère  
éthylène-alcool vinylique*

## INTRODUCTION

Dans un premier temps, nous présentons les différents polyorganophosphazènes (POPZ) utilisés dans ce travail. Ceux-ci ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et RMN du  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ . Leurs synthèses ainsi que quelques caractéristiques physico-chimiques y sont données.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à l'un des POPZ (porteur de substituants phénoxy et p-éthyl phénoxy) et nous décrivons sa réaction de fonctionnalisation par de l'anhydride maléique.

Le POPZ étant fonctionnalisé, il était intéressant de juger de la réactivité de ses fonctions anhydride succinique vis-à-vis des fonctions hydroxyles présentes à la surface d'un film de copolymère éthylène - alcool vinylique. Le protocole opératoire de la réaction de greffage est décrit de façon générale. La présence de POPZ à la surface du film est mise en évidence par infrarouge, mesures d'angles de contact et microscopie électronique à balayage.

## 2.1 PRESENTATION DES POLYORGANOPHOSPHAZENES UTILISES

Nous avons utilisé pour cette étude trois types de polyphosphazènes qui ont été préparés à l'échelle pilote du groupement de recherches de Lacq (ELF-ATOCHEM) :

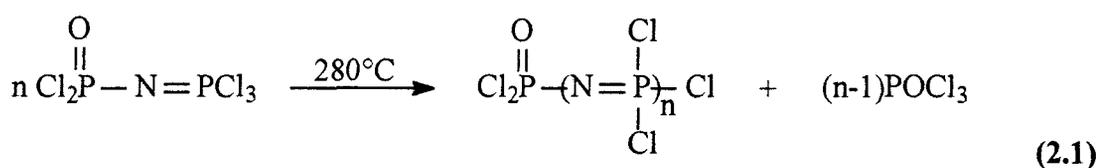
- le poly[(phénoxy)(p éthylphénoxy)phosphazène] que l'on nommera **POPZ(I)**,
- le poly[(phénoxy)(p éthylphénoxy)(o méthoxy p allylphénoxy)phosphazène] : **POPZ(III)**,
- le poly[(p méthoxyphénoxy)(p sec-butylphénoxy)(o allylphénoxy)phosphazène] : **POPZ(IV)**.

### 2.1.1 Synthèse

Elle s'effectue en trois étapes : la préparation du polydichlorophosphazène  $(\text{NPCl}_2)_n$ , la substitution des atomes de chlore dans ce dernier et la purification du polyorganophosphazène obtenu.

#### 2.1.1.1 Préparation du polydichlorophosphazène (PCPZ)

Il est obtenu en réalisant une polycondensation du P trichloro N dichlorophosphorile monophosphazène  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  en solution dans le trichlorodiphényl selon (2.1).

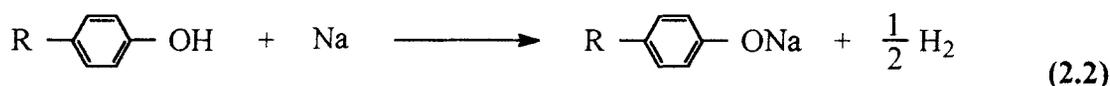


#### 2.1.1.2 Substitution

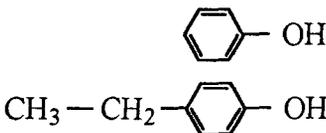
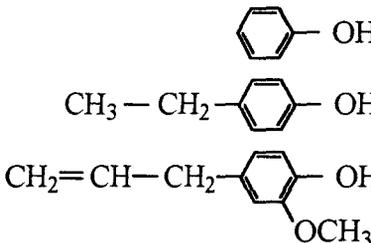
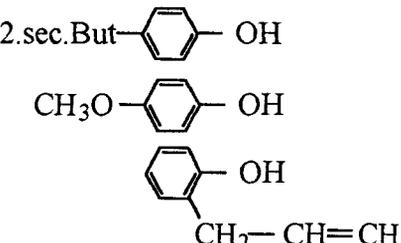
Elle est obtenue par réaction d'un alcoolate sur le PCPZ

##### 2.1.1.2.1 Préparation des phénates de sodium

Elle se déroule selon (2.2).



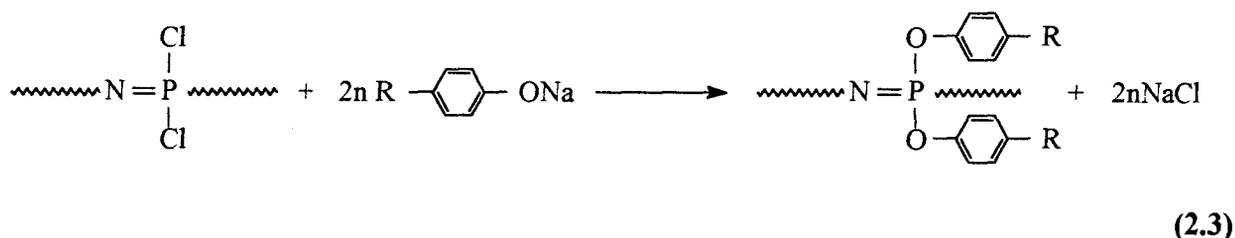
Selon le type de POPZ souhaité, les alcools utilisés sont les suivants :

POPZ (I)	POPZ(III)	POPZ(IV)
		

Le sodium est introduit à l'état fondu dans un mélange d'alcool et de monoglyme. L'ensemble est ensuite maintenu à reflux et sous agitation jusqu'à disparition du sodium.

Dans le cas des POPZ(III) et (IV), les phénates sont préparés séparément, selon qu'ils sont porteurs d'une fonction allylique ou non.

#### 2.1.1.2.2 Substitution (2.3)



La solution de polydichlorophosphazène dans le chlorobenzène est ajoutée d'abord aux phénates porteurs d'une fonction allylique. L'ensemble est porté à 120°C pendant deux heures. Le reste des phénates est ensuite ajouté à cette solution et l'ensemble de nouveau porté à 120°C pendant 48 heures.

Dans le cas du POPZ(I), la substitution se fait en une seule étape.

### 2.1.1.2.3 Neutralisation

La fin de réaction est contrôlée par dosage acidimétrique des phénates résiduels. Leur élimination est obtenue en ajoutant au milieu la quantité stoechiométrique d'HCl à 33%.

### 2.1.1.3 Isolement et purification

La gomme obtenue après évaporation des solvants est lavée au méthanol, puis à l'eau (afin d'éliminer le NaCl résiduel), et enfin de nouveau au méthanol.

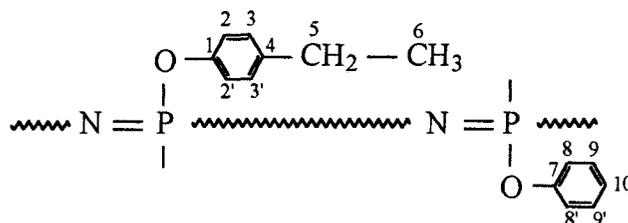
### 2.1.2 Caractérisation des POPZ

Ces trois polymères ont été caractérisés par :

- RMN du  $^1\text{H}$ , qui permet d'évaluer la composition exacte des substituants, du  $^{13}\text{C}$  et du  $^{31}\text{P}$  (tableaux 2.1 à 2.3 et figures 2.1 à 2.6),
- spectroscopie infrarouge (tableau 2.4 et figure 2.7).

Des données complémentaires concernant les POPZ nous ont été fournies par Atochem. Elles sont reportées dans le tableau 2.5.

## Données RMN<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P concernant le copolymère POPZ(I)



**POPZ(I)**

RMN <sup>1</sup> H (ppm)	RMN <sup>13</sup> C (ppm)	RMN <sup>31</sup> P (ppm)
CH <sub>3</sub> : 1,00 (t)	C(7) : 151,8	- 19,3 (s)
CH <sub>2</sub> : 2,35 (q)	C(1) : 150	
H aromatiques : 6,54 à 6,76	C(4) : 139	
	C(9, 9') : 128,7	
	C(3, 3') : 127,9	
	C(10) : 123,2	
	C(8, 8') : 121,2	
	C(2, 2') : 121	
	C(5) : 28	
	C(6) : 15,5	

**Tableau 2.1**

### Composition déterminée par RMN <sup>1</sup>H



\* Pour la caractérisation RMN, le POPZ(I) a été mis en solution dans CDCl<sub>3</sub>.

Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour le <sup>31</sup>P et au TMS pour le <sup>1</sup>H et le <sup>13</sup>C.

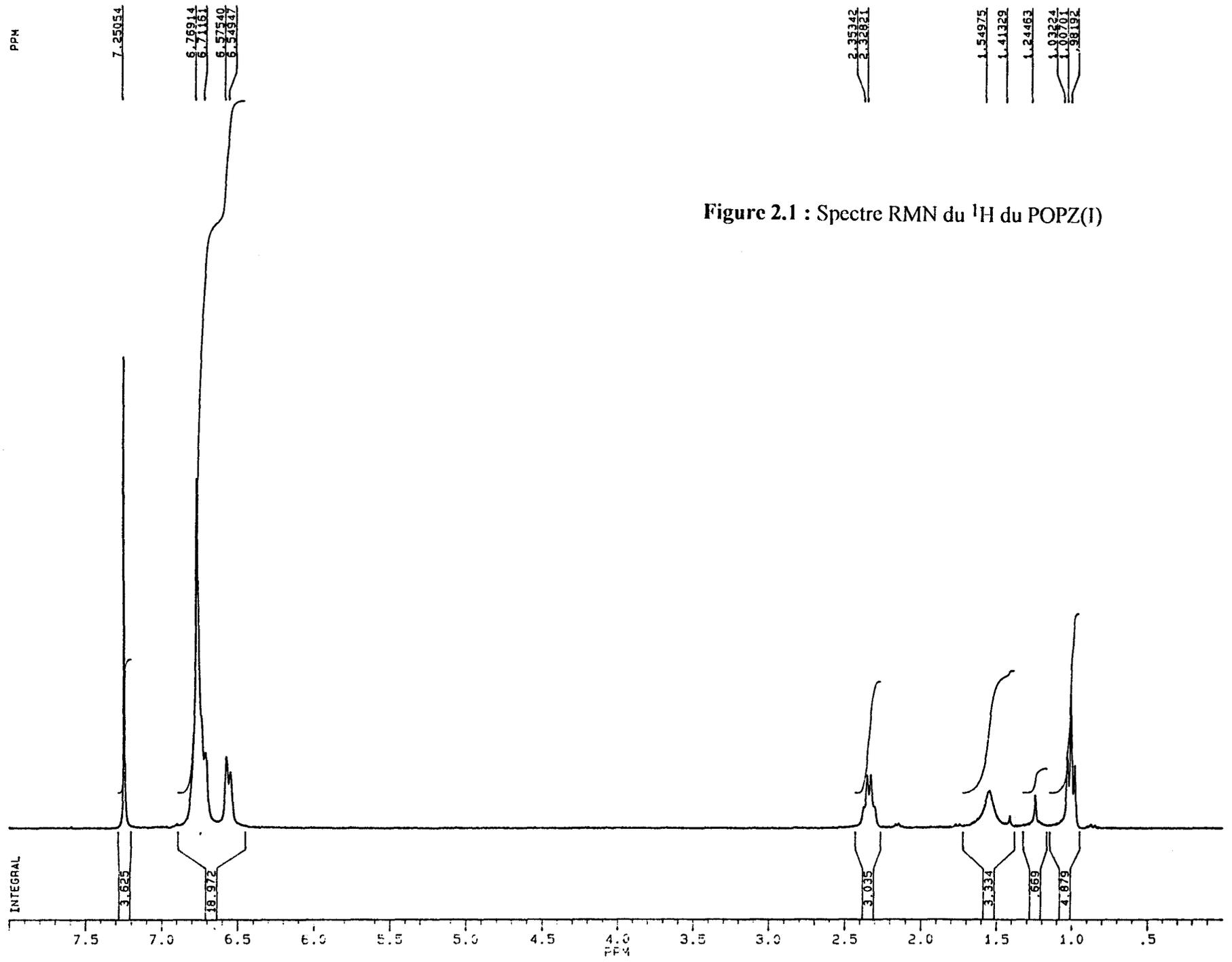
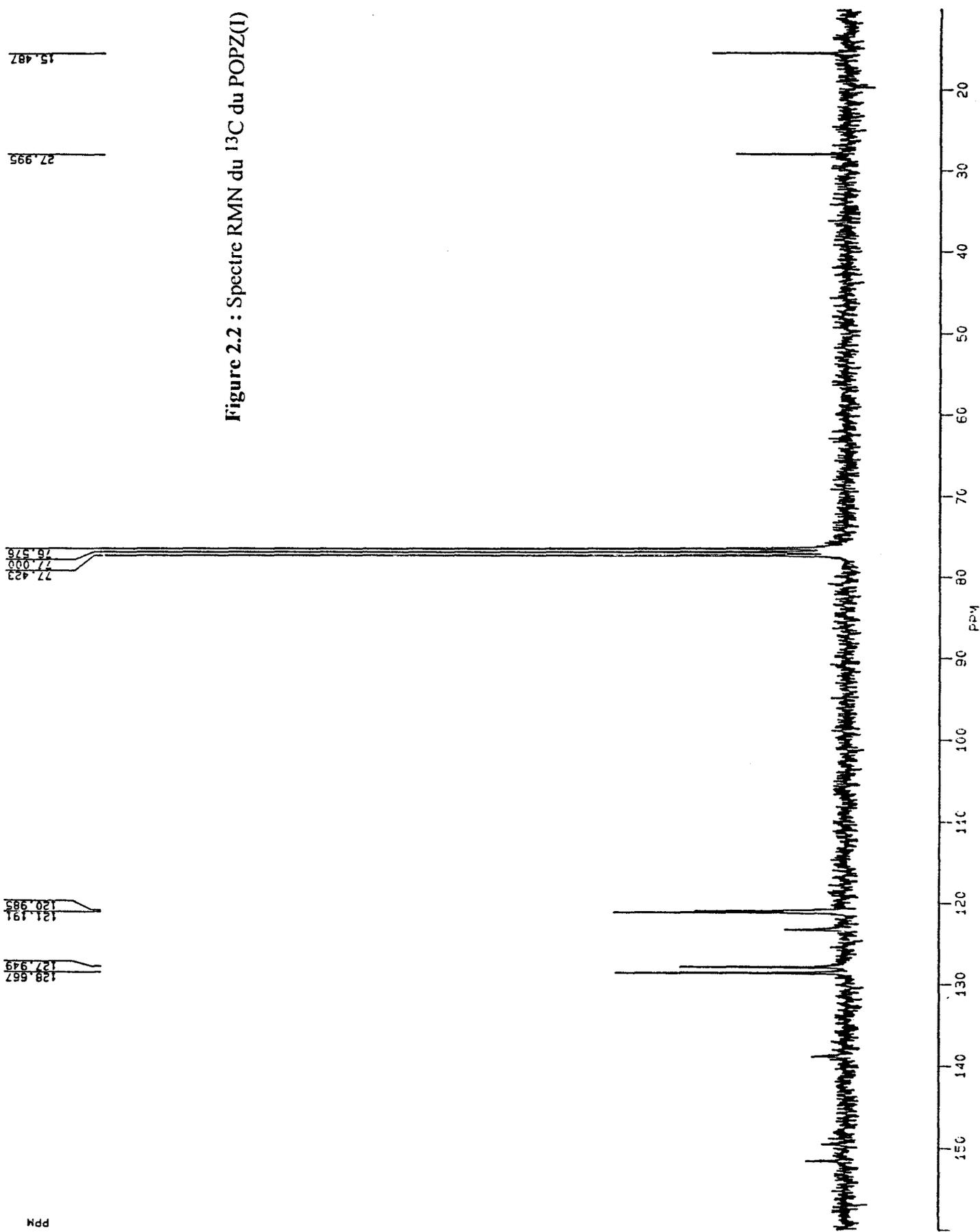
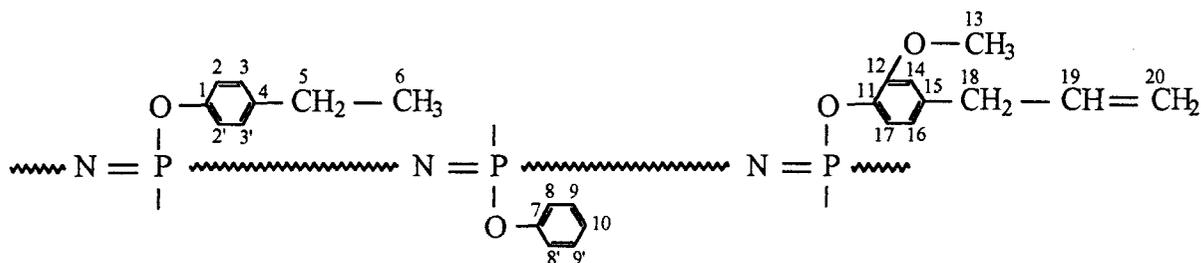


Figure 2.1 : Spectre RMN du <sup>1</sup>H du POPZ(I)

Figure 2.2 : Spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  du POPZ(I)



**Données RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P concernant le copolymère POPZ(III)**

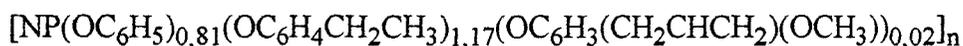


**POPZ(III)**

RMN <sup>1</sup> H (ppm)	RMN <sup>13</sup> C (ppm)	RMN <sup>31</sup> P (ppm)
CH <sub>3</sub> (6) : 1,00 (t)	C(7) : 151,8	- 19,2 (s)
CH <sub>2</sub> (5) : 2,35 (q)	C(1) : 150	
CH <sub>3</sub> (13) : 3,28	C(4) : 139	
CH <sub>2</sub> (20) : 4,92	C(9, 9') : 128,7	
CH (19) : 5,8	C(3, 3') : 127,9	
H aromatiques : 6,3 et 7,1	C(10) : 123,2	
	C(8, 8') : 121,2	
	C(2, 2') : 121	
	C(5) : 28	
	C(6) : 15,5	

**Tableau 2.2**

**Composition déterminée par RMN du <sup>1</sup>H**



\* Pour la caractérisation RMN, le POPZ(III) a été mis en solution dans CDCl<sub>3</sub>.

Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour le <sup>31</sup>P et au TMS pour le <sup>1</sup>H et le <sup>13</sup>C.

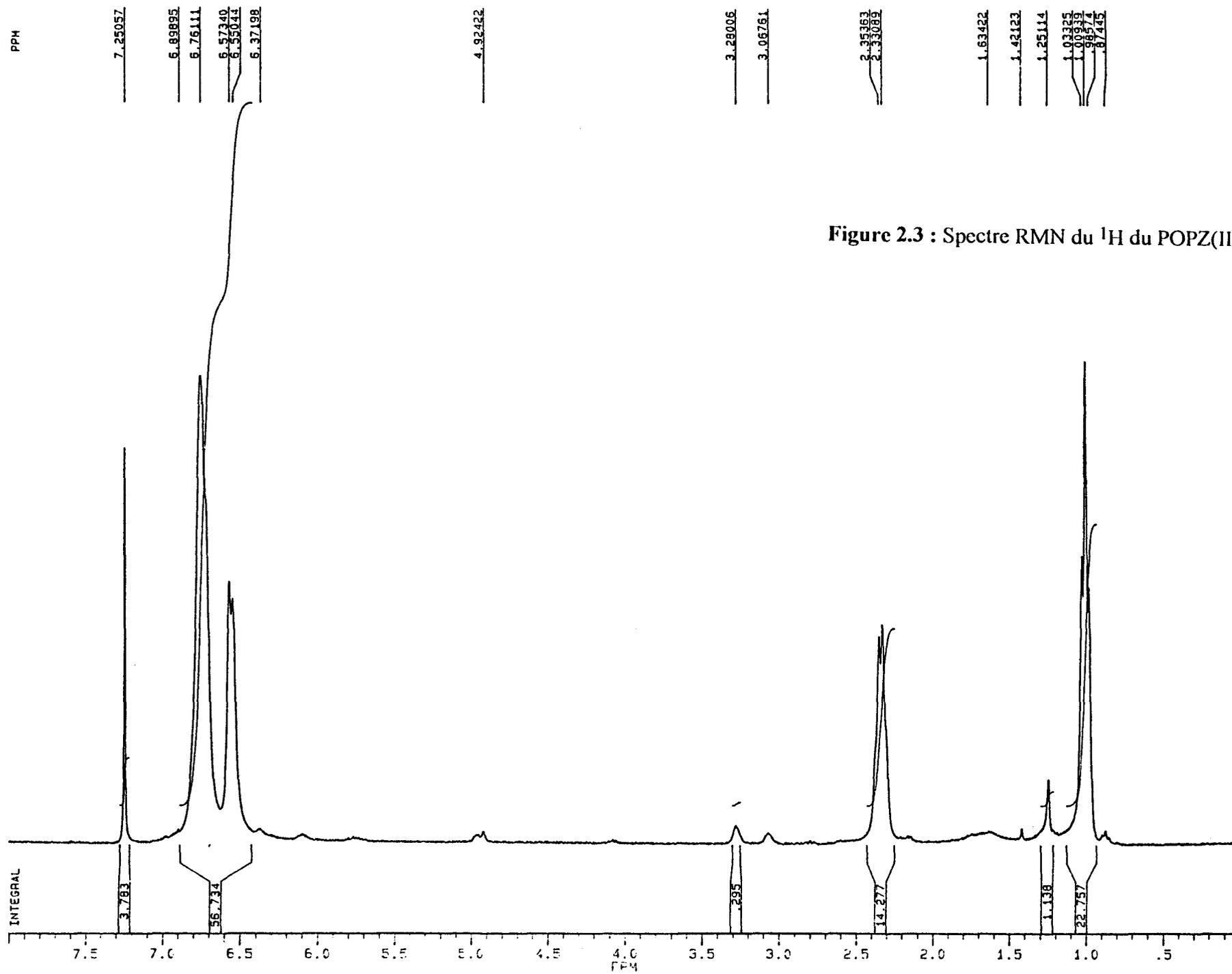
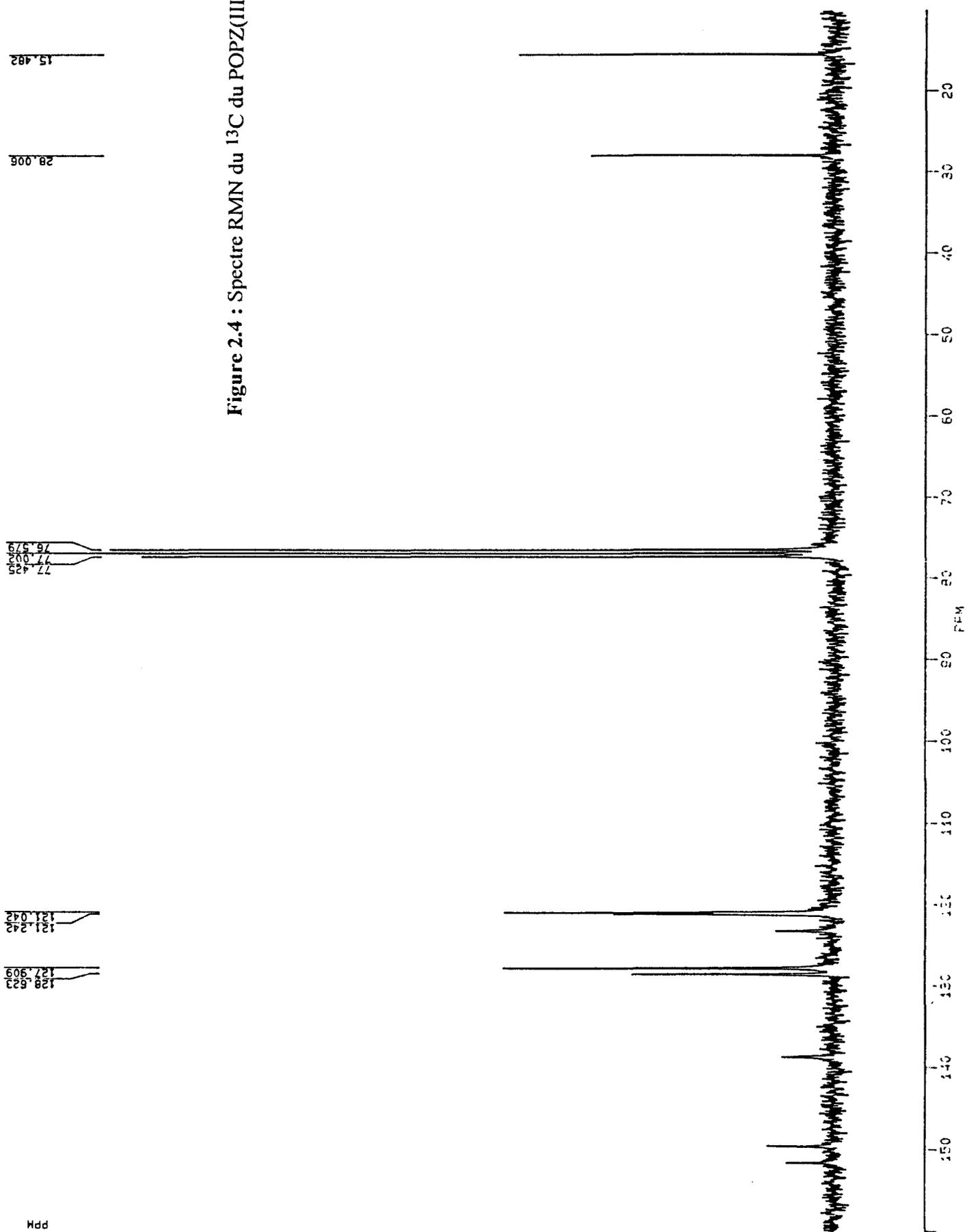
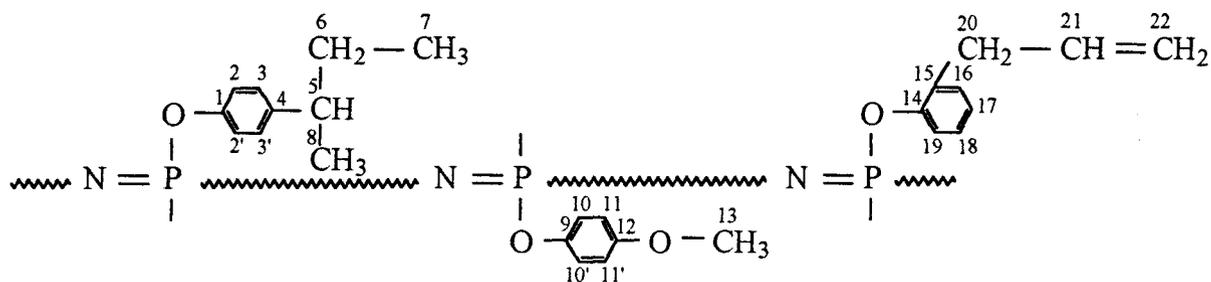
Figure 2.3 : Spectre RMN du <sup>1</sup>H du POPZ(III)

Figure 2.4 : Spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  du POPZ(III)



## Données RMN<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P concernant le copolymère POPZ(IV)



POPZ(IV)

RMN <sup>1</sup> H (ppm)	RMN <sup>13</sup> C (ppm)	RMN <sup>31</sup> P (ppm)
CH <sub>3</sub> (7) : 0,66	C(12) : 155,4	- 17,8 (s)
CH <sub>3</sub> (8) : 0,99	C(4) : 149,8	
CH <sub>2</sub> (6) : 1,34	C(9) : 144,8	
CH (5) : 2,29	C(1) : 141,5	
CH <sub>2</sub> (20) : 2,9	C(3, 3') : 127	
CH <sub>3</sub> (13) : 3,43	C(10, 10') : 122,1	
CH <sub>2</sub> (22) : 4,67	C(2, 2') : 121,1	
CH (21) : 5,49	C(11, 11') : 113,7	
H aromatiques : 6 à 7,4	C(13) : 55,1	
	C(5) : 41,1	
	C(6) : 31,1	
	C(8) : 21,6	
	C(7) : 12,15	

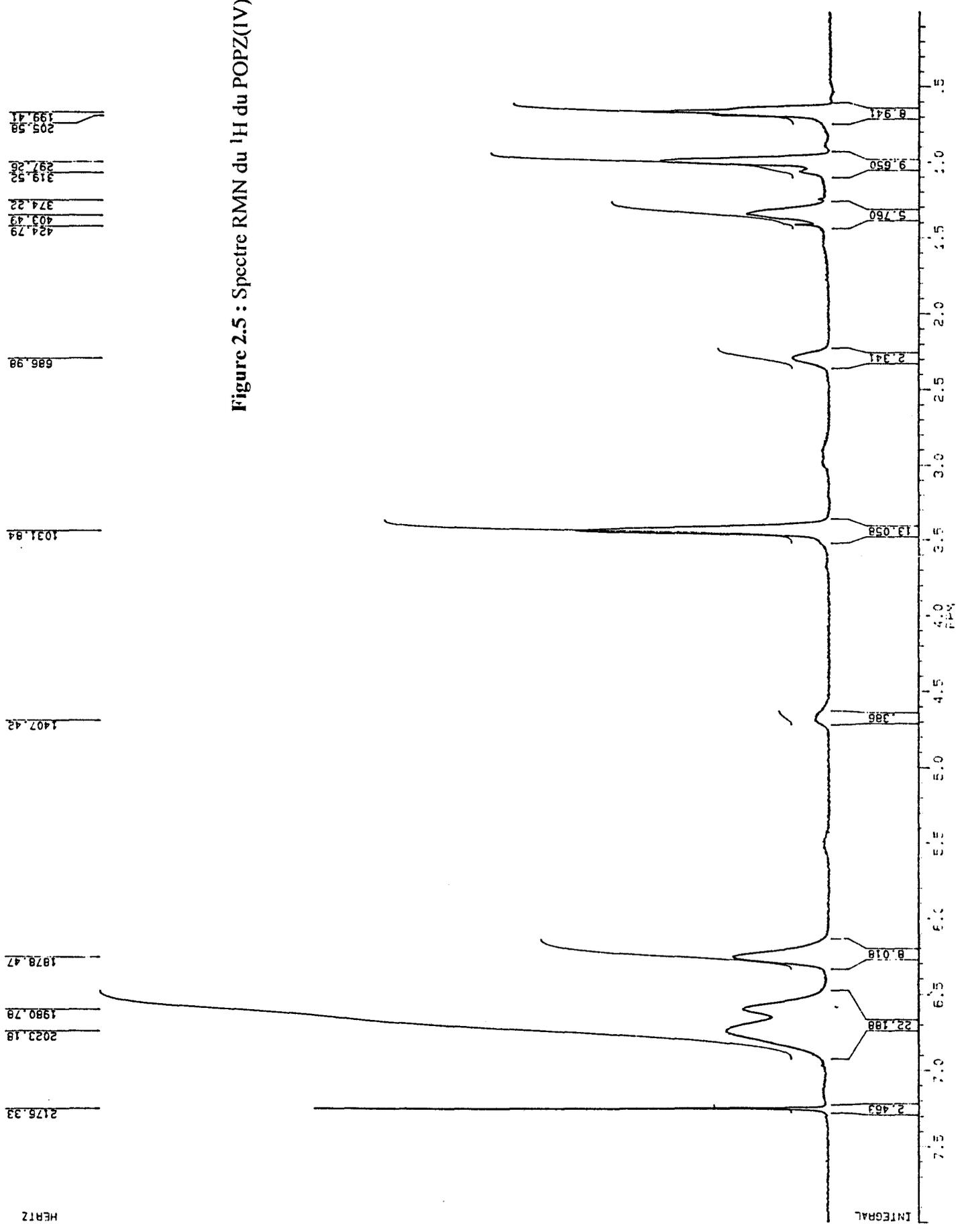
Tableau 2.3

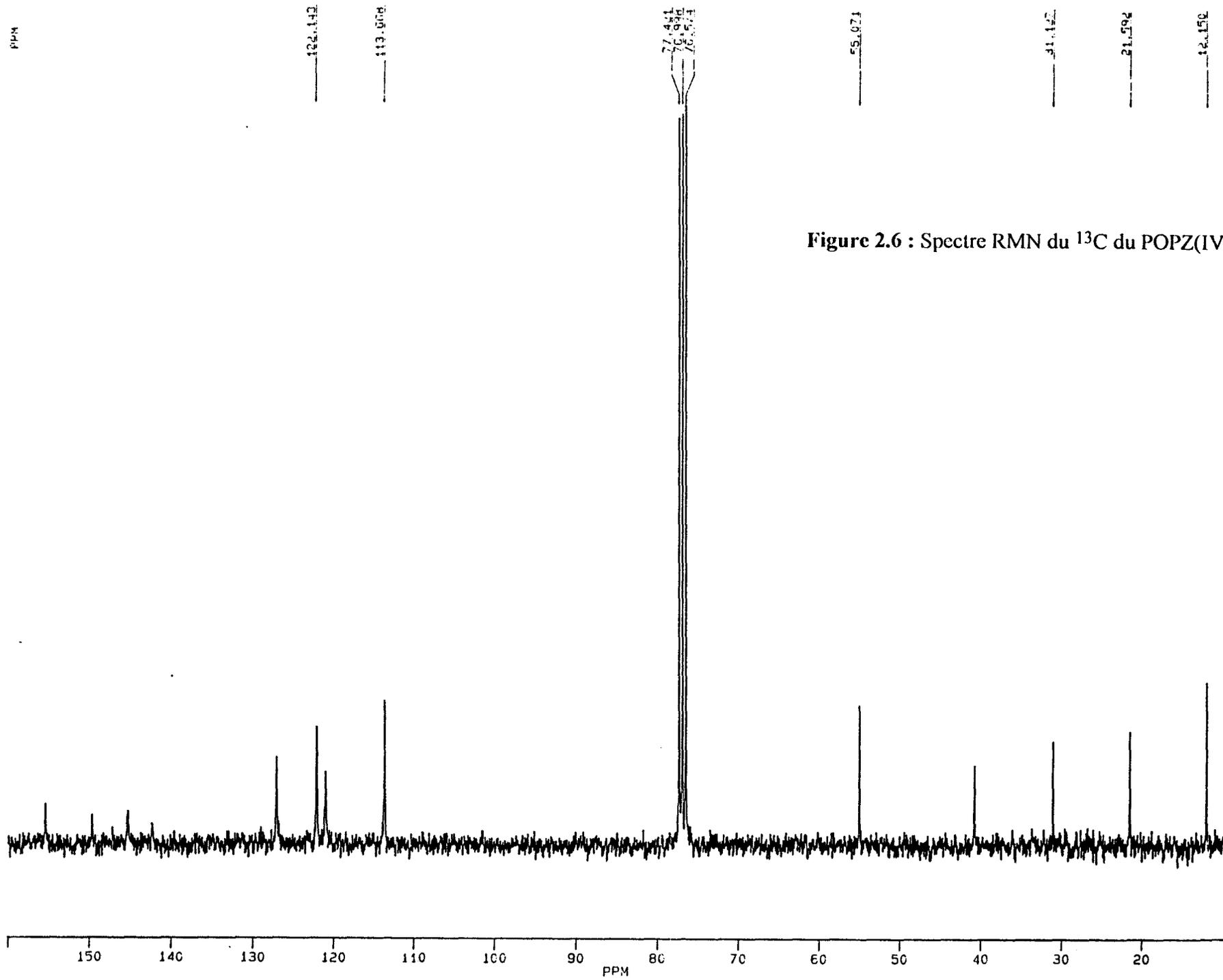
### Composition déterminée par RMN du <sup>1</sup>H



\* Pour la caractérisation RMN, le POPZ(IV) a été mis en solution dans CDCl<sub>3</sub>.  
Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour le <sup>31</sup>P et au TMS pour le <sup>1</sup>H et le <sup>13</sup>C.

Figure 2.5 : Spectre RMN du <sup>1</sup>H du POPZ(IV)





<b>POPZ(I)</b> Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	<b>POPZ(III)</b> Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	<b>POPZ(IV)</b> Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	<b>Attributions</b>
3042 f*	3050 f	3045 f	$\nu$ (C - H) aromatiques
2963 M 2892 f	2964 M 2883 f	2959 M 2850 f	$\nu_{as}$ et $\nu_s$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1592 M 1490 F	1605 f 1505 F	1593 M 1507 F	$\nu$ (C - C) aromatiques
1460 f	1454 f	1455 f	$\delta_s$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta_{as}$ (CH <sub>3</sub> )
1204 TF (br)	1209 TF (br)	1198 TF (br)	$\nu_{as}$ (P = N)
-	-	1101 f	$\nu_{as}$ (C - OCH <sub>3</sub> )
1025 f	1025 f	1038 M	$\delta$ (C - H) aromatiques
943 TF (br)	945 TF (br)	948 TF (br)	$\nu_P$ - O - (C), $\nu_P$ - N
836 M	836 F	832 F	$\delta$ (C - H)
767 M	768 tf	769 M	$\delta$ CH (phényl)
689 M	687 tf	689 M	$\delta$ C - C (phényl)
542 F (br)	541 F (br)	543 F (br)	$\delta$ (PNP), $\delta$ (NPN)

**Tableau 2.4 :** Attributions des bandes d'absorption infrarouge des POPZ(I), (III) et (IV)

\* Intensités des bandes d'absorption : TF = très forte ; F = forte ; M = moyenne ; f = faible ; tf = très faible

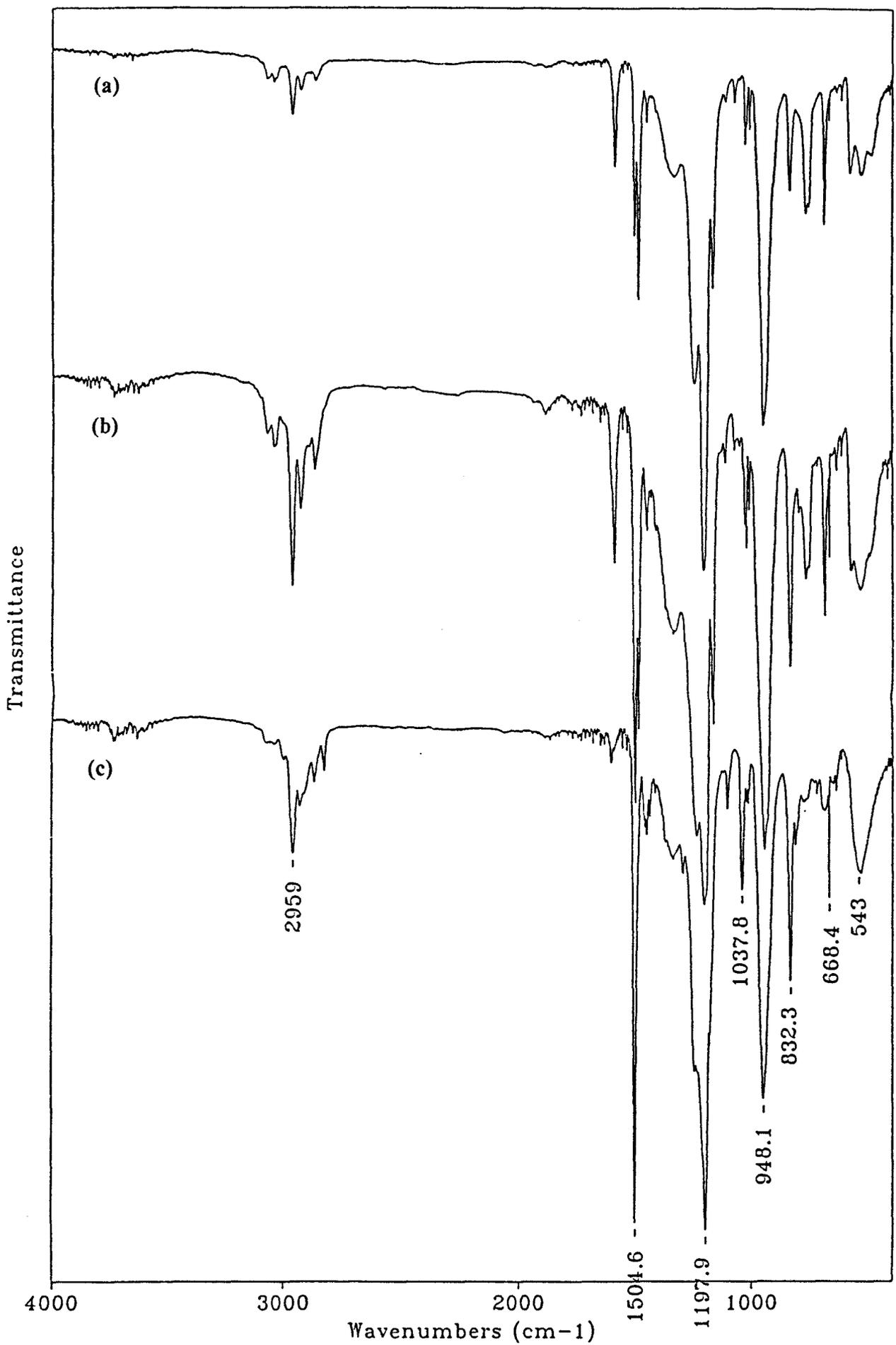


Figure 2.7 : Spectres IR des POPZ

(a) : POPZ(I), (b) : POPZ(III), (c) : POPZ(IV)

	POPZ(I)	POPZ(III)	POPZ(IV)
Masse absolue	347000	1240000	1327000
Poids spécifique réel (kg/m <sup>3</sup> )	1140	1210	1100
Taux de gel	< 1 %	< 1 %	< 1 %
Viscosité intrinsèque (ml/g)	49,0	99	102
G.P.C.			
• Mw	173500	665000	663500
• Mn	27700	48000	78300
• Polydispersité (Mw/Mn)	7	14	9
Taux de petites masses	15 %	6 %	10 %
Taux d'insaturation	0 %	0,41 %	1,53 %
Indice Limite d'Oxygène	27,8	27,6	27
Indice Mooney à 100°C ML(1+8)	25	8,8	48
Température de transition vitreuse (°C)	-16,2	-21,6	-3,1

**Tableau 2.5 : Caractéristiques des POPZ**



Les radicaux ainsi formés réagissent dans une deuxième étape avec le groupement -CH<sub>2</sub> porté par le substituant para-éthylphénoxy créant ainsi un site radicalaire sur le polymère.

La troisième étape est la réaction de l'anhydride maléique avec le macroradical formé qui conduit à la formation de radicaux anhydride succinique sur le polymère.

La terminaison peut enfin se faire par capture d'un hydrogène radicalaire pouvant provenir du solvant, du polymère ou d'une impureté présente.

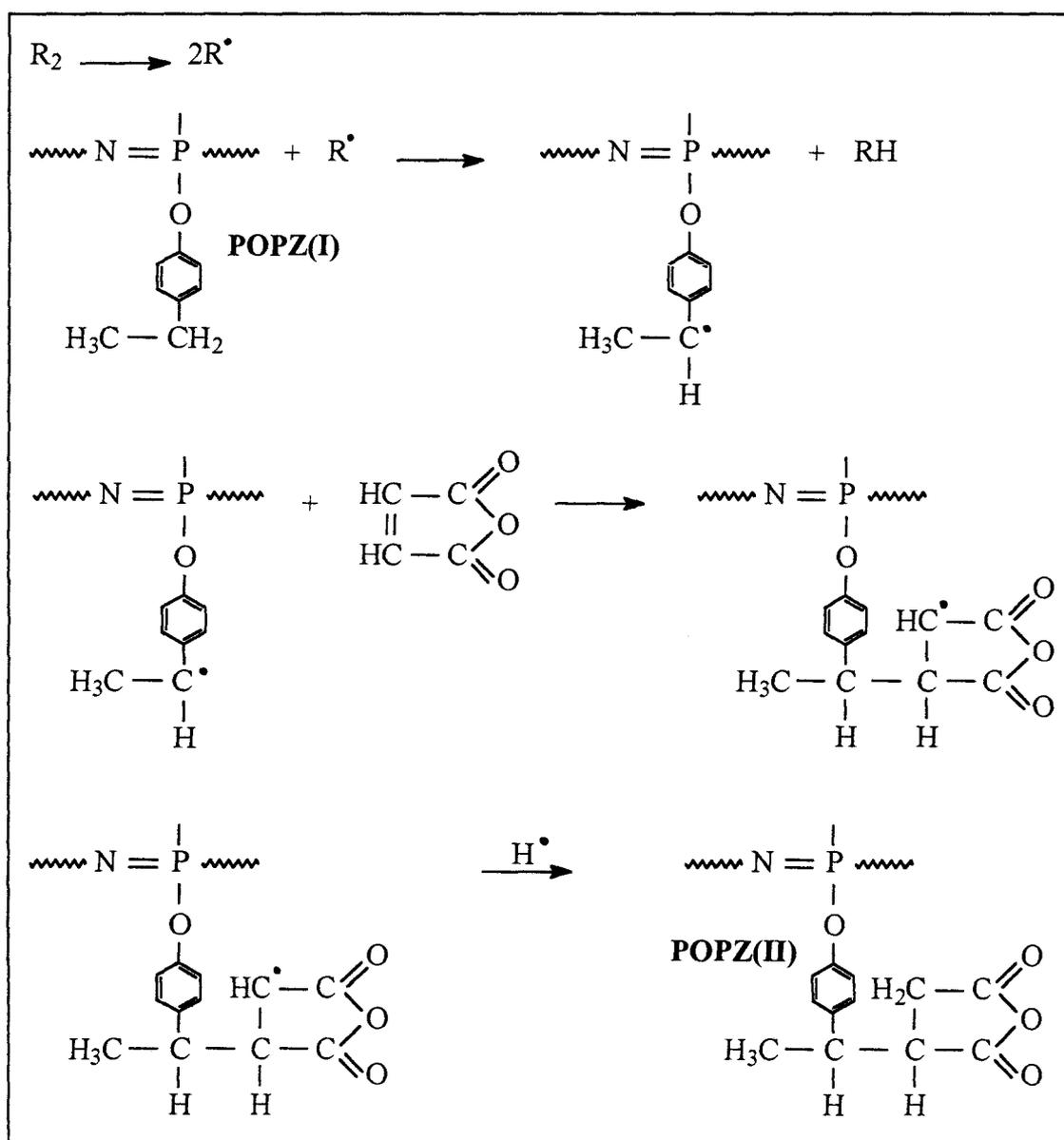


Figure 2.8 : Fonctionnalisation du POPZ(I)

### 2.2.2 Mode Opérateur

La réaction a été réalisée selon le protocole mis au point par Gleria dans le cas du poly[bis(4-sec-butylphénoxy)phosphazène]<sup>(56)</sup>.

5 grammes de POPZ(I) dissous dans 100 ml de xylène sont introduits dans un ballon protégé de l'humidité par une colonne de  $P_2O_5$  et surmonté d'un système réfrigérant (figure 2.9).

A cette solution sont ajoutés 3 grammes d'anhydride maléique et 0,5 gramme de peroxyde de dibenzoyle. Le mélange est porté à  $125^\circ C$  pendant 25 minutes.

Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol à  $-5^\circ C$ , température nécessaire pour éviter l'estérification des fonctions anhydrides greffées par  $CH_3OH$  (ce phénomène est mis en évidence dans le paragraphe 2.2.4), puis séché sous vide.

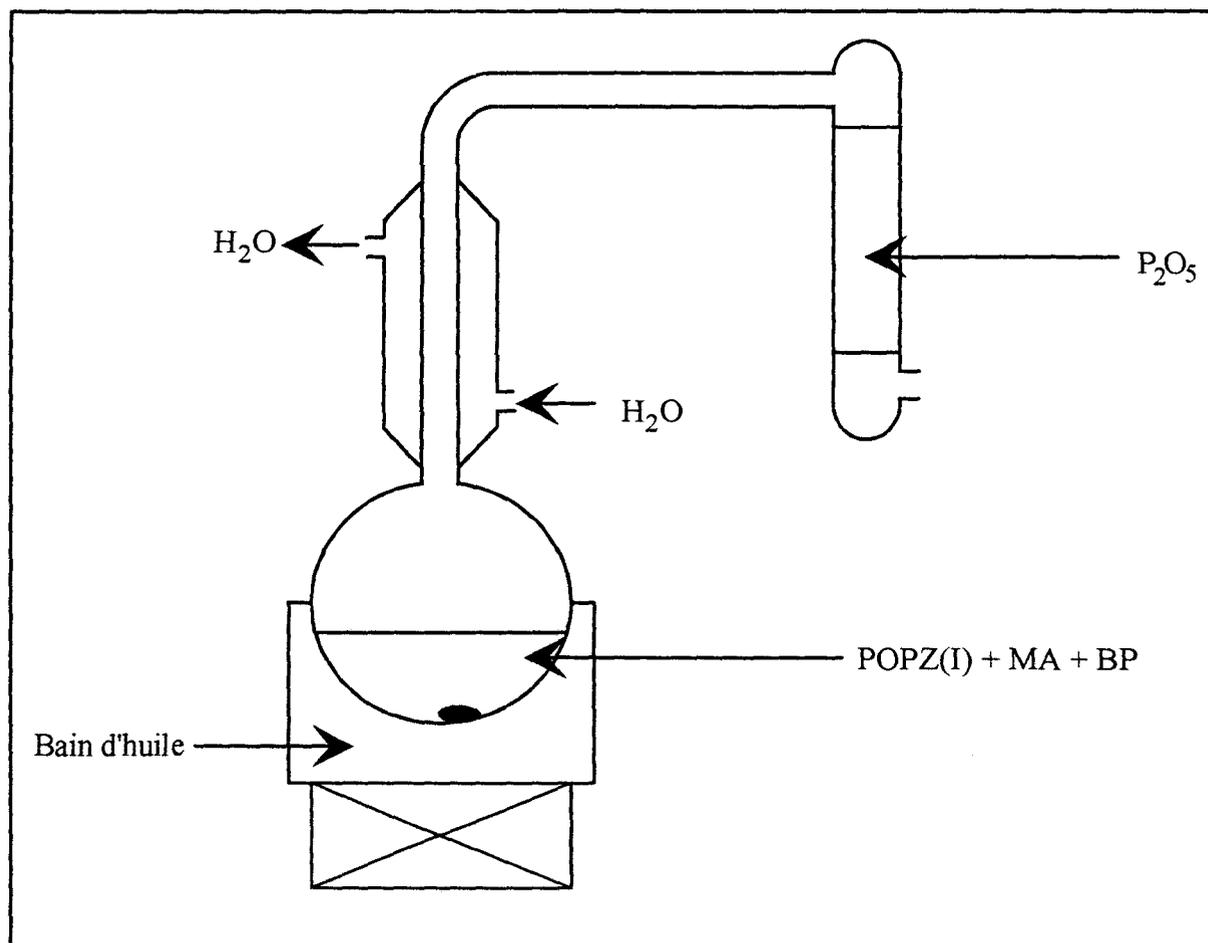


Figure 2.9

### **2.2.3 Caractérisation du polyphosphazène fonctionnalisé**

La présence d'entités anhydride succinique sur le POPZ est mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Elle se caractérise par l'apparition de deux bandes d'absorption à 1785 et 1861  $\text{cm}^{-1}$  (figure 2.10) qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C = O du groupement anhydride.

La RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  ne nous permet pas de mettre en évidence l'anhydride succinique dont la concentration doit être, selon les travaux de Gleria, de l'ordre de 3% pour un groupement p-sec. butyl phénoxy<sup>(56)</sup>.

### **2.2.4 Evolution de la fonction anhydride**

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2, la fonction anhydride peut être dégradée ; on observe alors en IR l'apparition de deux nouvelles bandes à 1735 et 1710  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C = O dans les groupements ester (-COOCH<sub>3</sub>) et carboxylique (-COOH).

Le spectre IR (a) de la figure 2.11 correspond au POPZ(II) reprecipité dans le méthanol à 0°C sans séjour dans le solvant de précipitation.

Le spectre (b) est celui du même produit mais reprecipité une nouvelle fois dans le méthanol à température ambiante et avec un temps de séjour de 20 minutes dans le solvant.

On constate que les bandes correspondant à l'estérification deviennent de plus en plus importantes alors que celles attribuables à la fonction anhydride diminuent d'intensité.

Ce phénomène s'accroît avec le nombre de reprecipitations (spectre (c)).

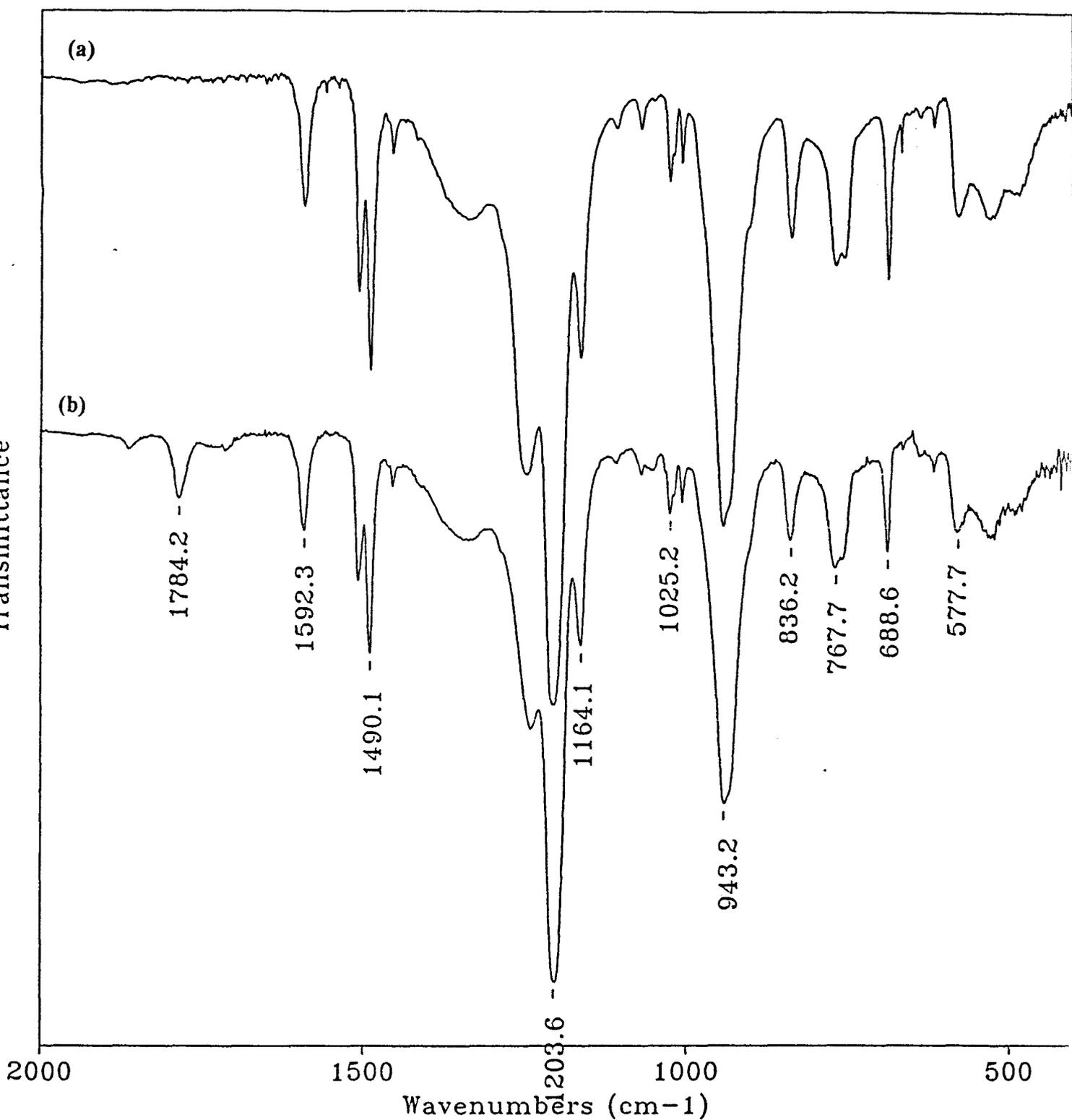


Figure 2.10 : Spectres IR (a) POPZ(I)

(b) POPZ(II)

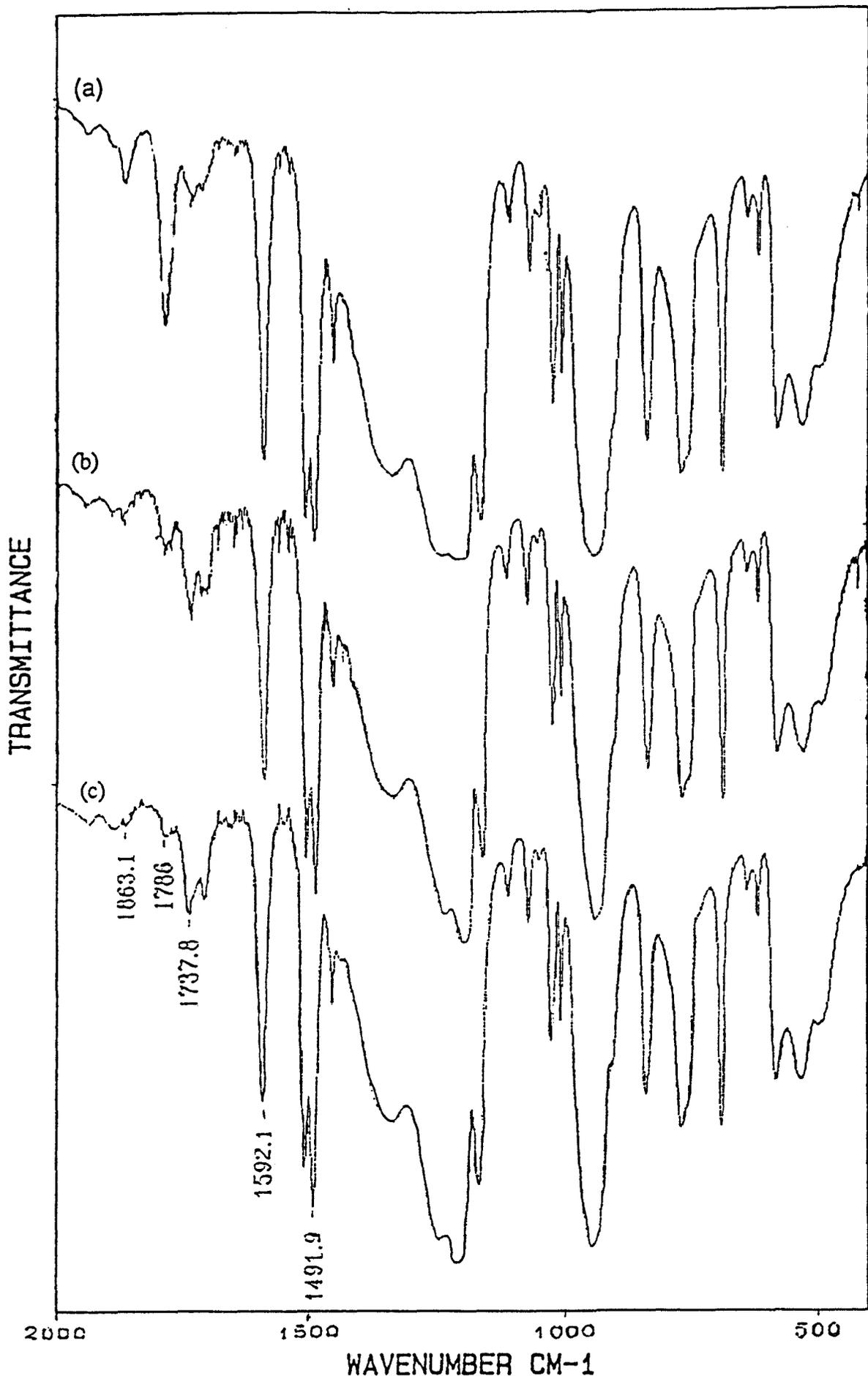


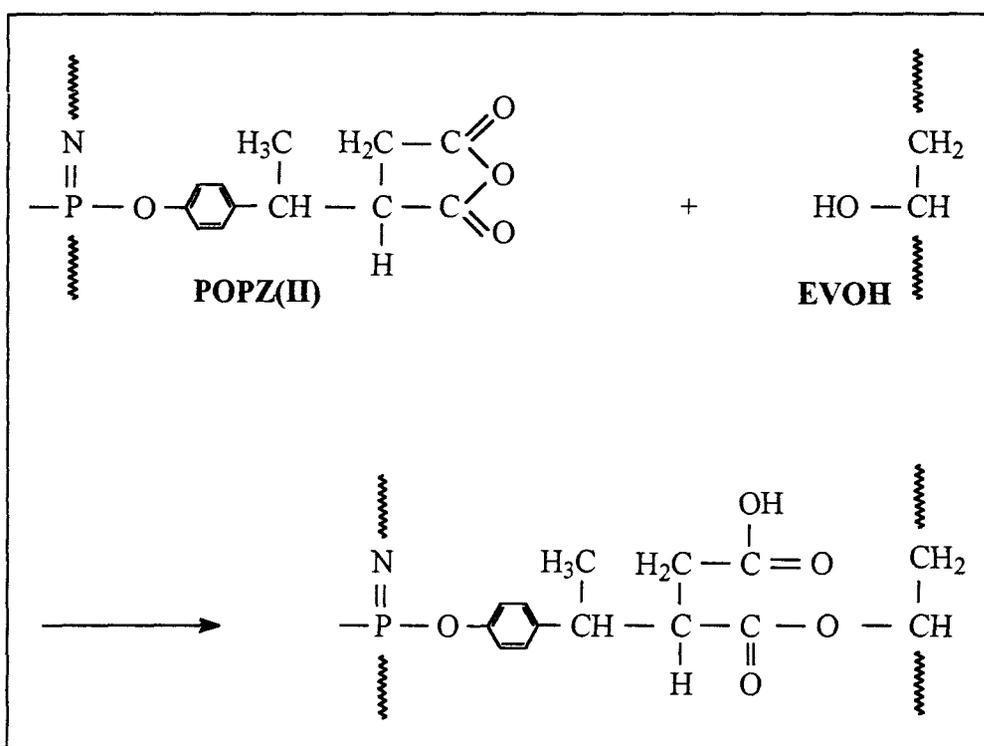
Figure 2.11 : Spectres IR (a) POPZ(II) précipité une fois dans le méthanol à 0°C  
 (b) POPZ(II) précipité deux fois dans le méthanol à 20°C pendant 20 minutes  
 (c) POPZ(II) précipité trois fois dans le méthanol

## 2.3 GREFFAGE DU POPZ(II) SUR UN COPOLYMERE ETHYLENE ALCOOL VINYLIQUE (EVOH)

Le POPZ(II) étant ainsi fonctionnalisé, il était intéressant de juger de la réactivité de ses fonctions anhydride succinique vis-à-vis des fonctions hydroxyles présentes à la surface d'un film de copolymère éthylène - alcool vinylique.

### 2.3.1 Principe

La réaction envisagée (celle d'un anhydride sur un alcool) est la suivante :



Elle se traduit par la coupure du groupement anhydride, avec formation d'une fonction ester, qui assure le greffage, et d'une fonction acide.

### **2.3.2 Mode Opérateur**

Avant toute réaction, les films d'EVOH, tous de même surface (500 mm<sup>2</sup>), sont lavés à l'hexane et au méthanol puis séchés.

Six solutions de concentrations différentes (5, 10, 20, 30, 60 et 100 grammes/litre) en POPZ(II) et une solution en POPZ(I) (60 g/l) sont ensuite préparées dans le xylène.

Les films sont alors introduits dans les solutions de POPZ(I) et (II) (à chaque concentration, correspondent deux échantillons identiques afin de vérifier la répétabilité de la méthode) et y sont laissés deux heures (figure 2.12).

Après imprégnation ils sont ensuite traités thermiquement en étuve à 100°C pendant 12 heures (une étude en fonction du temps de traitement thermique sera présentée dans le paragraphe 2.3.4)

Les échantillons sont enfin lavés trois fois dans le xylène (afin d'enlever le polymère non greffé) durant 12 heures et séchés en étuve à 80°C.

Les mêmes essais ont été réalisés mais en supprimant l'étape du traitement thermique.

### **2.3.3 Caractérisation du greffage**

#### **2.3.3.1 Pesée des films**

Les films ont été pesés au cours des différentes étapes. Mais étant donnée la dimension des films, la différence de masse relevée entre le film initial et le film après traitement thermique et rinçage n'est pas significative quelle que soit la concentration en polyphosphazène.

#### **2.3.3.2 Spectroscopie infrarouge**

Les films traités ont été étudiés en spectrométrie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR). Nous avons pour cela utilisé un cristal de ZnSe, le domaine spectral analysé étant compris entre 4000 et 600 cm<sup>-1</sup>.

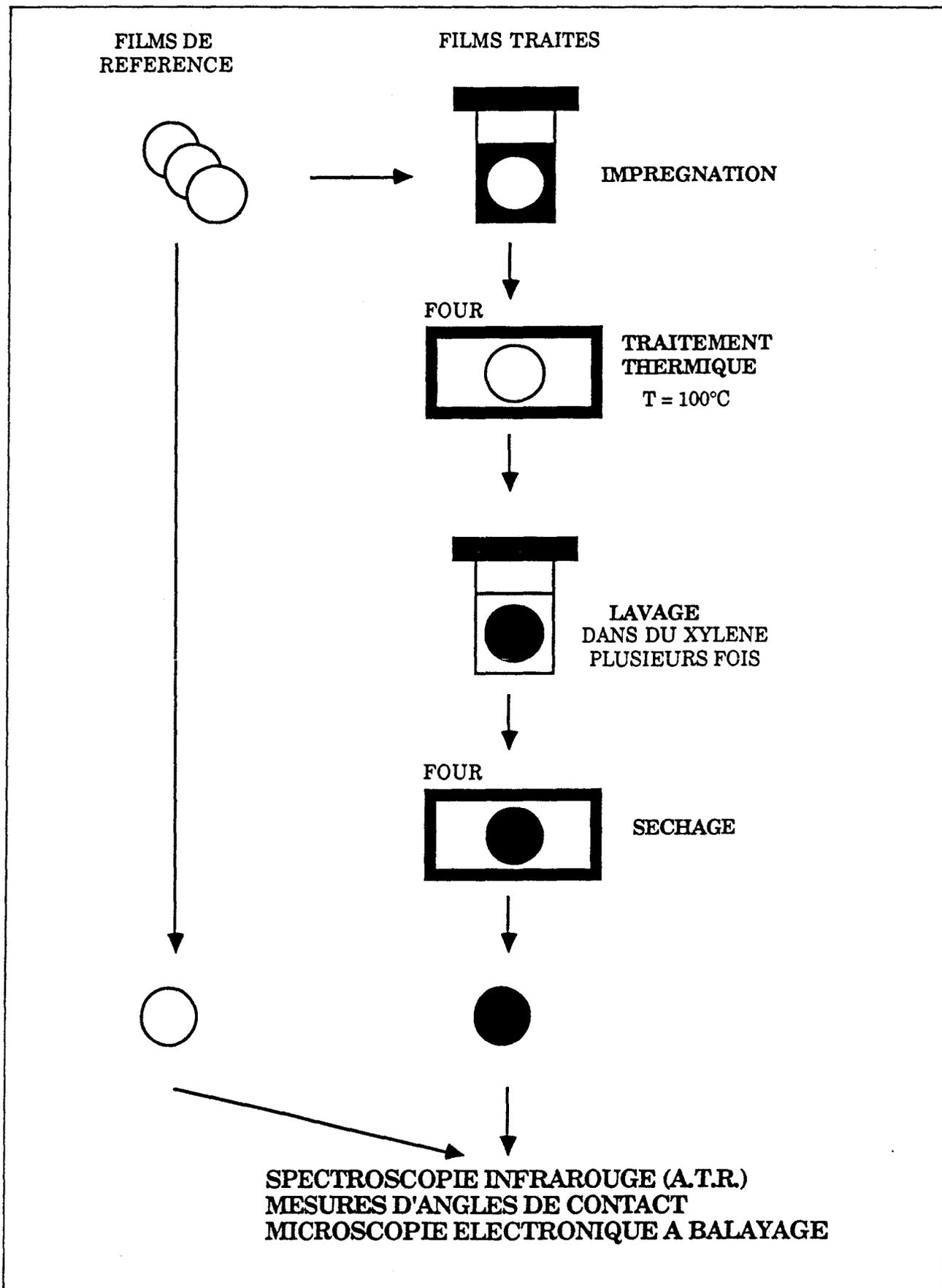


Figure 2.12 : Protocole Opérateur

#### - Réaction avec le polyphosphazène non fonctionnalisé POPZ(I)

On ne relève aucune différence entre le spectre de l'EVOH de référence et celui de l'EVOH traité en POPZ(I).

Cela montre qu'en l'absence de groupements anhydride succinique aucun dépôt de POPZ ne subsiste sur le film après lavage au xylène, ce qui prouve l'efficacité de ce dernier, l'absence de réaction de réticulation du polyphosphazène et l'adsorption extrêmement faible du POPZ en surface de l'EVOH.

#### - Réaction avec le polyphosphazène fonctionnalisé POPZ(II)

##### *Essais sans traitement thermique*

Aucune différence n'est notée entre les films de référence et les films traités. La réaction entre les groupements anhydride succinique et les fonctions hydroxyle de l'EVOH est donc inexistante à la température ambiante pour les durées d'imprégnation utilisées.

##### *Essais avec traitement thermique*

Les spectres IR (ATR) des différents échantillons traités par le POPZ(II) se caractérisent par la présence, en plus des bandes caractéristiques de l'EVOH, de celles correspondant au polyphosphazène (figure 2.13).

C'est ainsi que, pour une concentration de 100 g/l, on note la disparition de la bande caractéristique des vibrations  $\nu_{OH}$  à  $3300\text{ cm}^{-1}$ , le spectre devenant superposable à celui du POPZ(I). Ceci s'explique par un recouvrement total de l'EVOH par le polyphosphazène, ce qui est confirmé par l'examen des clichés obtenus en microscopie électronique à balayage.

L'évolution de la réaction de greffage peut être suivie en étudiant les variations d'intensité des bandes d'absorption à  $835$  et  $1592\text{ cm}^{-1}$  respectivement attribuables aux vibrations des liaisons  $\delta(C-H)$  aromatiques présentes dans le POPZ et  $\nu(C-C)$  dans l'EVOH et aux liaisons  $\nu(C-C)$  aromatiques présentes dans le polyphosphazène.

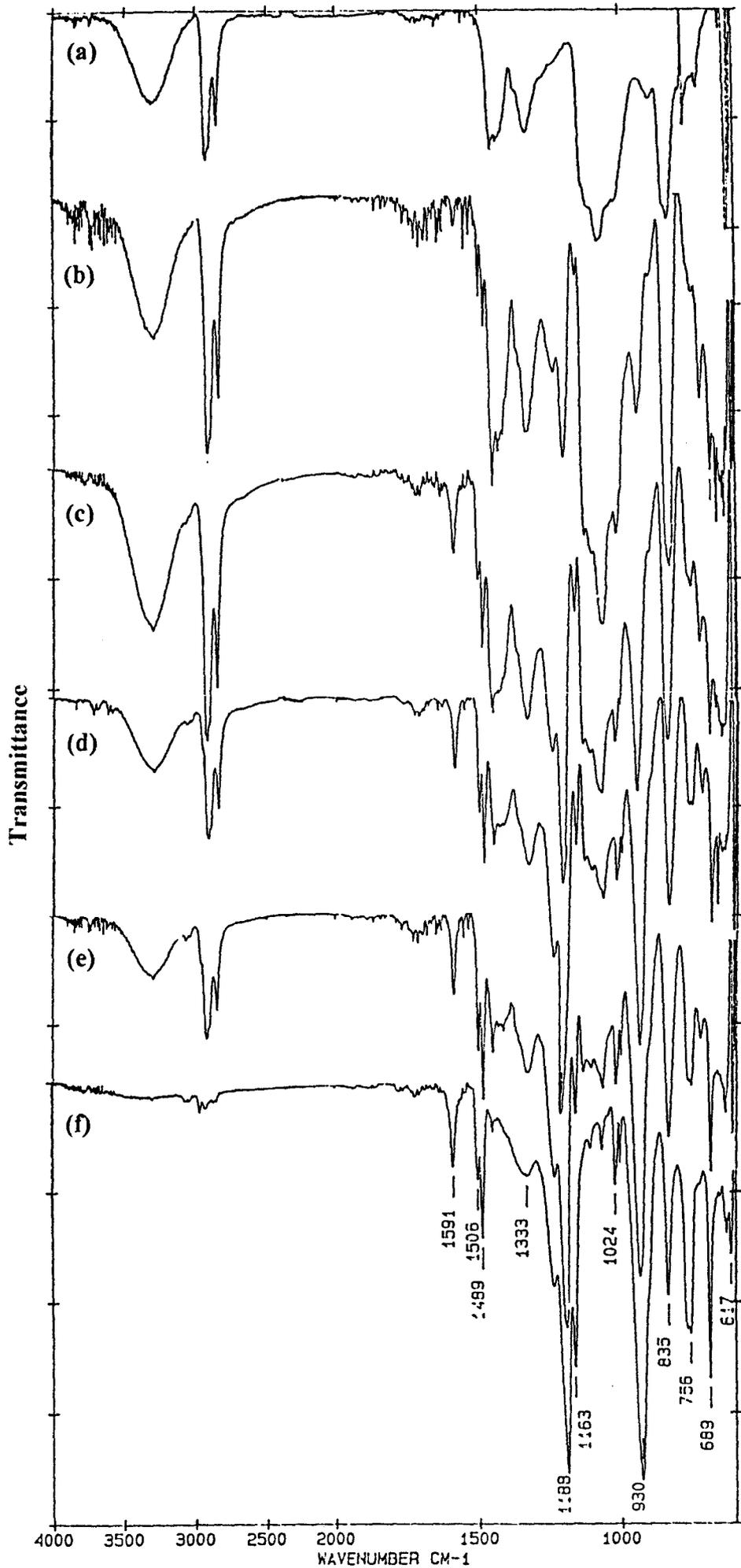


Figure 2.13 : Spectres IR (ATR)

- (a) EVOH Référence
- (b) EVOH greffé POPZ(II) (5 g/l)
- (c) EVOH greffé POPZ(II) (10 g/l)
- (d) EVOH greffé POPZ(II) (30 g/l)
- (e) EVOH greffé POPZ(II) (60 g/l)
- (f) EVOH greffé POPZ(II) (100 g/l)

La figure 2.14 représente les variations du rapport des intensités de ces deux bandes en fonction de la concentration en POPZ(II).

On constate que ce rapport tend vers une valeur constante, atteinte pour une concentration de 60 g/l.

Au delà de cette concentration on peut donc admettre que l'épaisseur du dépôt de POPZ est supérieure à la profondeur analysée en infrarouge aux longueurs d'onde considérées.

### 2.3.3.3 Mesures des angles de contact

Sur ces mêmes films, nous avons réalisé des mesures d'angles de contact.

Le principe est le suivant : on dépose sur le film d'EVOH, traité ou non, une goutte d'eau (le volume de la goutte étant contrôlée grâce à une microseringue), et on mesure directement l'angle  $\theta$  décrit sur la figure 2.15. L'hydrophobicité de la surface étudiée sera d'autant plus importante que  $\theta$  sera grand.

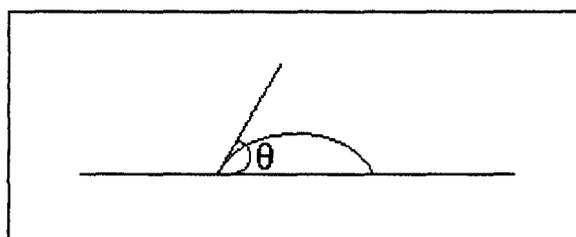


Figure 2.15

Le tableau 2.6 regroupe les valeurs obtenues à partir de films traités par les mêmes solutions que précédemment.

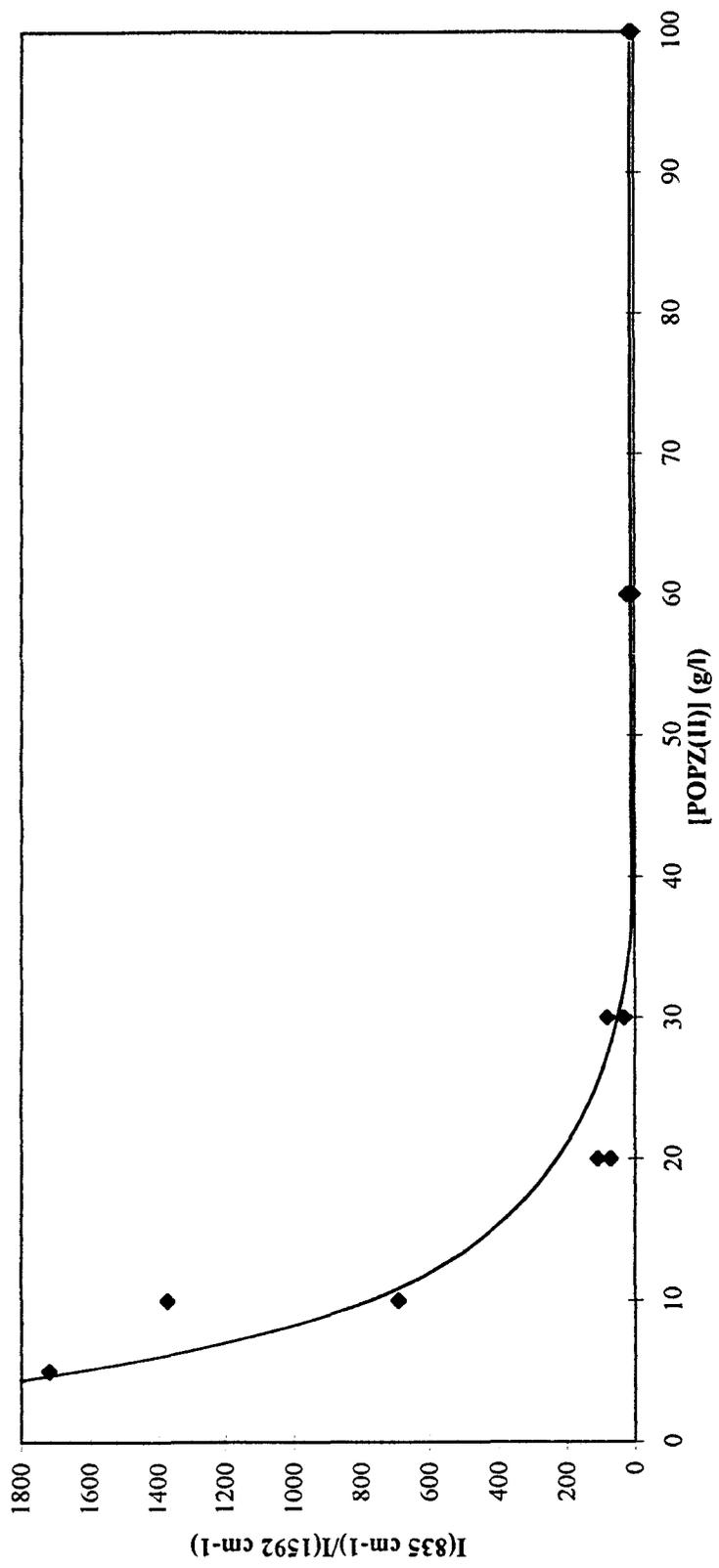


Figure 2.14 : Réaction du POPZ(II) sur l'EVOH

Concentration en POPZ(II) (g/l)	Angle de contact $\theta$
0	77°
5	104°
10	104°
20	100°
30	103°
60	100°
100	97°

**Tableau 2.6**

On constate une brusque augmentation de la valeur de l'angle lorsque l'on passe de l'EVOH initial (77°) au film imprégné avec la solution de plus faible concentration (104°). La valeur reste ensuite sensiblement constante quelle que soit la concentration.

Le greffage de polyphosphazènes de type POPZ(II) en surface de films d'EVOH rend donc ces derniers hydrophobes.

#### **2.3.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Des clichés en MEB ont été réalisés pour le film d'EVOH initial et trois films traités en POPZ(II) à des concentrations de 20, 60 et 100 g/l. Ils sont représentés figure 2.16.

On remarque un changement de la texture superficielle des films qui, étant donné le mode de traitement utilisé, semble pouvoir être attribué à la réaction chimique entre le POPZ(II) et l'EVOH plutôt qu'à un simple dépôt à la surface du film.

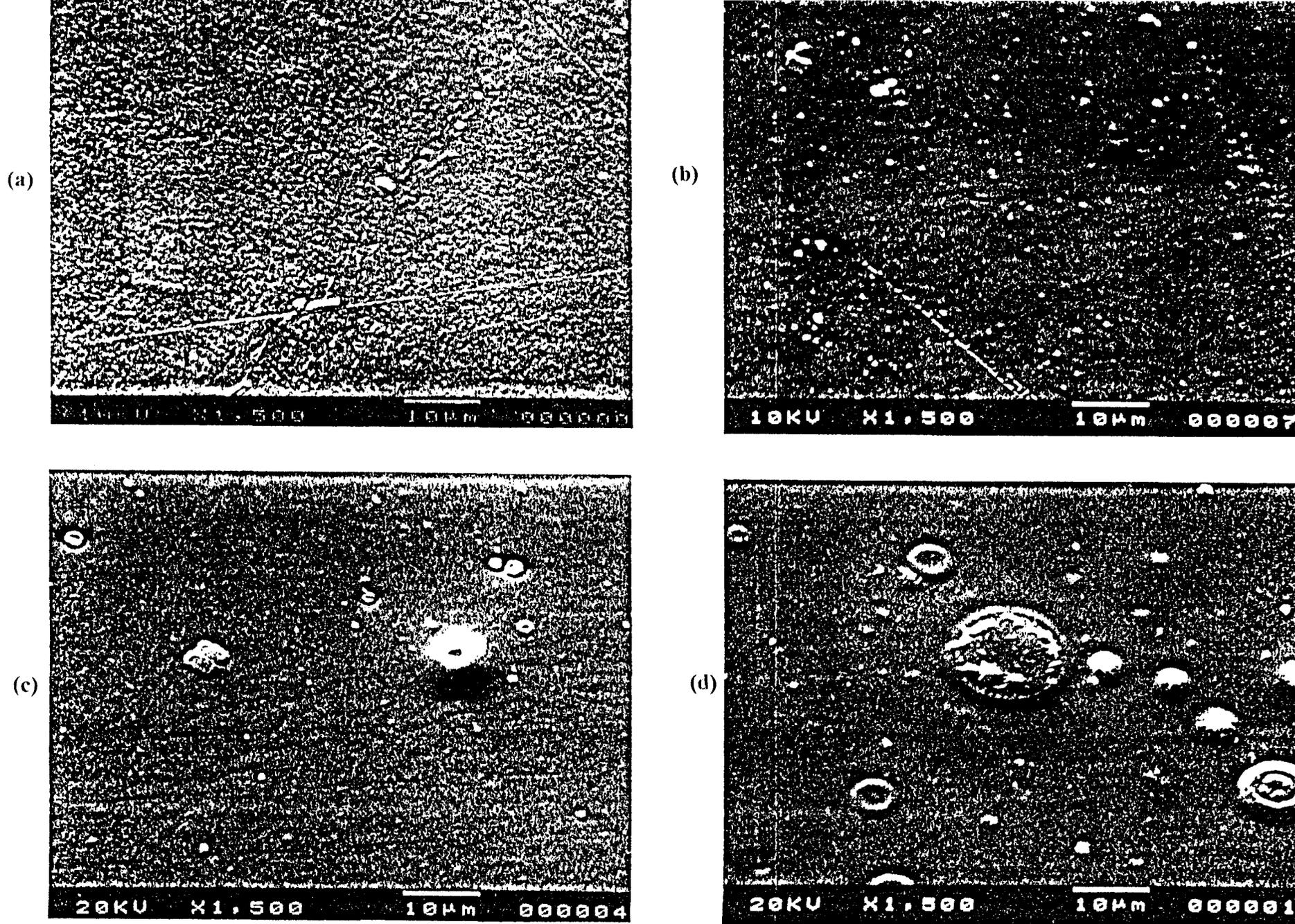


Figure 2.16 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage  
 (a) EVOH Référence ; (b) EVOH greffé POPZ(II) (20 g/l)  
 (c) EVOH greffé POPZ(II) (60 g/l) ; (d) EVOH greffé POPZ(II) (100 g/l)

### **2.3.4 Influence de la durée du traitement**

Une étude en fonction du temps de traitement thermique (allant de 30 minutes à 24 heures) a été réalisée afin d'optimiser le protocole opératoire, aucun autre paramètre n'étant modifié.

Les essais ne concernent qu'une seule concentration en POPZ(II) (30 g/l).

La figure 2.17 représente les rapports d'intensité obtenus d'après les spectres IR (ATR) en fonction du temps de traitement thermique.

On peut en conclure qu'un traitement thermique de 40 minutes est suffisant puisqu'au delà de ce temps le rapport d'intensité tend vers une constante.

On peut d'ailleurs noter que cette réaction de greffage peut se faire dès la température ambiante en utilisant de longues durées d'imprégnation et un catalyseur, la diméthyl amino pyridine. Nous avons en effet montré que la gélification selon (2.4) d'un mélange POPZ(II)/poly-di(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène hydroxylé, MEEP(OH)<sup>(75)</sup>, survenait dès l'ambiante. Après 24 heures, on note en effet une augmentation de la viscosité et au bout d'une semaine on obtient une gomme insoluble.

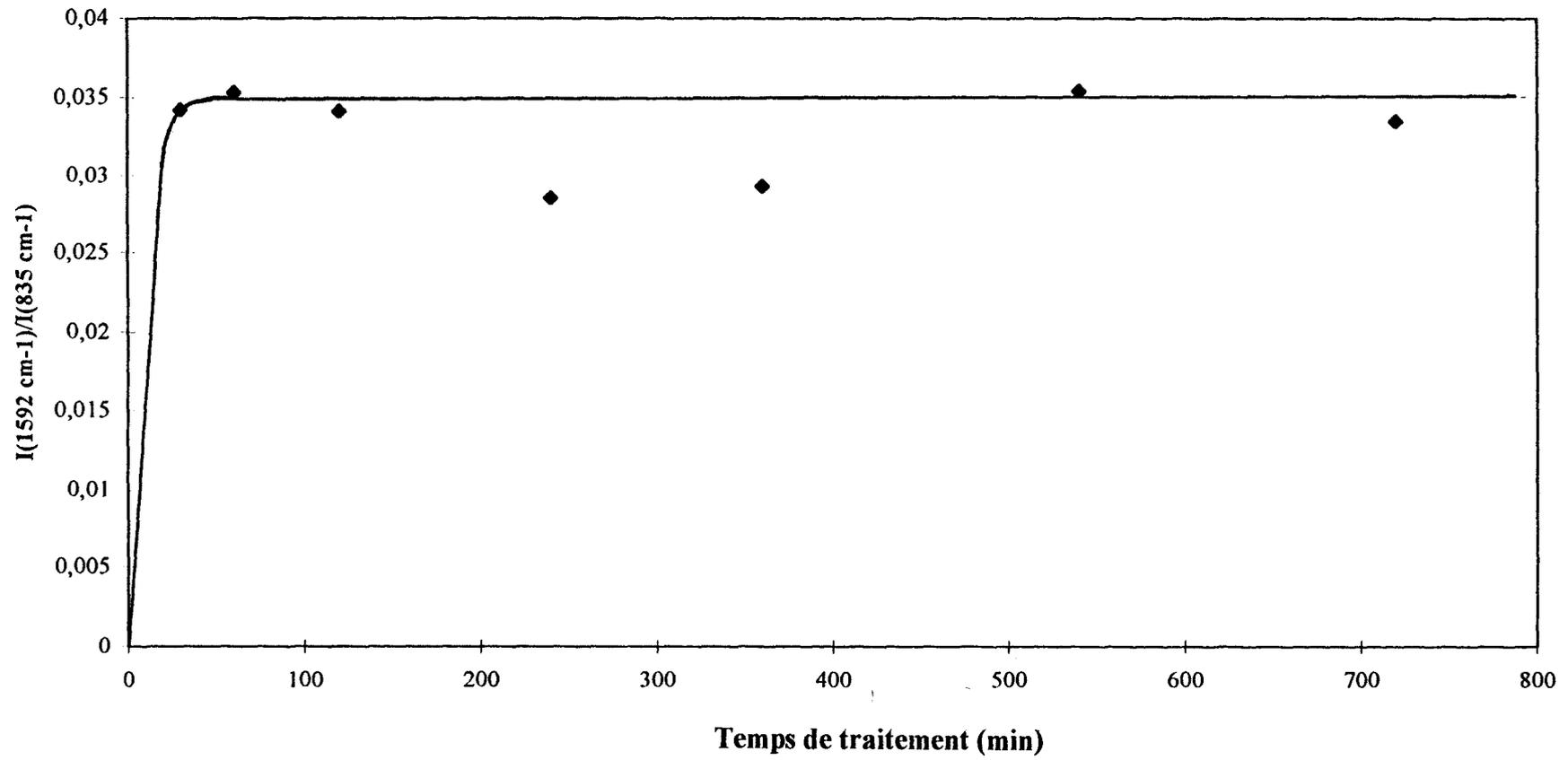
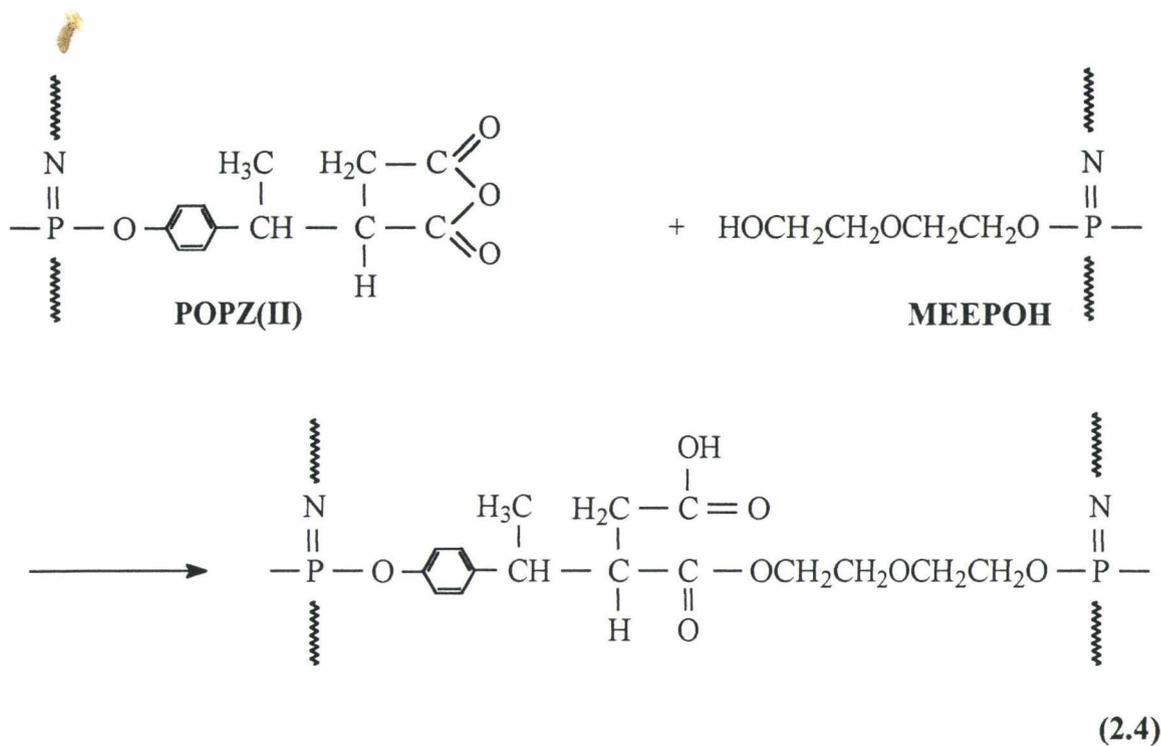


Figure 2.17 : Influence de la durée du traitement



Son spectre infrarouge (figure 2.18b) comporte toutes les bandes des polymères de départ (figure 2.18a et c). De plus, on remarque que l'absorption à 1785 cm<sup>-1</sup> (vibration du groupement anhydride) est nettement plus faible que la bande correspondante dans le POPZ(II)). De même, la bande caractéristique des fonctions esters à 1735 cm<sup>-1</sup> est présente alors qu'elle ne l'était pas sur les spectres des polymères de départ.

## CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre que l'introduction sur un polyorganophosphazène de fonctions réactives vis-à-vis des fonctions hydroxyle (en l'occurrence ici des fonctions anhydride succinique) permet le greffage de ce dernier à la surface de copolymère éthylène/alcool vinylique. Ce résultat prend de l'importance, si l'on sait que les films d'EVOH, qui sont parmi les meilleurs polymères barrière existants (imperméabilité aux gaz), doivent en raison de leur hydrophilie être protégés sur chacune de leurs faces par un polymère hydrophobe (le PE par exemple), ce qui oblige de faire appel aux techniques délicates de coextrusion.

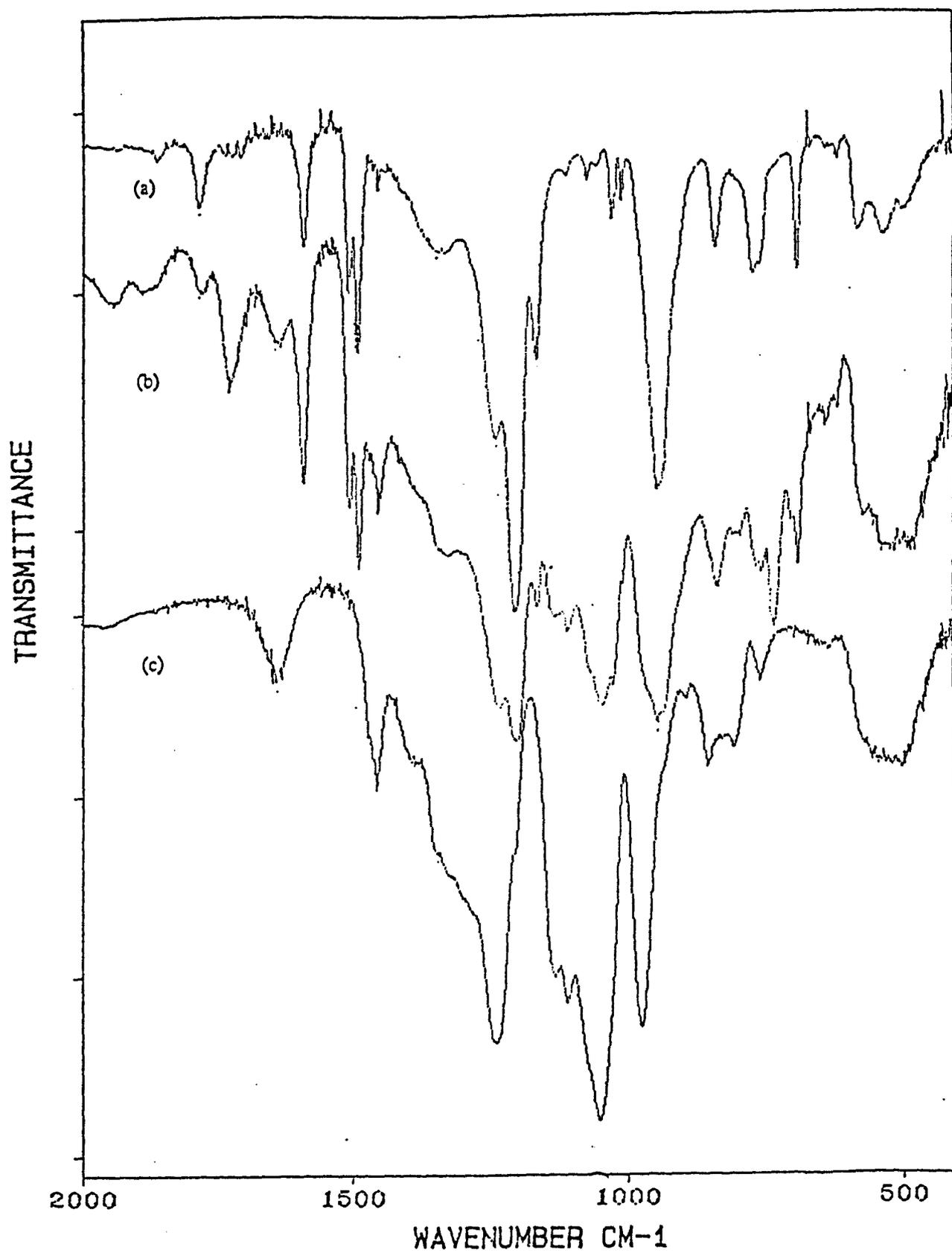


Figure 2.18 : Spectres IR (a) POPZ(II)  
(b) Produit réticulé  
(c) MEEPOH

# CHAPITRE 3

*Greffage par voie chimique d'un POPZ sur  
un polyéthylène*

## INTRODUCTION

A ce stade de notre étude, nous avons donc la possibilité d'utiliser des polyorganophosphazènes porteurs de fonctions anhydride succinique, et de modifier le polyéthylène haute densité en créant à sa surface des fonctions hydroxyle par traitement plasma d'oxygène.

Nous disposons enfin des résultats de la réaction modèle entre le POPZ(II) et le copolymère EVOH qui ont montré qu'il était possible de greffer un polyphosphazène fonctionnalisé anhydride succinique à la surface de polymères hydroxylés.

Il était donc logique d'étendre cette étude au greffage du POPZ(II) sur le polyéthylène.

Dans ce chapitre nous abordons successivement :

- l'étude de la fonctionnalisation du PE par traitement plasma,
- l'étude de la réaction du POPZ(II) avec le PE hydroxylé ainsi obtenu,
- une analyse de surface par XPS du PE aux différents stades de la réaction (avant et après traitement plasma puis après greffage).

## 3.1 APPLICATION DU TRAITEMENT PLASMA A LA FONCTIONNALISATION DU POLYETHYLENE

### 3.1.1 Appareillage

L'installation Plasma que nous avons utilisée a été fabriquée par la Société Europlasma (Belgique).

Le traitement plasma peut être réalisé :

- *en statique* : dans ce cas le film ou tissu est placé entre les deux électrodes ,
- *en dynamique* : un système de bobines de part et d'autre de l'électrode est installé afin d'enrouler le film ou tissu après traitement (cf Annexe ).

Dans notre cas, étant donné les surfaces à traiter, nous avons utilisé essentiellement le mode statique.

Les caractéristiques de l'appareil plasma sont données en Annexe.

### 3.1.2 Choix du gaz

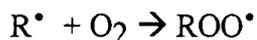
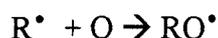
Notre but étant d'introduire des fonctions hydroxyle à la surface du PE, nous avons, au vu des données bibliographiques <sup>(57)-(63)</sup>, choisi l'oxygène.

Selon Tissington et coll.<sup>(62)</sup>, un plasma d'oxygène est constitué d'un mélange d'atomes d'oxygène, d'ions oxygène, de molécules oxygène à l'état excité, et d'oxygène moléculaire à l'état fondamental.

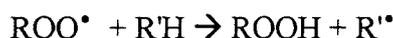
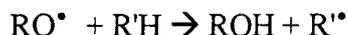
L'oxydation de la surface du polyéthylène est initiée par l'attaque directe des radicaux oxygène<sup>(64)</sup> selon le processus suivant :



Les radicaux alkyl et alkoxy formés réagissent ensuite rapidement avec les atomes ou molécules d'oxygène :



Les espèces hydroxyles, hydroperoxydes et carbonyles sont ensuite formées selon :



Une étude XPS<sup>(65)</sup> de composition de surface montre que l'espèce ROH est la plus abondante

L'étude a consisté dans :

- le traitement de films de PEhd dans différentes conditions de durée et de puissance,
- la mise en évidence de l'effet de ce traitement par mesures d'angles de contact et détermination de l'énergie superficielle,
- le traitement thermique de films de PE ainsi modifiés et imprégnés de solutions de POPZ fonctionnalisés par l'anhydride maléique,
- la mise en évidence de la réaction de greffage.

### **3.1.3 Influence de la durée et de la puissance du traitement plasma**

Pour déterminer les conditions optimales du traitement plasma, nous avons fait varier deux paramètres : la durée et la puissance tout en maintenant constants les paramètres suivants :

- vide de 90 mtorr,
- pression après introduction de l'oxygène de l'ordre de 350 mtorr,
- flux d'oxygène : 0,5 l/min.

L'efficacité du traitement a été évaluée par mesures d'angles de contact.

### 3.1.3.1. Angles de contact

Ces mesures sont réalisées immédiatement après traitement plasma, en déposant à la surface du film de PE une goutte d'eau et en mesurant la valeur de l'angle (cf chapitre 2).

Nous avons travaillé à quatre puissances différentes (50, 100, 150 et 200 W) avec pour chacune d'entre elles des durées variant de 15 à 300 secondes.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 3.1.

On remarque qu'en fait la variation est très rapide puisque l'on passe de  $104^\circ$  pour le PE de départ à  $42^\circ$  au bout de 15 secondes pour une puissance de 200 W, la prolongation du temps de traitement diminuant plus lentement la valeur de  $\theta$ .

Cette remarque est valable quelle que soit la puissance utilisée.

Le passage d'une puissance de 50 W à 200 W permet de diminuer l'angle  $\theta$  d'environ  $20^\circ$  dans l'intervalle de temps 60 - 300 secondes. Cette diminution est un peu plus faible pour des durées inférieures à 50 secondes.

Le caractère hydrophyle pris pour le PE est donc bien mis en évidence.

Dans ces conditions, nous avons pu calculer les énergies de surface du PE après traitement plasma.

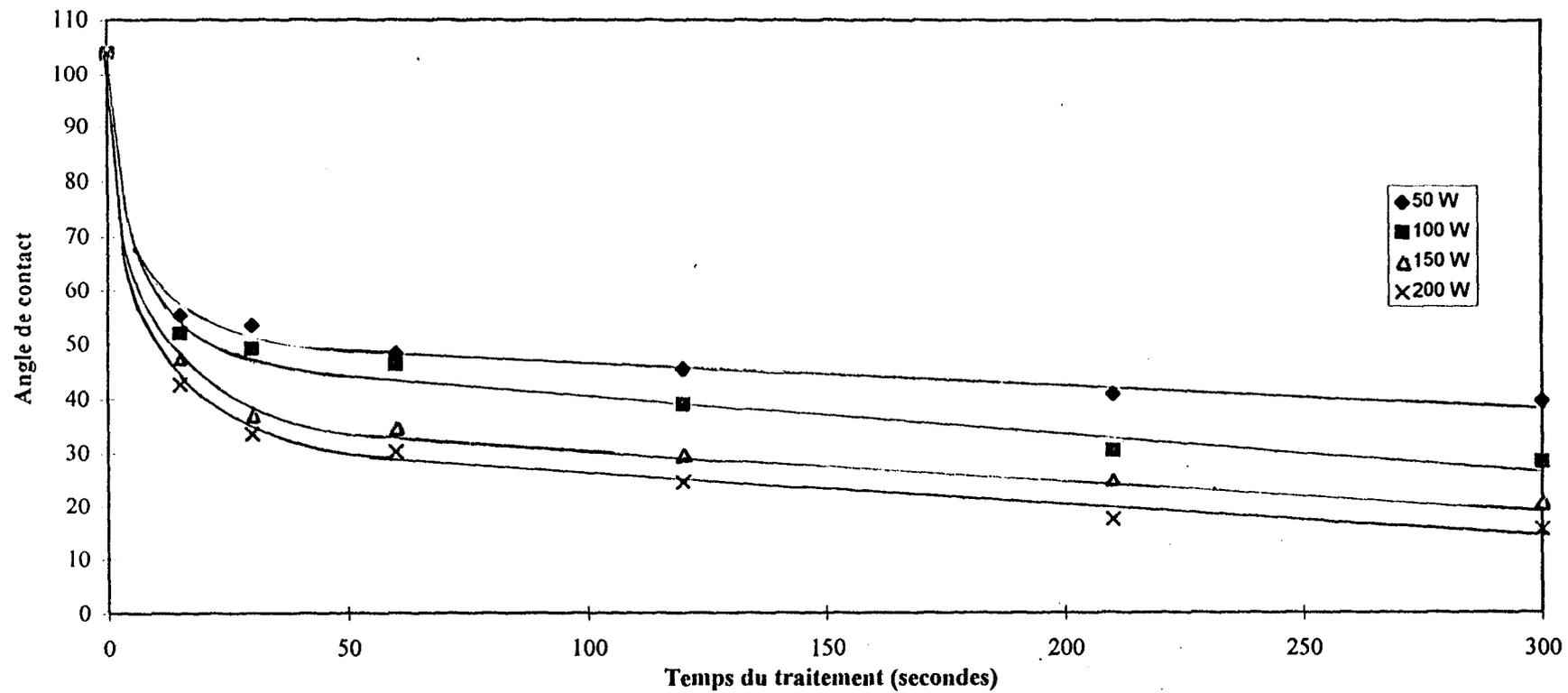


Figure 3.1 : Angles de contact du PE après traitement plasma

### 3.1.3.2 Calculs des énergies superficielles

#### 3.1.3.2.1 Cas du polyéthylène de référence

##### 3.1.3.2.1.1 Rappel : Méthode de calcul

L'énergie de surface d'un solide  $\gamma_s$  ou d'un liquide  $\gamma_L$  est donnée par :

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P$$

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$$

expressions dans lesquelles  $\gamma^D$  et  $\gamma^P$  font référence aux interactions de nature dispersive et polaire (on admet dans ce cas qu'il n'existe pas d'interactions de type ionique ou covalente).

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur la surface parfaitement lisse d'un solide, elle prend la forme d'une calotte sphérique. La forme de cette goutte et la valeur de l'angle  $\theta$  que fait le liquide avec la surface du solide sont déterminées par les énergies superficielles et interfaciales des phases en présence.

Le système est habituellement représenté par le modèle de Young<sup>(66)</sup> (figure 3.2).

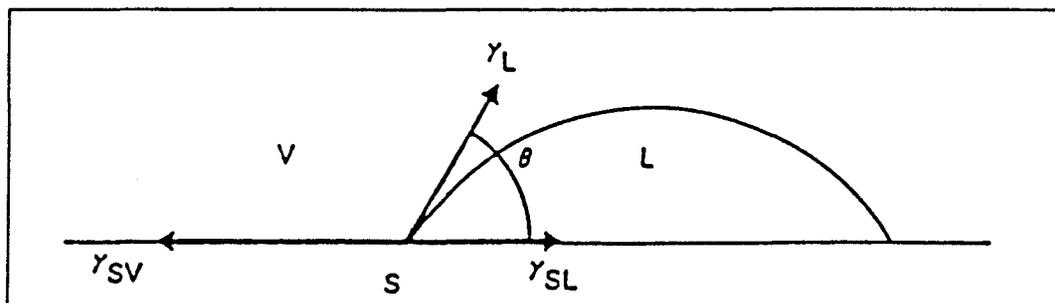


Figure 3.2 : Modèle de Young

dans lequel  $\gamma_{sv}$  est l'énergie libre de surface du solide en présence de vapeur de liquide

$\gamma_L$  est l'énergie libre de surface du liquide

$\gamma_{sl}$  est l'énergie libre interfaciale solide-liquide

à l'équilibre  $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos\theta$  [3.1]

Par ailleurs, Dupré<sup>(67)</sup> a montré que l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide  $W_{SL}$ , qui n'est autre que la variation d'énergie libre lorsqu'on sépare le liquide du solide s'exprime par la relation [3.2].

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [3.2]$$

Des relations [3.1] et [3.2], on tire donc la relation [3.3].

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \quad [3.3]$$

dans laquelle la différence  $\gamma_S - \gamma_{SV}$  représente la pression d'étalement  $\pi_e$  du liquide sur le solide.

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) + \pi_e \quad [3.4]$$

D'autre part,  $W_{SL}$  correspond à la somme des énergies d'interactions dues aux forces de dispersion de London  $I_{SL}^D$  et aux forces d'interactions polaires  $I_{SL}^P$  selon [3.5].

$$W_{SL} = I_{SL}^D + I_{SL}^P \quad [3.5]$$

et Fowkes<sup>(68)</sup> a montré que l'énergie d'interaction de dispersion à l'interface de deux milieux isotropes  $i, j$ , pouvait se mettre sous la forme :

$$I_{ij}^D = 2(\gamma_i^D \gamma_j^D)^{1/2} \quad [3.6]$$

expression dans laquelle  $\gamma^D$  représente la composante dispersive de l'énergie de surface.

Les relations [3.4], [3.5] et [3.6] conduisent ainsi à l'expression générale [3.7] qui donne l'angle de contact d'un liquide sur un solide.

$$\cos\theta = 2(\gamma_S^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} - \frac{\pi_e}{\gamma_L} - 1 \quad [3.7]$$

Dans le cas des polymères, il a été montré que  $\pi_e$  pouvait être négligé, de sorte que l'équation [3.7] se réduit à :

$$\cos\theta = 2(\gamma_s^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} - 1 \quad [3.8]$$

De plus, le polyéthylène étant apolaire (il n'existe pas d'interaction polaire entre le PE et le liquide),  $I_{SL}^P = 0$ . La relation [3.8] peut donc s'écrire :

$$\cos\theta = 2(\gamma_s^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} - 1 \quad \text{avec } \gamma_s^D = \gamma_s \quad [3.9]$$

Il suffit donc pour déterminer l'énergie superficielle du PE de tracer les variations de  $\cos\theta$  en fonction du terme  $\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$ . On doit obtenir une droite passant par  $\cos\theta = 1$  et dont la pente est égale à  $2(\gamma_s)^{1/2}$ .

### 3.1.3.2.1.2 Résultats

Nous avons fait varier le terme  $\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$  en utilisant une série de solutions Eau/Ethanol dont les compositions sont reportées dans le tableau 3.1.

Les rapports  $\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$  ainsi obtenus couvrent une large échelle de valeurs permettant ainsi une meilleure précision.

Liquide utilisé	$\gamma_L^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$ (mJ <sup>-1/2</sup> /m <sup>-1</sup> )
eau distillée	21,6	51	72,6	0,064
10% d'éthanol en volume	20,0	31,3	51,3	0,087
30% d'éthanol en volume	18,5	17,6	36,1	0,1191
50% d'éthanol en volume	17,7	12,3	30,0	0,1402
60% d'éthanol en volume	17,6	10,4	28,0	0,1498
70% d'éthanol en volume	17,5	9,7	27,2	0,1538
80% d'éthanol en volume	17,3	8,3	25,6	0,1625
90% d'éthanol en volume	17,2	6,8	24,0	0,1728
100% d'éthanol en volume	17,3	5,4	22,7	0,1832

**Tableau 3.1**

Pour chacune de ces solutions, les mesures d'angles de contact ont été effectuées.

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.2.

Liquide utilisé	$\theta_m$	$\cos\theta_m$
eau distillée	104	-0,242
10% d'éthanol en volume	81,1	0,155
30% d'éthanol en volume	55,2	0,571
50% d'éthanol en volume	40	0,766
60% d'éthanol en volume	33,4	0,835
70% d'éthanol en volume	22,5	0,924
80% d'éthanol en volume	17,4	0,954
90% d'éthanol en volume	étalement	-
100% d'éthanol en volume	étalement	-

**Tableau 3.2**

Le graphe de la figure 3.3 représente les variations de  $\cos\theta_m$  en fonction de  $\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$ .

On remarque que la droite obtenue est bien caractéristique d'un solide non polaire puisque celle-ci passe par  $\cos\theta_m = -1$ .

Elle nous permet ainsi de déterminer  $\gamma_s$  :

$$\gamma_s = 42,1 \text{ mJ/m}^2$$

Les valeurs de  $\gamma_s$  habituellement données dans la littérature pour le PE se situent au voisinage de 35 mJ/m<sup>2</sup>.

### 3.1.3.2.2 Cas du polyéthylène traité par plasma d'oxygène

#### 3.1.3.2.2.1 Méthode de calcul

Après un traitement plasma, la surface d'un film de polyéthylène devient polaire, l'équation [3.9] n'est donc plus utilisable,  $I_{SL}^P$  n'étant plus négligeable. Il faut donc utiliser l'équation [3.8] et si l'on trace  $\cos\theta_p$  en fonction de  $\frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$ , on obtient une courbe qui ne permet plus de calculer des valeurs relatives à la tension de surface. Ainsi, on doit également utiliser la droite relative au PE de référence, qui a une composante polaire nulle (on notera  $\cos\theta_{np}$  (PE non polaire), les valeurs de  $\cos\theta$  appartenant au PE de référence).

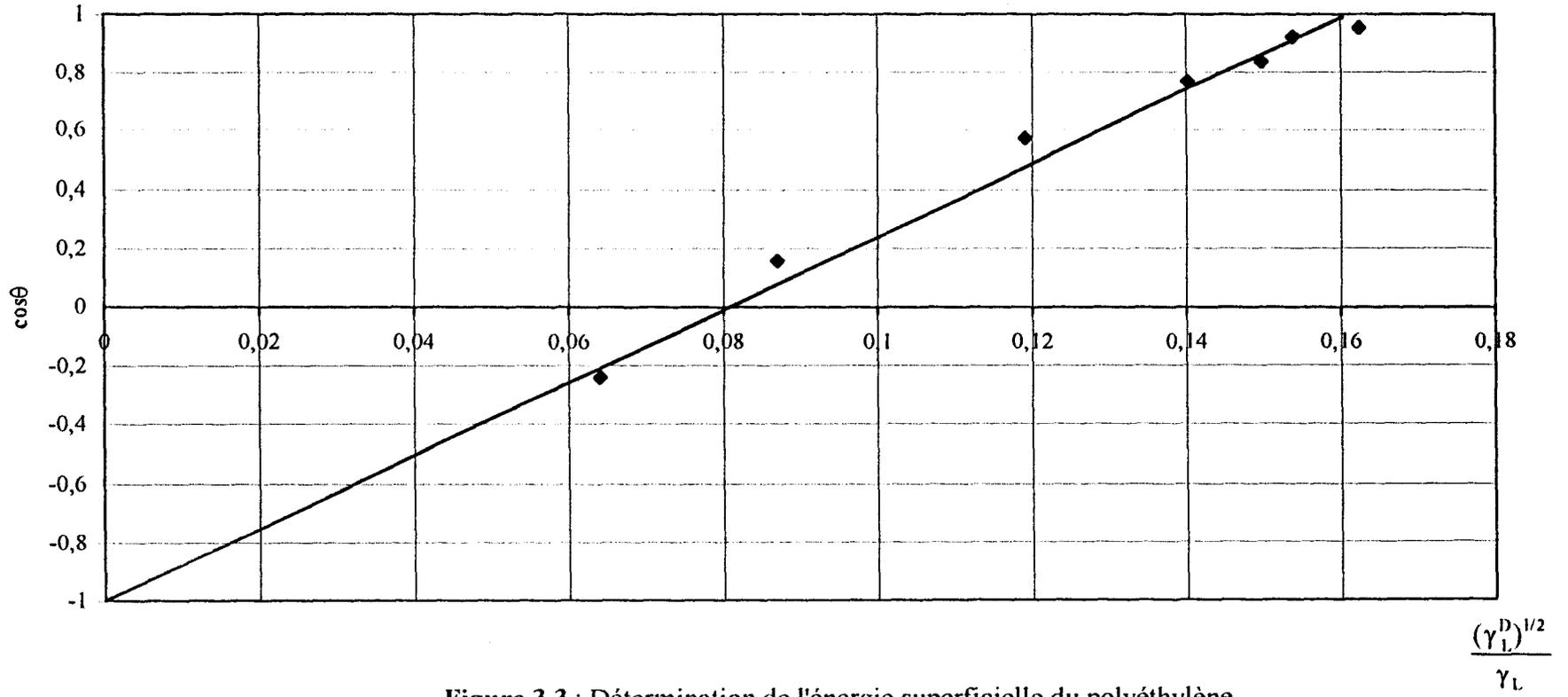


Figure 3.3 : Détermination de l'énergie superficielle du polyéthylène

On a donc :

$$\cos\theta_p = 2(\gamma_s^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L} - 1$$

$$\cos\theta_{np} = 2(\gamma_s^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} - 1$$

$$\boxed{\cos\theta_p - \cos\theta_{np} = \frac{I_{SL}^P}{\gamma_L}} \quad \text{pour une même valeur de } \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L}$$

**[3.10]**

On peut ainsi déterminer  $I_{SL}^P$  :

$$\boxed{I_{SL}^P = (\cos\theta_p - \cos\theta_{np})\gamma_L} \quad \text{[3.11]}$$

On pourra en déduire :

$$\boxed{\gamma_s^P = \frac{(I_{SL}^P)^2}{2\gamma_L^P}} \quad \text{[3.12]}$$

et donc  $\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$

( $\gamma_s^D$  étant l'énergie superficielle du PE de référence).

### 3.1.3.2.2 Résultats obtenus

Nous avons fait subir à un certain nombre de films des traitements plasma à des puissances de 50 W et 200 W pendant des durées de traitement de 30 secondes et deux minutes.

Ceci nous a permis de calculer leurs énergies superficielles en suivant les calculs du paragraphe précédent.

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.3.

Traitement plasma de l'échantillon	Liquide utilisé	$\cos\theta_p$	$\cos\theta_{np}$	$I_{SL}^P$ (mJ /m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^P$ (mJ /m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^D$ (mJ /m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ /m <sup>2</sup> )
50W, 30 sec	eau	0,596	-0,242	60,8	36,3	42,1	78,4
	10% éthanol	0,821	0,155	34,2	18,7	42,1	60,8
	30% éthanol	0,965	0,571	14,2	5,7	42,1	47,8
50W, 2 min	eau	0,661	-0,242	65,6	42,1	42,1	84,2
	10% éthanol	0,859	0,155	36,1	20,8	42,1	62,9
	30% éthanol	0,99	0,571	15,1	6,5	42,1	48,6
200W, 30 sec	eau	0,863	-0,242	80,2	63,1	42,1	105,2
	10% éthanol	0,95	0,155	40,8	26,6	42,1	68,7
200W, 2 min	eau	0,915	-0,242	84	69,2	42,1	111,3
	10% éthanol	0,973	0,155	42	28,1	42,1	70,2

**Tableau 3.3**

L'énergie superficielle la plus élevée est donc obtenue pour un traitement de 200 W et 2 min. Il est à noter que l'on passe d'un  $\gamma_s$  de 42,1 mJ/m<sup>2</sup> pour le PE de référence à un  $\gamma_s$  de 111,3 mJ/m<sup>2</sup> pour le film traité plasma (200 W, 2 min.), en utilisant comme liquide de l'eau distillée.

Il résulte donc de l'action d'un plasma d'oxygène sur un PEhd une oxydation rapide de sa surface avec formation de divers groupements oxygénés parmi lesquels des fonctions hydroxyle qui se traduit par l'apparition d'un important caractère hydrophile. La caractérisation d'un PEhd ainsi modifié sera complétée dans la suite du travail par une étude XPS (paragraphe 3.3) de son état de surface.

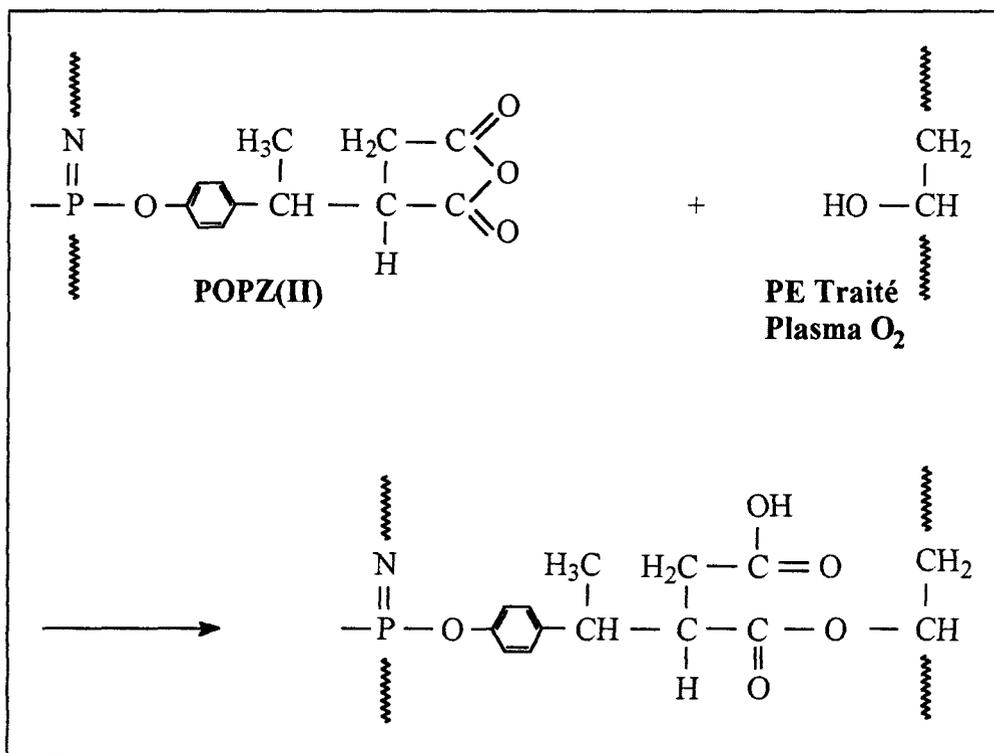
## 3.2 GREFFAGE DU POPZ(II) SUR POLYETHYLENE TRAITE PLASMA O2

Le PE pouvant être fonctionnalisé, nous pouvons donc envisager son greffage avec le POPZ(II). Dans cette partie, une étude XPS montre bien la présence de fonctions hydroxyle à la surface du PE, l'EVOH nous servira donc de modèle pour effectuer ce greffage.

### 3.2.1 Greffage du POPZ(II) sur films de PE traité plasma O2

#### 3.2.1.1 Principe

La réaction envisagée est identique à celle intervenant dans le cas de l'EVOH, à savoir :



#### 3.2.1.2 Mode Opérateur

Nous avons également utilisé un protocole opératoire identique si ce n'est que les films de polyéthylène ont subi un traitement plasma d'oxygène avant d'être introduits dans la solution

d'imprégnation (il est important de noter que tous les échantillons, de surface 6 cm x 2 cm ont été traités par le même polyphosphazène fonctionnalisé).

Dans un premier temps, il nous a semblé important de définir les conditions dans lesquelles devait se faire ce traitement (puissance, durée) de manière à obtenir le taux de greffage maximum en POPZ(II). Nous avons pour cela fait appel à la spectrométrie infrarouge (ATR).

### **3.2.1.3 Optimisation du traitement plasma**

Préalablement à cette étude, il a été vérifié par spectrométrie infrarouge (ATR) qu'il n'était pas possible de greffer, en utilisant un simple traitement thermique, le POPZ(II) sur un PE n'ayant pas subi de traitement plasma d'oxygène. Même si ce résultat était prévisible, il prouve l'absence de réactions de réticulation du polyphosphazène dans les conditions de l'expérience.

L'efficacité du traitement plasma a été évaluée en suivant les variations du traitement du rapport d'intensité des bandes à  $945\text{ cm}^{-1}$  (attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons P-O-C et P-N propres au POPZ(II)) et  $1462\text{ cm}^{-1}$  (caractéristique des vibrations de déformation des liaisons C-H dans le PE) en fonction de la concentration en POPZ(II) pour des puissances et des durées de traitement déterminées.

#### *3.2.1.3.1 Influence de la puissance*

Pour un temps de traitement de deux minutes, nous avons fait varier la puissance de 100 à 200 W. Les spectres IR obtenus nous permettent de tracer le graphe représentant les variations du rapport des intensités en fonction de la concentration (figure 3.4).

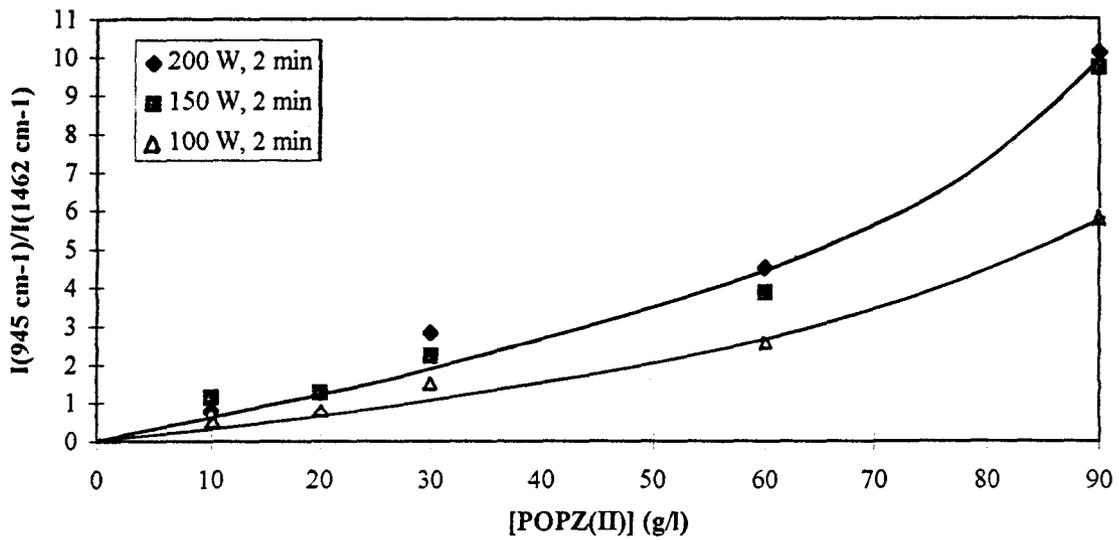


Figure 3.4 : Influence de la puissance

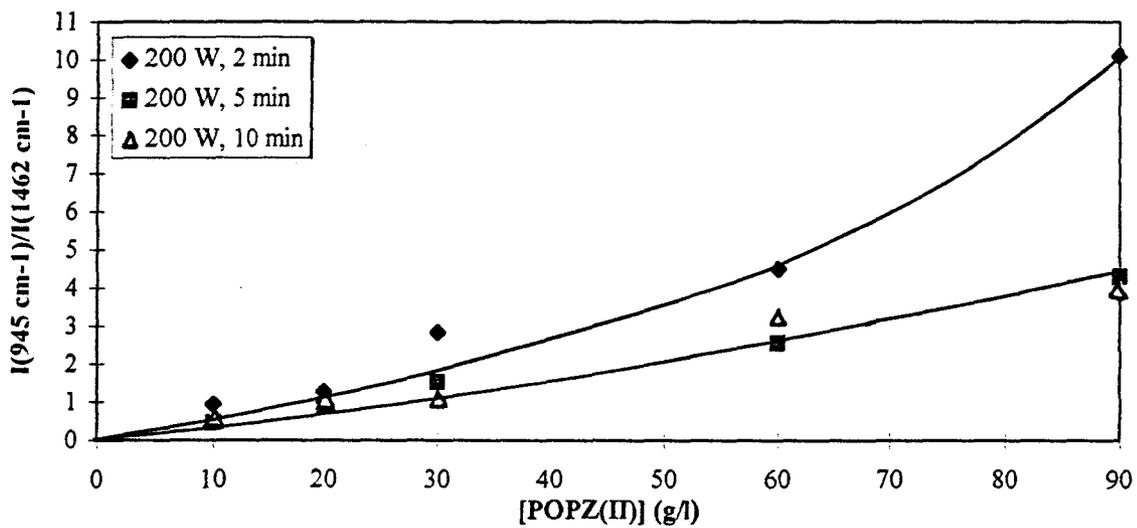


Figure 3.5 : Influence de la durée

On remarque que pour une telle durée de traitement, il n'existe, quelle que soit la concentration en POPZ(II), que peu de différences entre 150 et 200 W, alors que pour une puissance de 100 W le traitement plasma s'avère moins efficace. Ce résultat est en accord avec la mesure des angles de contact présentée dans le paragraphe 3.1.3.1.

Dans tous les cas cependant, le rapport d'intensité augmente avec la concentration en POPZ donc en fonctions anhydride succinique. C'est donc cette dernière qui limite le taux de polyphosphazène greffé.

#### *3.2.1.3.2 Influence de la durée*

Pour une puissance de 200 W (figure 3.5), le rapport des intensités est plus important pour une durée de deux minutes que pour des durées de cinq ou dix minutes. On peut donc supposer que, pour une puissance donnée (de 150 à 200 W), le nombre de fonctions hydroxyle créées à la surface du PE diminue lorsque le temps d'exposition augmente.

Une puissance de 200 W et une durée de deux minutes semblent donc bien adaptées au traitement du PEhd.

### **3.2.1.4 Exploitation des résultats**

#### *3.2.1.4.1 Infrarouge*

La figure 3.6 représente l'évolution des spectres obtenus en IR (ATR) en fonction de la concentration en POPZ(II) dans ces conditions.

On y remarque bien l'augmentation des bandes propres au POPZ(II) au détriment de celles du PE. L'évolution du rapport d'intensité des bandes d'absorption à  $1462\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s(\text{CH}_2)$ )

commune aux deux polymères) et à  $945\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{P-O-C})$  et  $\nu(\text{P-N})$  du POPZ) en fonction de la concentration en POPZ(II) est représentée figure 3.7\* .

Comme précédemment ce rapport tend vers une valeur constante pratiquement atteinte pour une concentration de 60 g/l.

#### 3.2.1.4.2 Taux massique de POPZ(II) greffé

Celui-ci est donné par le rapport :

$$\% \text{ massique} = \frac{m' - m_0}{m_0}$$

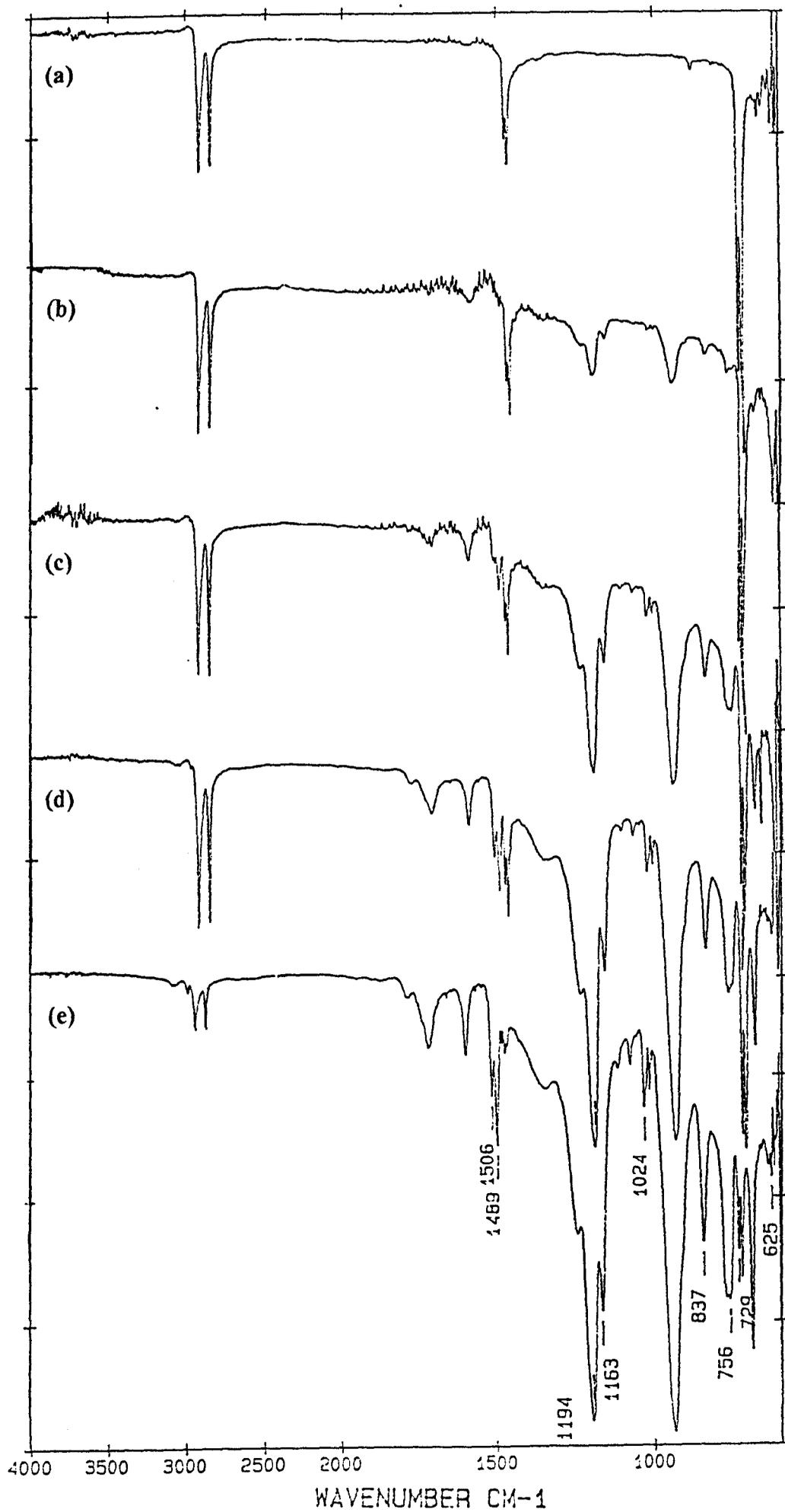
où :  $m_0$  est la masse du film de PE initial

$m'$  est la masse du film après imprégnation, traitement thermique, rinçage et séchage.

Ce pourcentage a été déterminé pour chaque concentration en POPZ(II) à partir de 2 films traités simultanément. Ne figurent dans le tableau 3.4 que les taux auxquels correspondent des valeurs de  $\Delta m = m' - m_0$  supérieures ou égales à 1 mg, celles-ci étant obtenues pour des concentrations en POPZ  $\geq 20\text{ g/l}$ . En deçà de celles-ci, les pesées sont en effet trop imprécises pour être prises en considération.

---

\* Cette évolution est en fait l'inverse de celle présentée dans la figure 3.3 (200 W, 2 min). Nous l'avons représentée à fin de comparaison avec la figure 2.13 de l'EVOH.



**Figure 3.6 : Spectres IR (ATR**

- (a) PE Référence
- (b) PE greffé POPZ(II) (10 g/l)
- (c) PE greffé POPZ(II) (30 g/l)
- (d) PE greffé POPZ(II) (60 g/l)
- (e) PE greffé POPZ(II) (90 g/l)

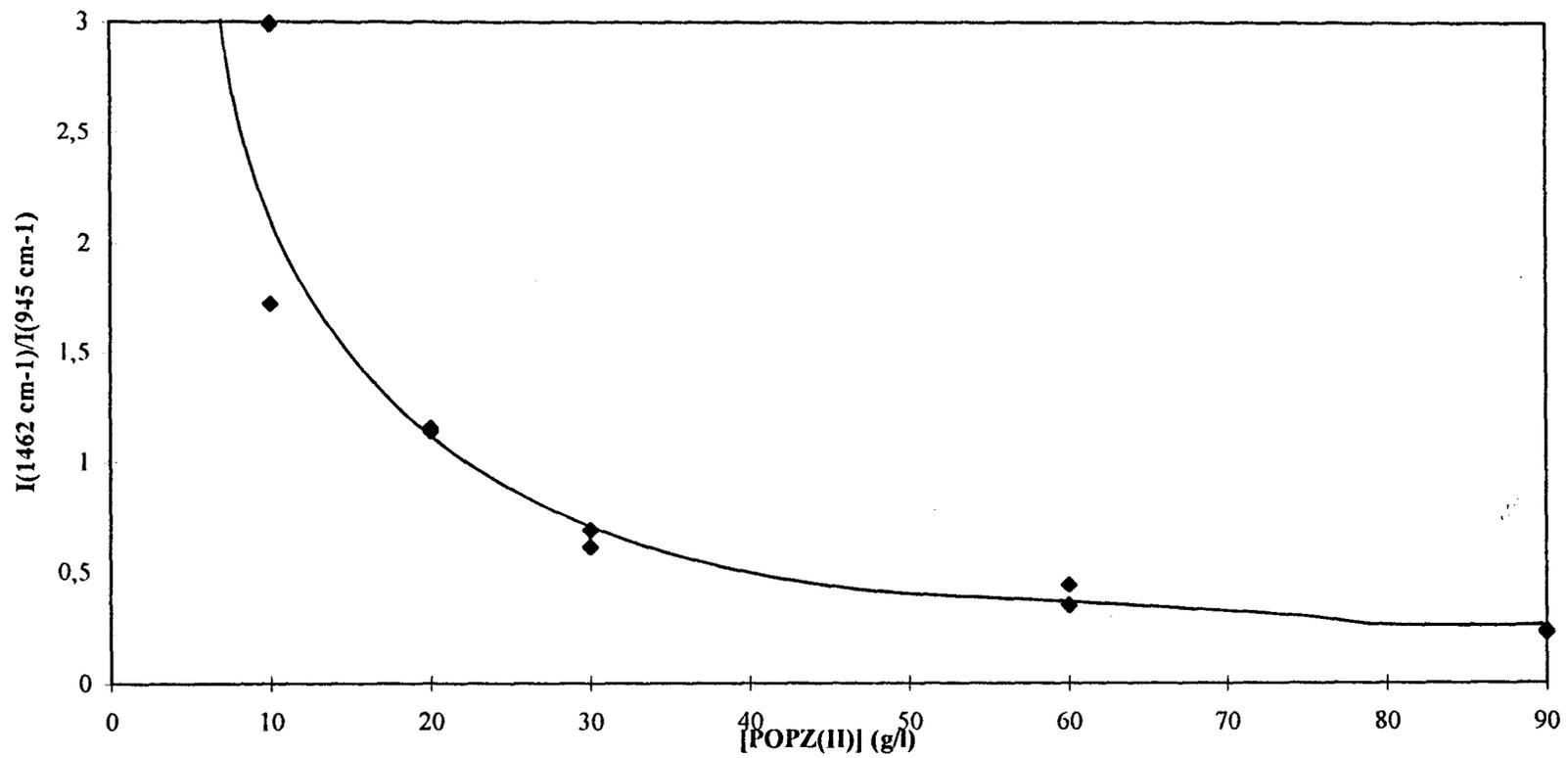


Figure 3.7 : Greffage du POPZ(II) sur PE fonctionnalisé par traitement plasma O<sub>2</sub>



[POPZ(II)] (g/l)	Taux massique (%)
20	9
	8,9
30	10,6
	10,2
60	21,8
	17
90	35
	32,7

**Tableau 3.4**

On constate que le pourcentage massique augmente quasi proportionnellement avec la concentration de la solution de POPZ. Cela confirme la remarque faite dans le paragraphe 3.2.1.3.1.

#### *3.2.1.4.3 Mesures des angles de contact ( $H_2O$ )*

Les mesures ont été faites pour tous les films traités, de la plus faible à la plus forte concentration en POPZ. On obtient une valeur moyenne de  $87^\circ$ . Le PE hydrophile après traitement plasma, retrouve donc un certain caractère hydrophobe lié au greffage en surface du polyphosphazène.

#### 3.2.1.4.4 Analyses thermogravimétriques

Le greffage du polyphosphazène à la surface du polyéthylène peut être mis en évidence en comparant les courbes thermogravimétriques, sous air comprimé, obtenues pour un PE de référence, le PE greffé à partir d'une solution de POPZ(II) de concentration de 90 g/l et le POPZ(II) (figure 3.8).

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

- la décomposition du PE est totale à 480°C, celle-ci commençant vers 250°C,
- la dégradation du POPZ(II) se fait en trois étapes débutant respectivement à 390°C, 410°C et 550°C,
- la courbe de décomposition du PE greffé est intermédiaire aux deux précédentes. Elle se caractérise par la présence à 480°C d'un résidu d'autant plus important que la concentration de la solution d'imprégnation, donc que le taux de POPZ(II) greffé est élevé. Ce résidu correspond à celui obtenu à la fin de la deuxième étape de décomposition du polyphosphazène. Ce résidu est par exemple de 7,2 % à 480°C pour une solution d'imprégnation de 60 g/l, et de 8,9 % pour une solution de 90 g/l.

#### 3.2.1.4.5 Autres méthodes de caractérisation des films greffés

##### 3.2.1.4.5.1 RMN solide $^{31}\text{P}$

Il est possible en utilisant cette technique de mettre en évidence la présence de phosphazène à la surface des films de PE.

Pour cela les films traités sont roulés de façon à pouvoir les introduire dans le rotor puis pressés de façon à permettre une rotation suffisamment rapide de celui-ci.

Nous avons représenté figure 3.9 les spectres obtenus pour le POPZ(II) et pour un film modifié à l'aide d'une solution de POPZ(II) à 90 g/l.

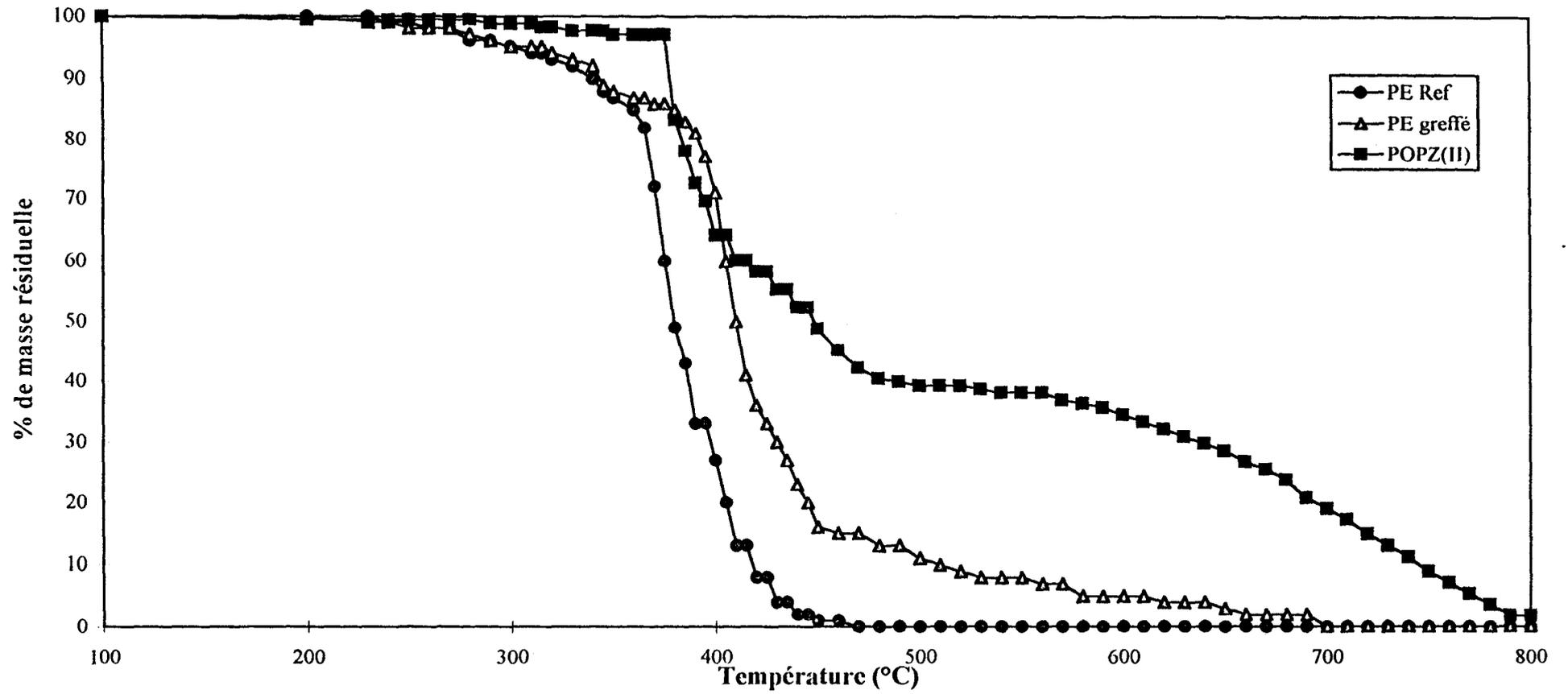


Figure 3.8 : Courbes thermogravimétriques

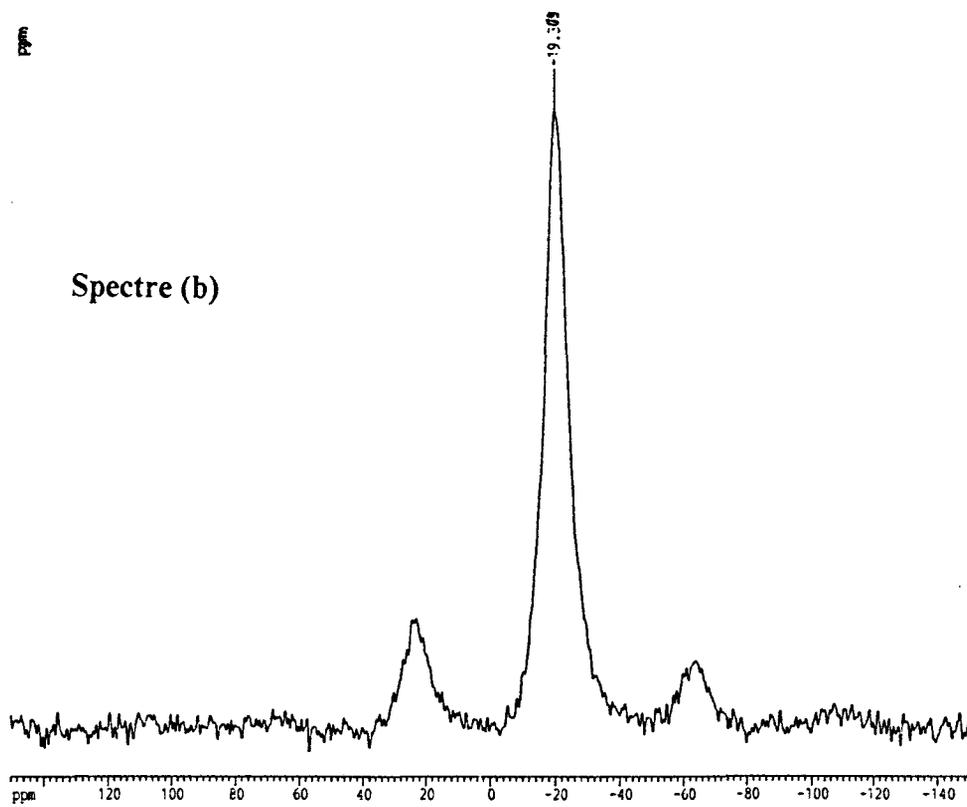
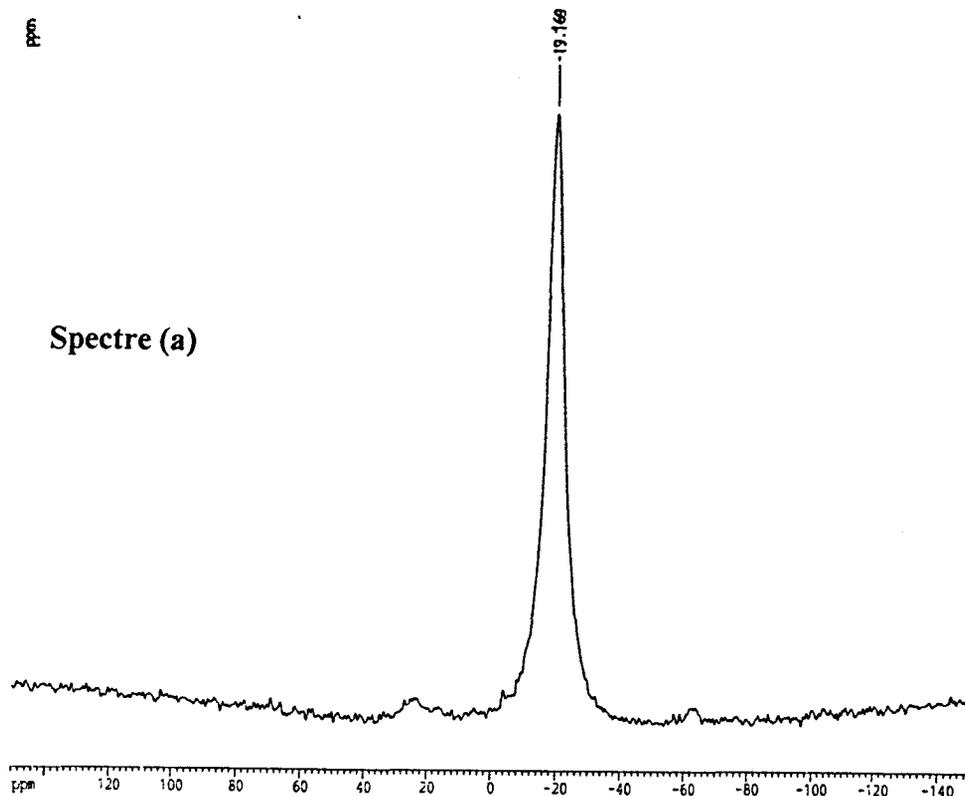


Figure 3.9 : Spectres RMN <sup>31</sup>P

Spectre (a) : POPZ(II)

Spectre (b) : PE greffé POPZ(II) (90 g/l)

Le signal relevé dans le cas du POPZ(II) est situé à  $\delta = -19,2$  ppm (il est situé à  $\delta = -19,3$  ppm en solution dans  $\text{CDCl}_3$ ). Il se situe à  $\delta = -19,3$  ppm dans le cas du film greffé.

#### 3.2.1.4.5.2 Microscopie électronique à balayage

Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage d'un PE traité plasma (celui-ci garde le même profil que le PE de référence), et de trois films traités à des concentrations de 10, 60 et 90 g/l sont représentés figure 3.10.

Ils confirment les résultats précédents puisqu'ils font apparaître un recouvrement progressif du PE par le polyphosphazène.

### 3.2.2 Essais de traction

Des essais ont été réalisés dans le but de vérifier si, d'une part le traitement plasma et d'autre part le greffage de POPZ(II) à la surface du PE, modifiaient ou non le comportement mécanique des films.

#### 3.2.2.1 Conditions opératoires

Nous avons suivi la démarche expérimentale de la norme NFG07-001 (1973) : "Détermination de la force de rupture et de l'allongement de rupture par traction".

Dans cet essai, l'éprouvette est soumise à la traction jusqu'à rupture au moyen d'un dynamomètre qui indique la force de traction exercée et l'allongement de l'éprouvette.

La traction est effectuée avec une vitesse de déplacement de la pince mobile constante de  $100 \text{ mm/min} \pm 10 \text{ mm/min}$ .

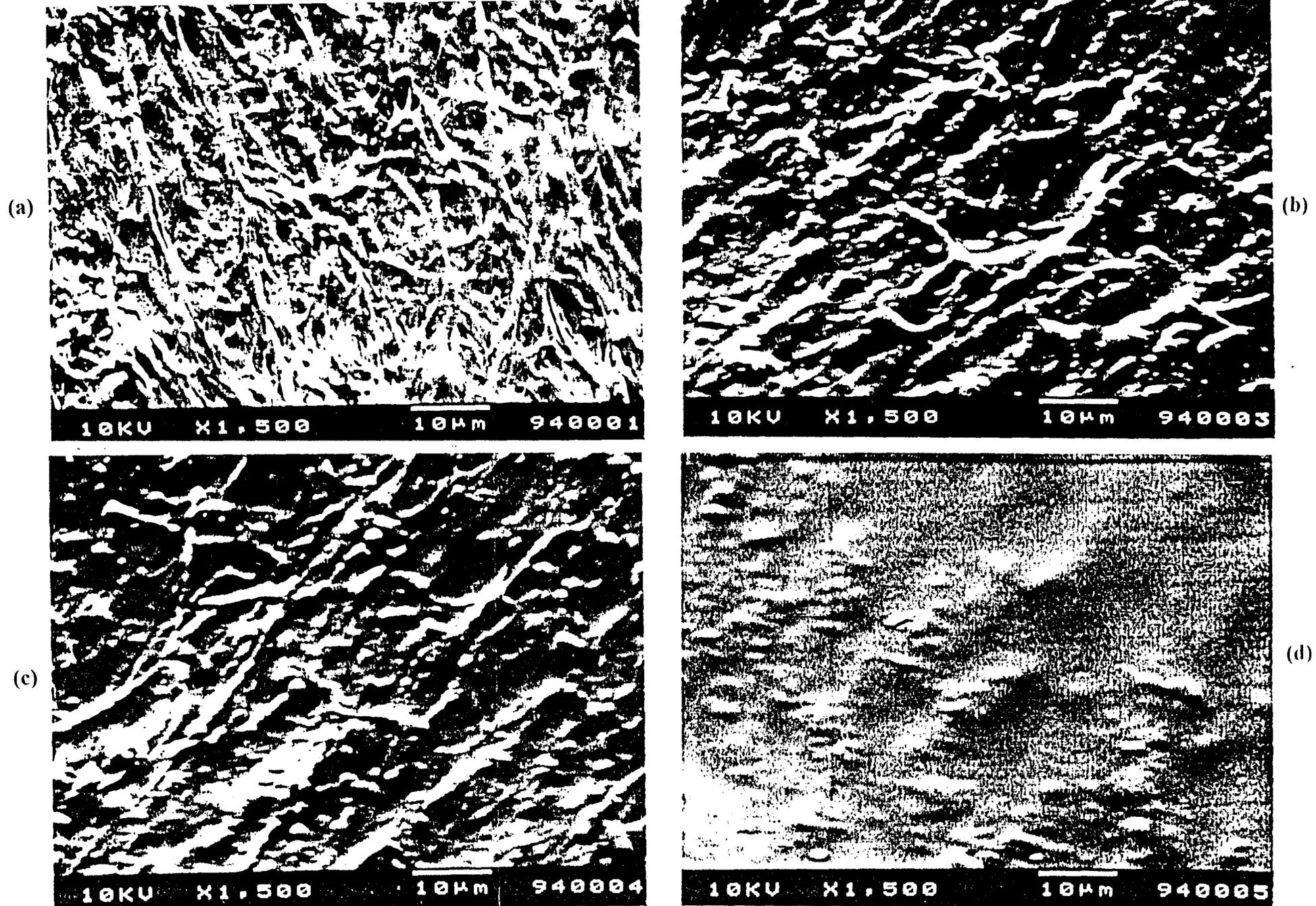


Figure 3.10 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage  
 (a) PE Référence ; (b) PE greffé POPZ(II) (10 g/l)  
 (c) PE greffé POPZ(II) (60 g/l) ; (d) PE greffé POPZ(II) (90 g/l)

Les dimensions de l'éprouvette sont les suivantes :

- largeur : 50 mm,
- longueur suffisante pour que la distance initiale entre pinces (longueur entre pinces en début d'essai) soit de 200 mm.

### **3.2.2.2 Résultats**

Nous avons représenté dans les figures 3.11,3.12 et 3.13 les courbes dynamométriques obtenues pour cinq films de PE de référence et cinq films de PE traités :

- d'une part par plasma d'oxygène dans les deux cas extrêmes utilisés 50 W - 30 secondes (figure 3.11) et 200 W - 120 secondes (figure 3.12),
- d'autre part par plasma (200W - 120 secondes) puis greffés polyphosphazène (60 g/l) (figure 3.13).

On peut noter pour les PE de référence une dispersion pouvant provenir du mode de découpage des éprouvettes et de la variation d'épaisseur des films.

Dans tous les cas, on ne note pas de différence importante que ce soit au niveau de la contrainte de rupture, de la contrainte au seuil d'écoulement, ou encore du module d'élasticité. Toutes les courbes se situent en effet dans la fourchette de celles obtenues pour les PE de référence.

On peut donc en conclure que le traitement plasma de même que le greffage de POPZ en surface d'un PE ne modifie apparemment pas le comportement mécanique des films.

Figure 3.11 : Essais de traction

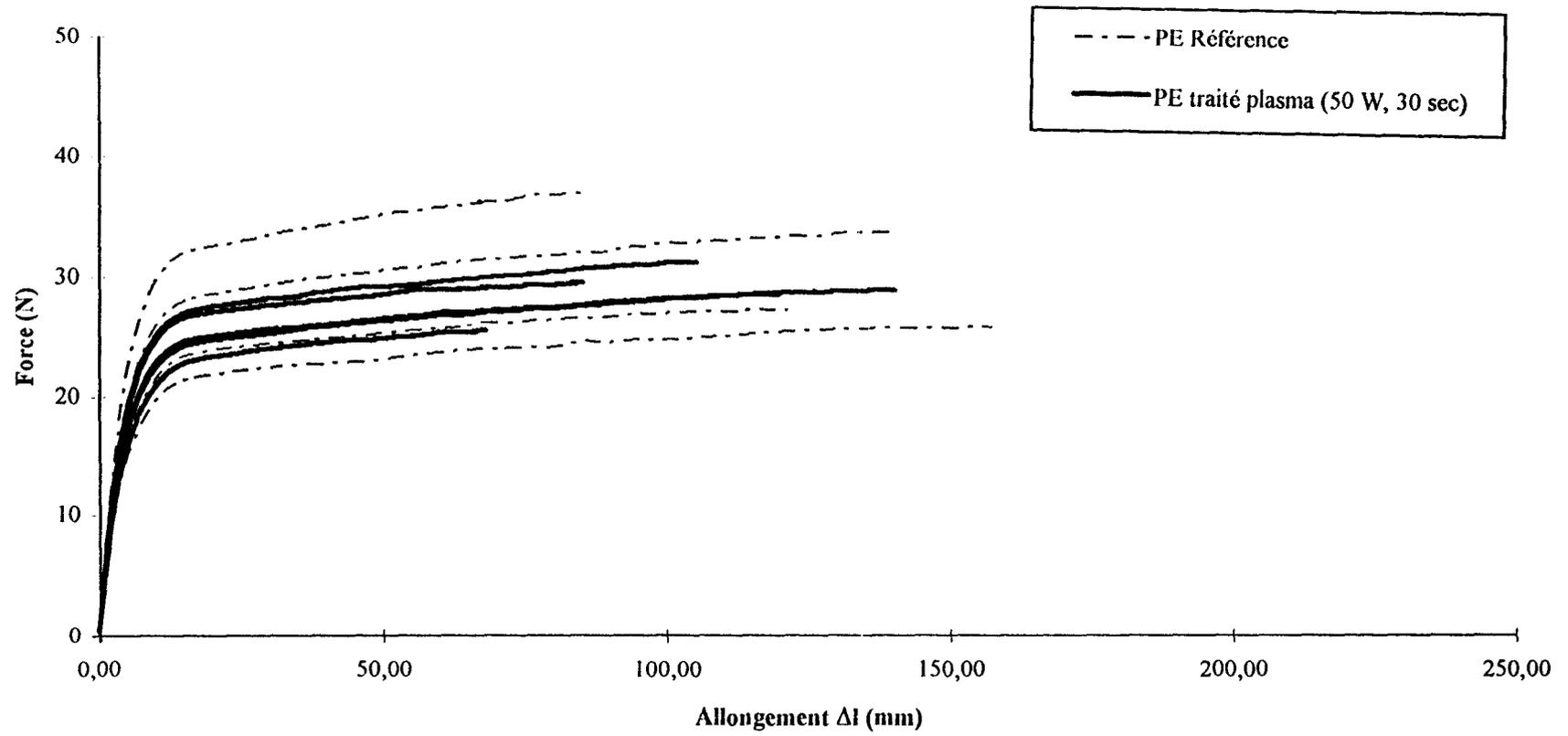


Figure 3.12 : Essais de traction

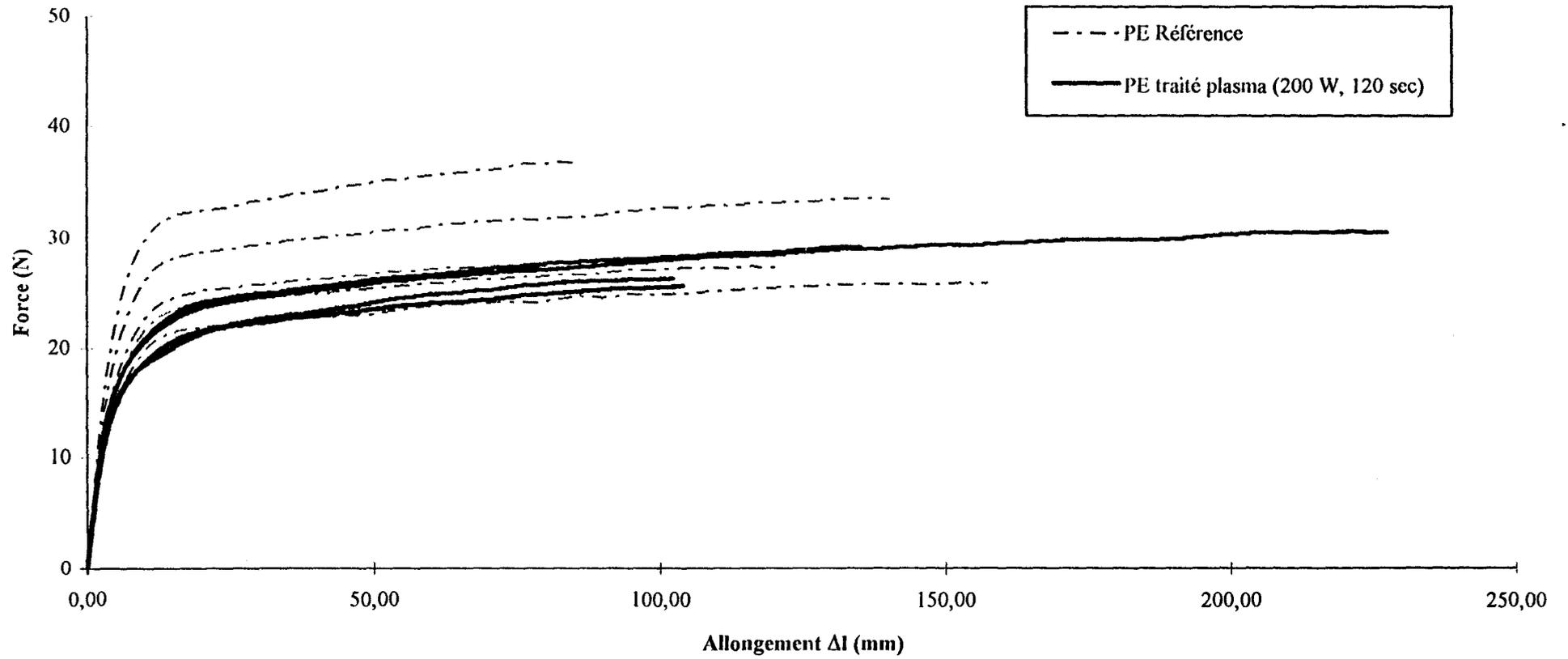
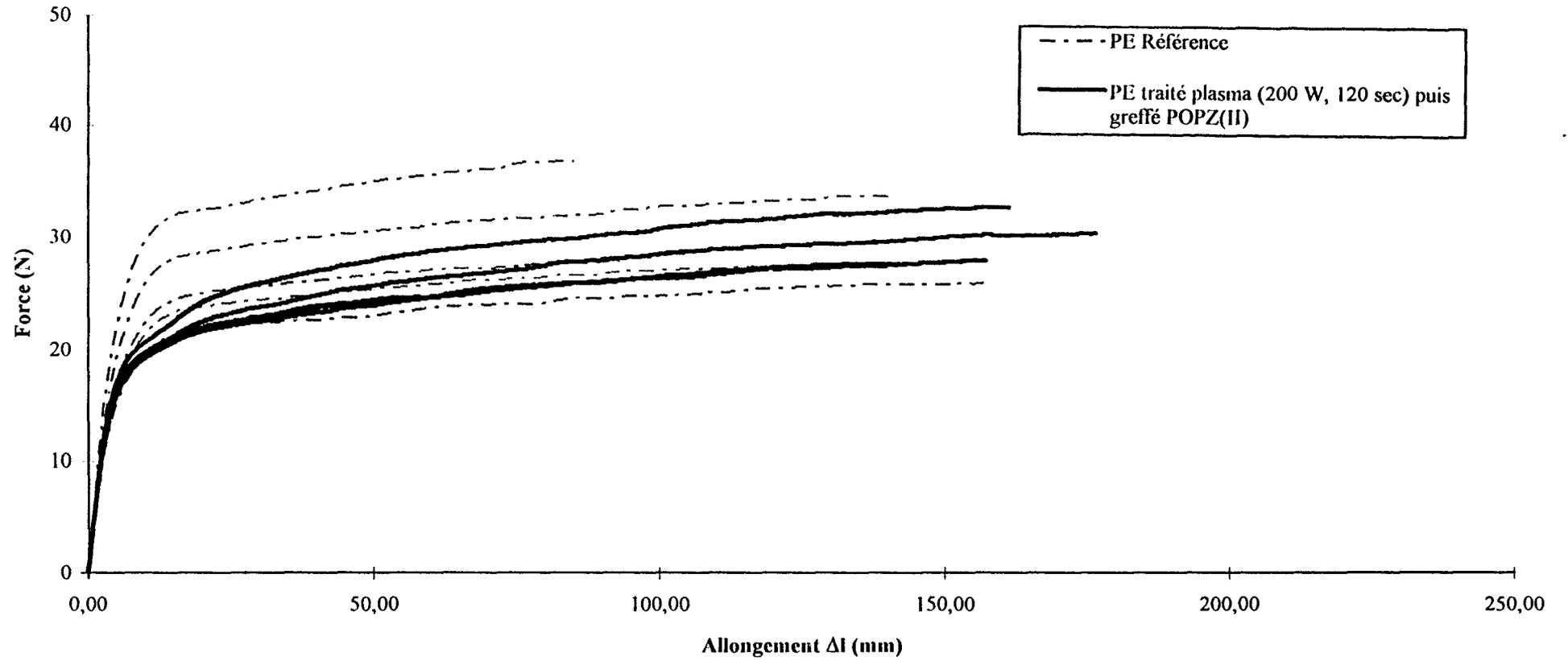


Figure 3.13 : Essais de traction



### 3.2.3 Greffage du POPZ(II) sur tissu Dyneema

Le "dyneema" est une fibre super tenace en polyéthylène mise au point initialement par la société DSM aux Pays Bas . Sa résistance est équivalente à quinze fois celle de l'acier et 2 fois celle de la fibre d'aramide. Elle est préparée selon la technique de "Gel Spinning", son pourcentage de cristallinité est supérieur à 70 %.

Pour notre étude, les échantillons nous ont été fournis par la société DSM.

#### 3.2.3.1 Propriétés physiques

Le greffage a été réalisé sur deux types de tissu. Leurs propriétés sont reportées dans le tableau 3.5.

	Type A	Type B
Référence	DSM HPF Style 504	DSM HPF Style 506
Tissage	Toile 1/1 Dyneema utilisé : SK66, 440 dTex*	Sergé croisé Twill 3/1 Dyneema utilisé : SK 66, 440 dTex
Masse surfacique (g/m <sup>2</sup> )	167 ± 5	145 ± 3
Tenacité du fil (cN/dTex)	25	25

Tableau 3.5

\* Tex : unité textile de masse linéique correspondant à la masse en gramme pour 1000 mètres de fil.

### **3.2.3.2 Greffage du POPZ(II)**

#### *3.2.3.2.1 Processus expérimental*

Après traitement plasma (200 W, 2 min), les tissus subissent le même traitement que celui utilisé pour les films de polyéthylène.

#### *3.2.3.2.2 Résultats*

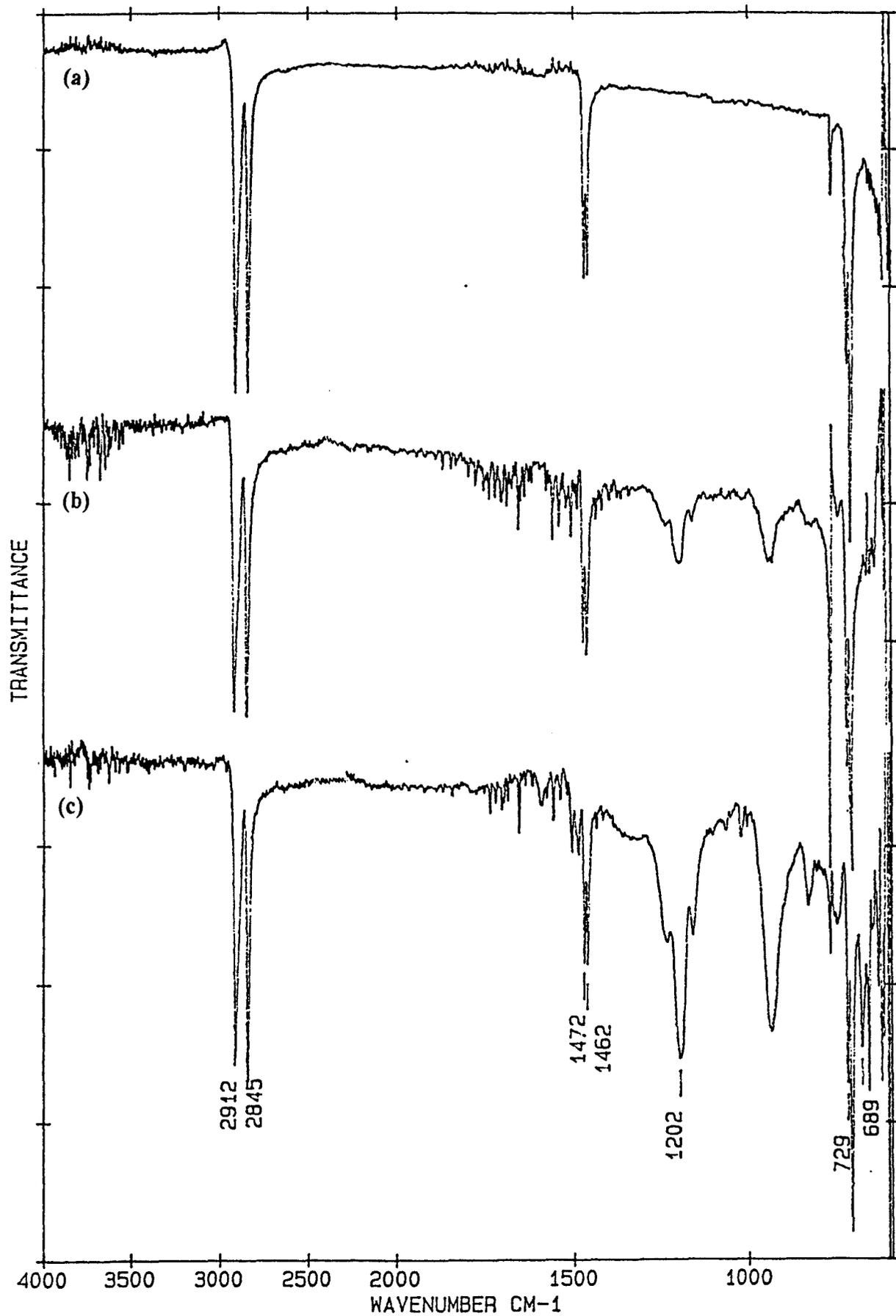
Le greffage a été mis en évidence par spectrométrie IR (ATR), et analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes obtenus en analyse enthalpique différentielle ont également été comparés.

##### **3.2.3.2.2.1 IR (ATR)**

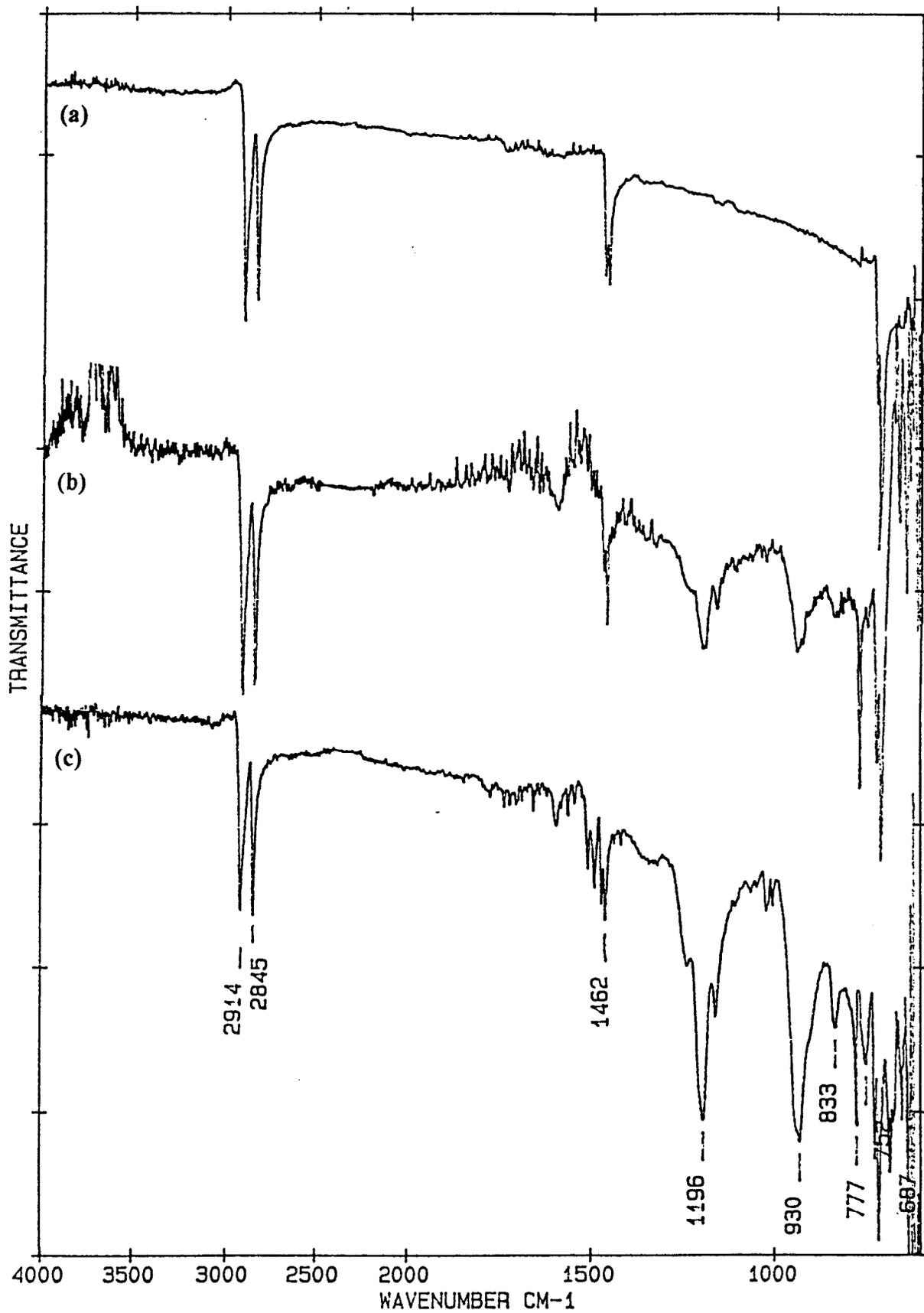
Pour chaque type de tissu, nous avons comparé les spectres obtenus à partir de solutions en POPZ(II) à 10 et 60 g/l avec celui du tissu de référence (figures 3.14 et 3.15).

Dans tous les cas, on peut y faire les mêmes remarques que dans le cas des films, à savoir une augmentation progressive de l'intensité des bandes propres au POPZ en fonction de la concentration.

Le greffage est plus important pour le tissu de type B que pour celui de type A. Ceci est vraisemblablement dû aux modes de tissage différents. De plus, dans ces deux cas, la quantité de phosphazène greffé est beaucoup moins importante que dans le cas des films de PEhd comme le laisse apparaître la comparaison des figures 3.14 et 3.5.



**Figure 3.14 :** Spectres IR (ATR) (a) Tissu type A Référence  
 (b) Tissu type A greffé POPZ(II) (10 g/l)  
 (c) Tissu type A greffé POPZ(II) (60 g/l)



**Figure 3.15 :** Spectres IR (ATR) (a) Tissu type B Référence  
 (b) Tissu type B greffé POPZ(II) (10 g/l)  
 (c) Tissu type B greffé POPZ(II) (60 g/l)

### 3.2.3.2.2.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Une analyse en DSC a été réalisée sur les deux types de tissu avant traitement plasma, après traitement plasma et enfin après greffage du POPZ(II);

La figure 3.16 représente le thermogramme obtenu pour un tissu de type A avant traitement plasma. Celui-ci se présente sous la forme d'un pic multiple (pics vers 150 ; 162 et 165°C). Les températures correspondantes ainsi que la chaleur de fusion sont reportées dans le tableau 3.6.

Echantillon		1 <sup>er</sup> pic (°C)	2 <sup>ème</sup> pic (°C)	3 <sup>ème</sup> pic (°C)	Chaleur totale de fusion (J/g)
Référence	Type A	150	161	164	294
	Type B	150	163	165	283
Après traitement plasma	Type A	150	162	166	285
	Type B	155	-	165	273
Après greffage du POPZ(II)	Type A	152	161	166	278
	Type B	152	163	165	269

**Tableau 3.6**

La température moyenne de fusion, qui est d'environ 20°C plus élevée que celle d'un PEhd classique, est à relier au procédé d'obtention de ces fibres (gel spinning puis étirage) et en particulier à la force d'étirage utilisée dans ce dernier (le point de fusion augmentant avec cette force).

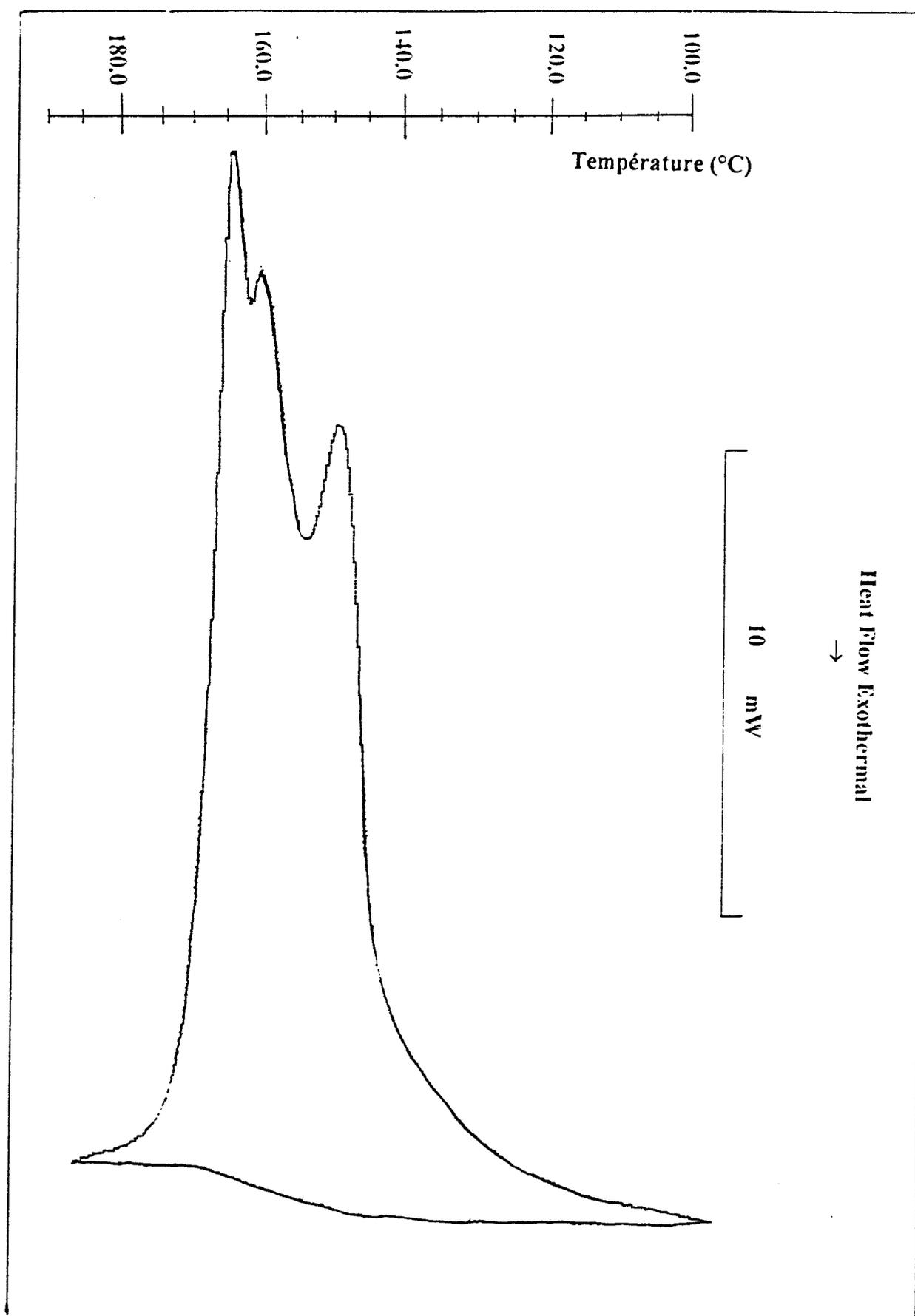


Figure 3.16 : Thermogramme du tissu de type A de Référence

Le profil du thermogramme est semblable à celui observé par Pennings et Coll.(81)-(82), dans le cas de fibres de PE ultra étirées, qui attribuent le premier de ces pics à la fusion des cristaux à chaînes repliées, le second à la transformation allotropique phase orthorhombique - phase hexagonale des cristaux à chaînes étendues et le troisième enfin à la fusion de la phase hexagonale.

Ces résultats montrent que les différents traitements n'affectent pas la température de fusion, par contre on note une très légère diminution de la chaleur de fusion donc une très faible diminution du taux de cristallinité.

#### 3.2.3.2.2.3 Analyse thermogravimétrique

Les courbes de décomposition thermique ont été réalisées :

- pour le tissu de référence de type A,
- pour ce dernier mais après greffage à des concentrations en POPZ(II) de 10 et 60 g/l,
- pour le POPZ(II).

Celles-ci sont représentées sur la figure 3.17.

Nous pouvons y faire les remarques suivantes :

- le Dyneema se décompose en deux étapes : l'une vers 260°C et l'autre vers 390°C,
- la courbe de décomposition thermique des tissus greffés se caractérise par un début de décomposition plus rapide que celui du Dyneema de référence et par la subsistance d'un résidu à la température de fin de décomposition du Dyneema (460°C) d'autant plus important que le taux de greffage est élevé. Ce dernier est cependant plus faible que celui noté dans le cas du PEhd greffé comme indiqué dans le paragraphe 3.2.3.2.2.1.

#### 3.2.3.2.2.4 Microscopie électronique à balayage

Les clichés représentés figures 3.18 et 3.19 mettent bien en évidence le recouvrement du tissu par le polyphosphazène.

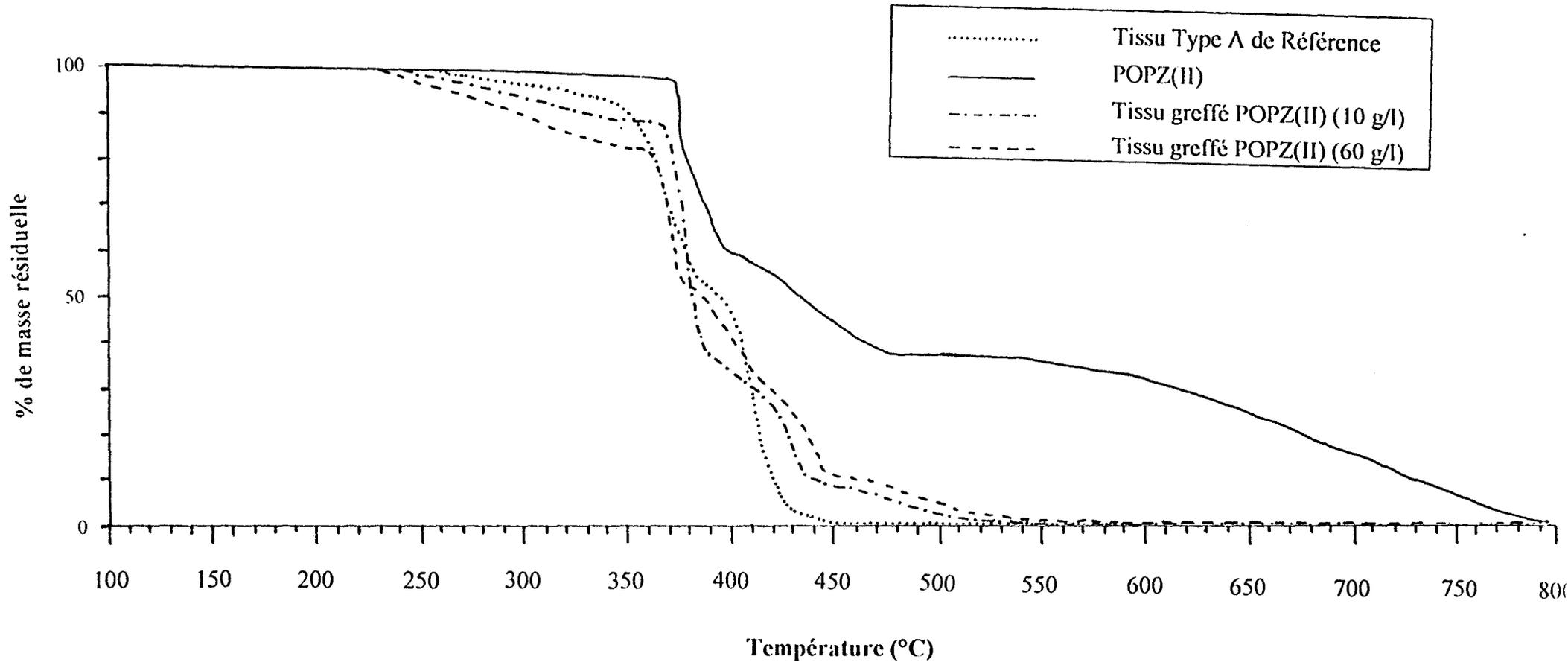


Figure 3.17 : Courbes thermogravimétriques

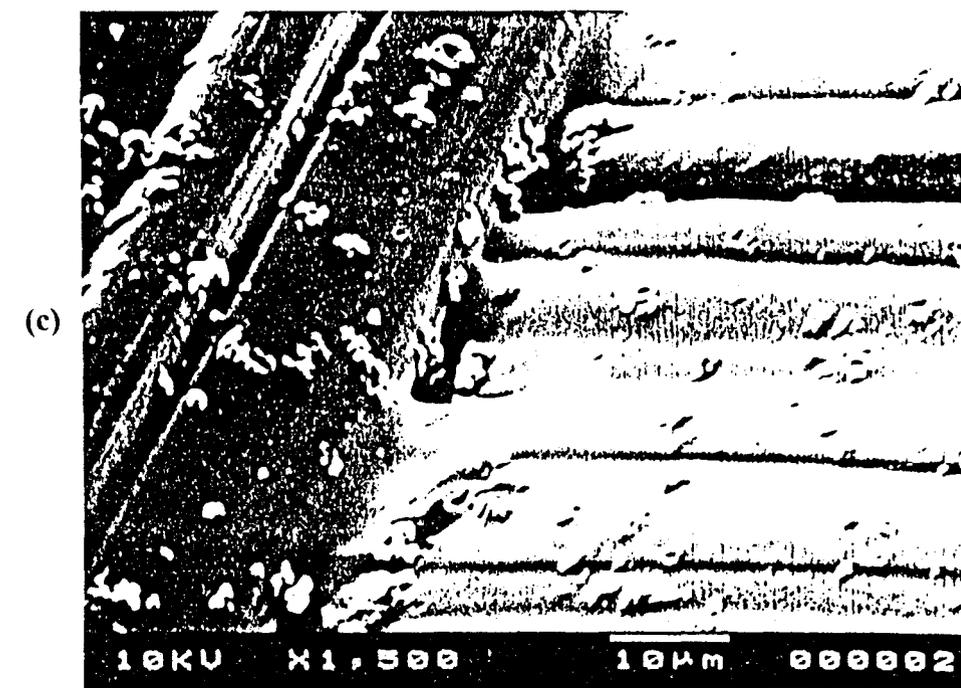
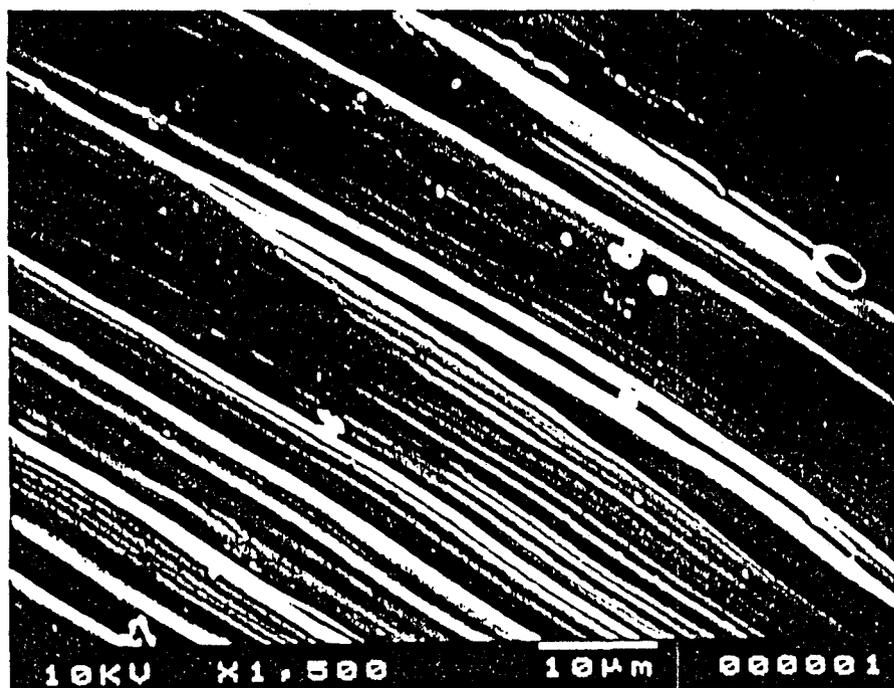
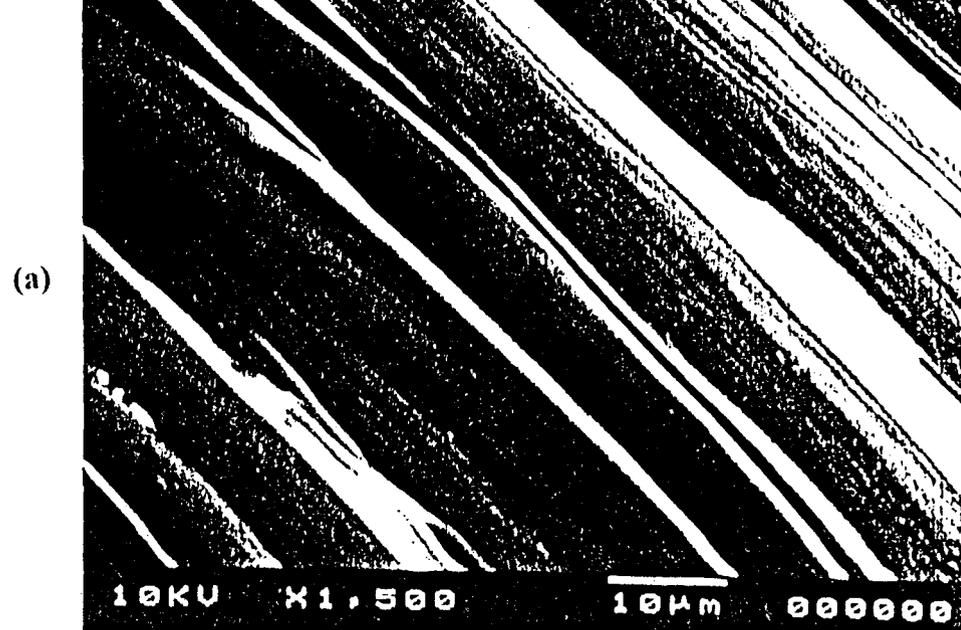
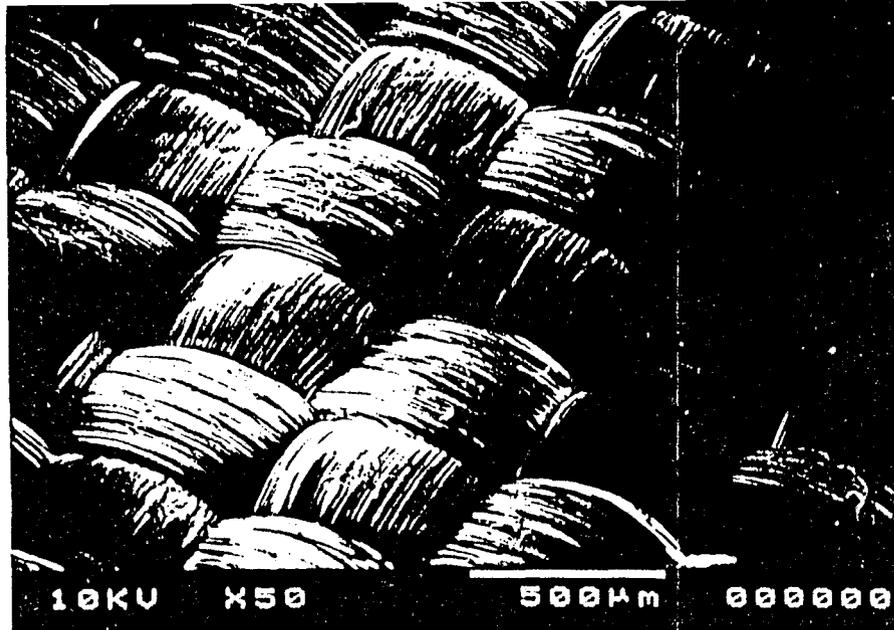


Figure 3.18 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage

(a) Tissu Type A Référence ;

(b) Tissu Type A greffé POPZ(II) (10 g/l) ; (c) Tissu Type A greffé POPZ(II) (60 g/l)

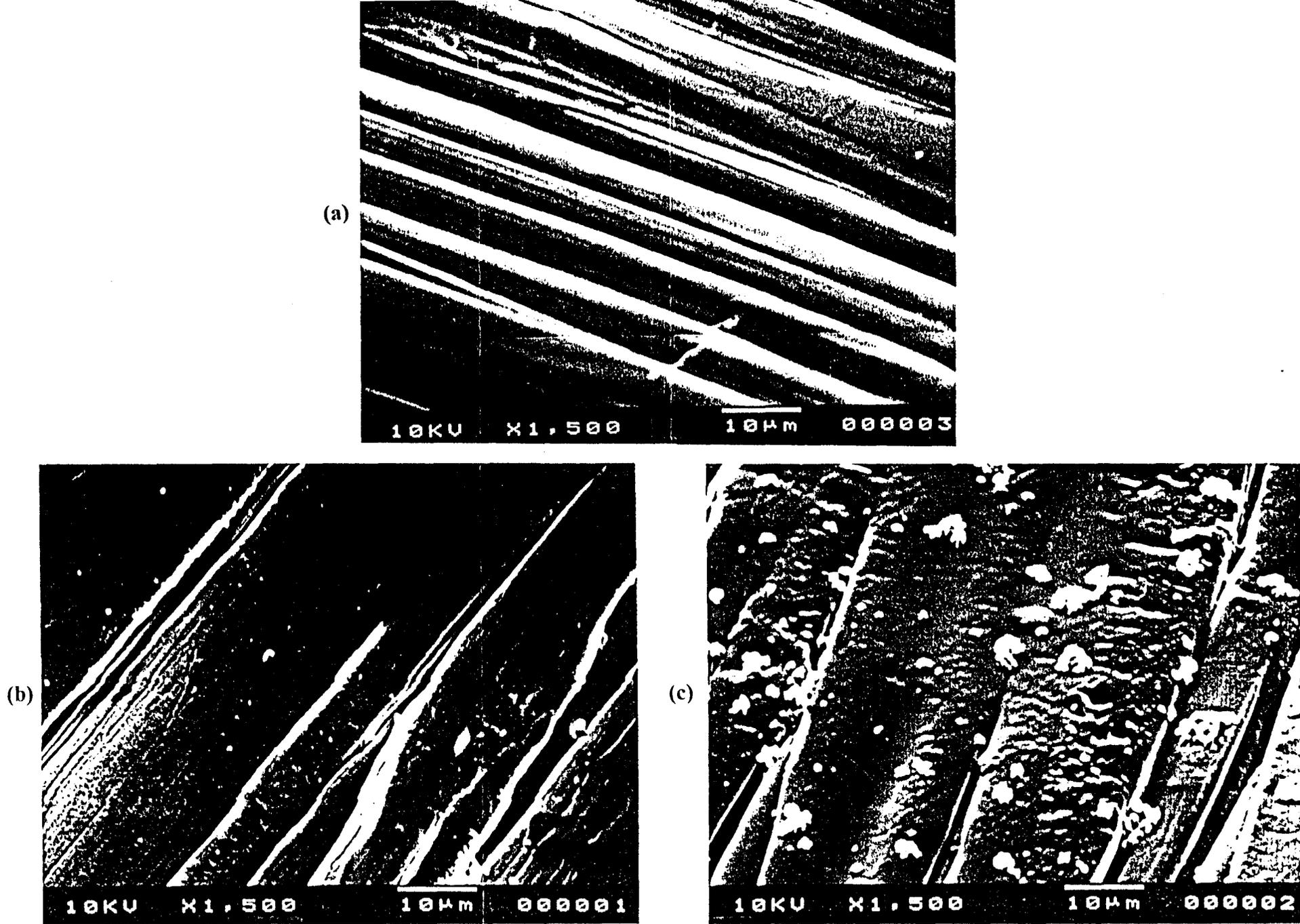


Figure 3.19 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage

(a) Tissu Type B Référence ;

(b) Tissu Type B greffé POPZ(II) (10 g/l) ; (c) Tissu Type B greffé POPZ(II) (60 g/l)

### 3.3 ANALYSE XPS

L'une des principales applications de l'ESCA en chimie des polymères concerne la mise en évidence de leurs modifications d'état de surface, celles-ci pouvant être obtenues par simple réaction chimique de greffage ou par simple traitement de surface, comme par exemple la décharge corona, l'ozonation et la photooxydation, la réticulation à l'aide d'espèces actives de gaz inertes "CASING" ou encore le traitement plasma.

Il était donc logique que dans notre cas, qui associe traitement plasma et réaction de greffage, nous utilisions cette technique pour la caractérisation du polyéthylène aux différents stades de sa modification.

Nous avons donc successivement analysé par XPS le polyéthylène de référence, ce même polyéthylène ayant subi un traitement plasma oxygène, le polyphosphazène fonctionnalisé POPZ(II) utilisé en tant que greffon, et enfin le polyéthylène après greffage du POPZ(II).

#### 3.3.1 Analyse du Polyéthylène de référence

Nous avons reporté figure 3.20 le spectre photoélectronique global (de 0 à 1500 eV) obtenu avec le polyéthylène non traité.

On n'y relève que le signal correspondant aux photoélectrons  $C_{1s}$ , celui des photoélectrons  $O_{1s}$  étant inexistant même en expansion d'échelle.

Le profil du signal  $C_{1s}$  caractéristique du PE (figure 3.21), centré à 285 eV en énergie de liaison (tableau 3.7), est asymétrique vers les hautes énergies de liaison. Cette asymétrie a été attribuée à l'excitation de la vibration C - H au cours du processus de photoionisation du niveau  $1s^{(69)}$ .

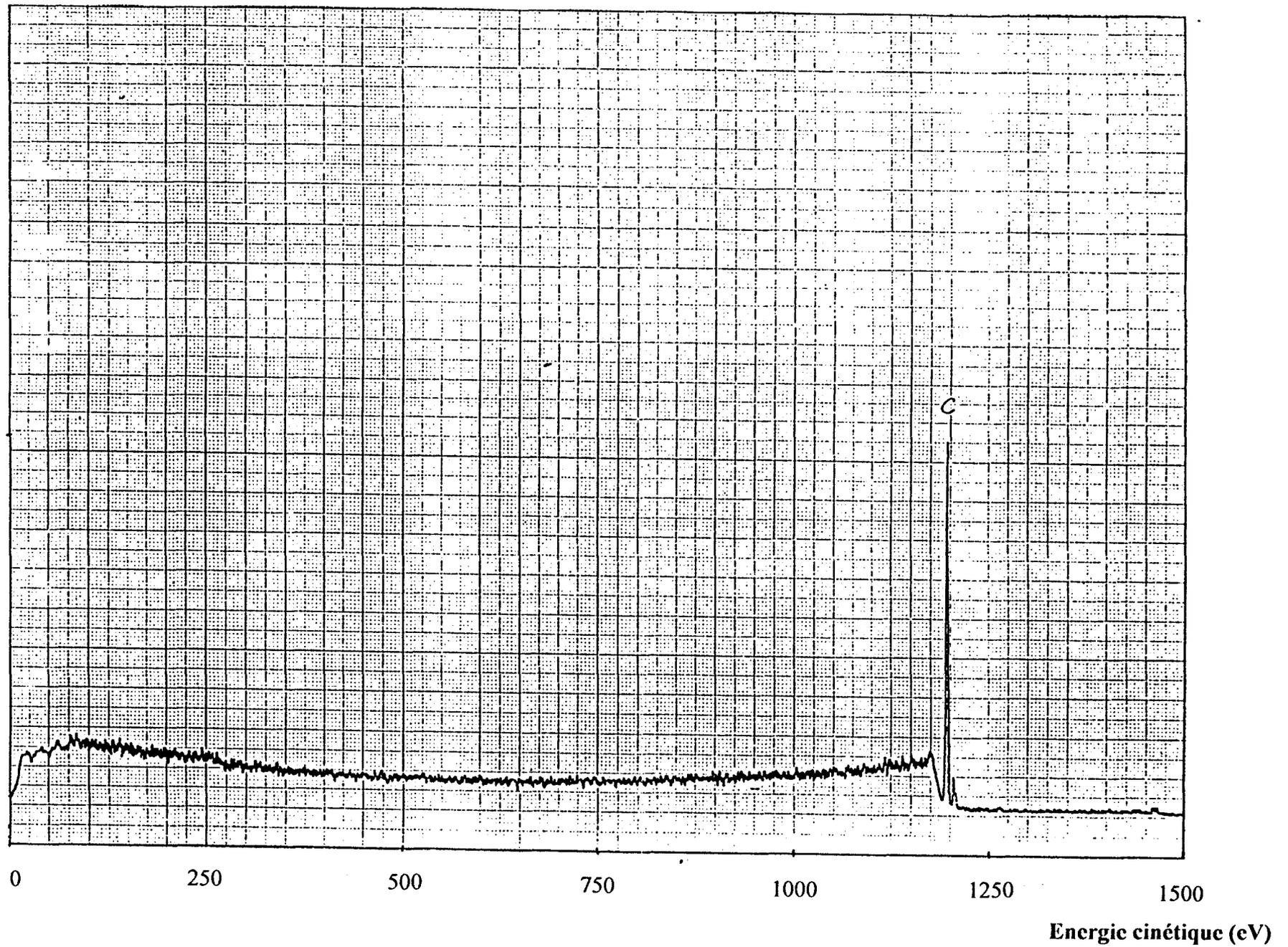


Figure 3.20 : Spectre photoélectronique global du polyéthylène référence

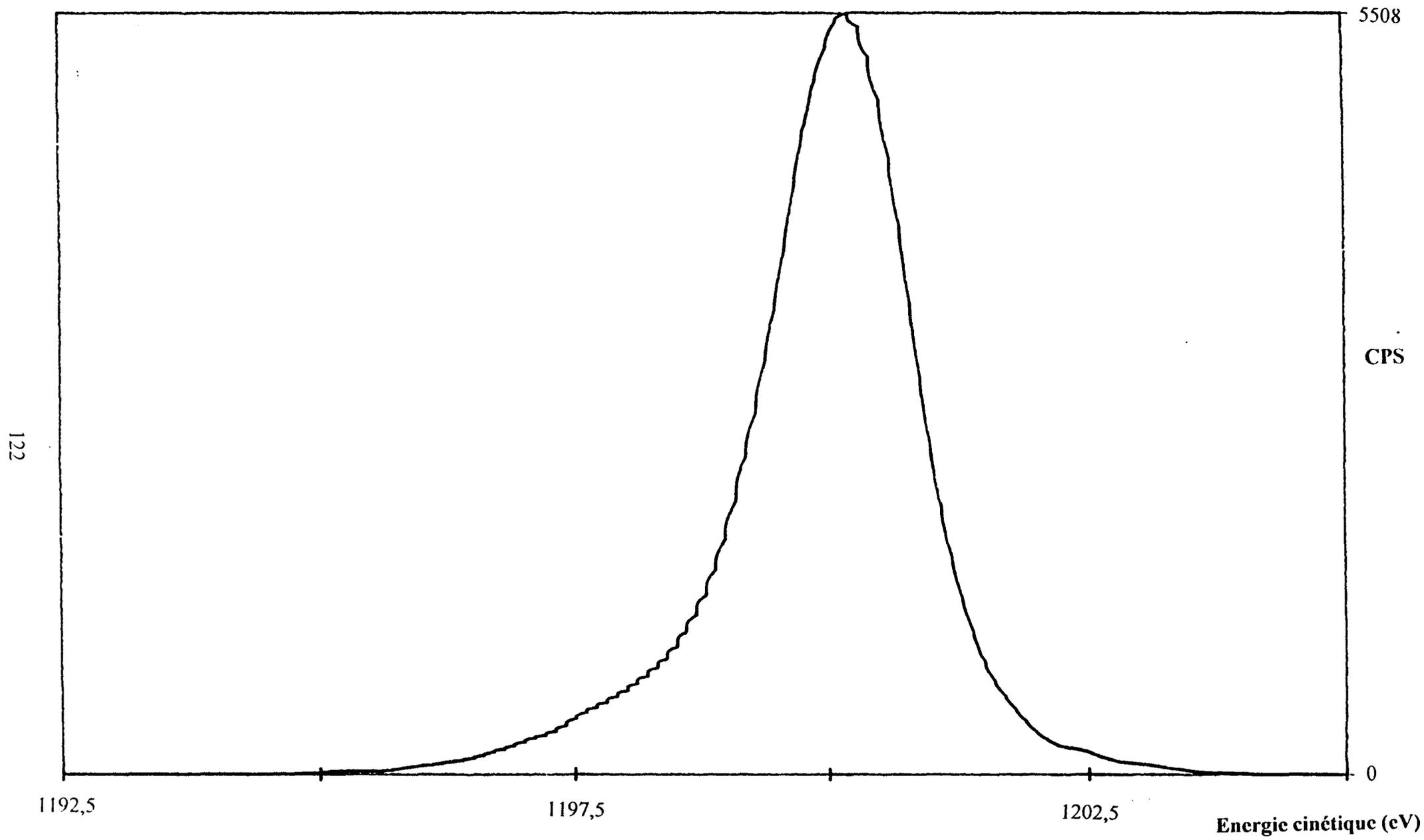


Figure 3.21 : Photopic  $C_{1s}$  du polyéthylène référence

Tableau 3.7 : Energie de liaison

	C1s	O1s	N1s	P2p	Observations
PE	285 (1,6)	-	-	-	- profil asymétrique - absence d'oxygène
PE traité plasma	285 (1,8) + épaulement haute énergie*	533,2 (2,9)	-	-	- déformation du profil C1s, apparition de composantes dus à des espèces C oxydées - pic O1s semble symétrique
POPZ déposé sur feuille d'or	285 (2,1) + épaulement haute énergie + satellite	533,5 (2,0) + épaulement basse énergie*	398,0 (2,1) + épaulement haute énergie	134,1 (2,4) + épaulement haute énergie	- référence : maximum pour C1s (couche épaisse, on n'analyse pas l'or) - épaulement ou asymétrie des pics O1s, N1s, P2p
5PN	285 (2,3) + épaulement haute énergie + satellite	533,3 (2,4)	397,7 (2,0)	134,0 (2,4)	- pas d'évolution des profils N1s et P2p, par contre O1s est plus large
10PN	285 (2,2) + épaulement haute énergie + satellite	533,5 (2,3)	398,0 (2,0)	134,1 (2,4)	- pas d'évolution des profils N1s et P2p, par contre O1s est plus large
20PN	285 (2,1) + épaulement haute énergie + satellite	533,4 (2,2)	397,9 (1,9)	134,1 (2,2)	- mêmes remarques que pour le POPZ déposé sur feuille d'or
10PN / $\theta = 30^\circ$	285 (2,1) + épaulement haute énergie + satellite	533,7 (2,1)	398,1 (1,9)	134,1 (2,3)	- mêmes remarques que pour le POPZ déposé sur feuille d'or

\* en énergie de liaison

( ) largeur à mi hauteur exprimée en eV

Les défauts superficiels de polymérisation, la charge du PE peuvent également être à l'origine de cette asymétrie.

Ce même PE servira pour toutes les analyses qui seront effectuées dans la suite de cette étude.

### 3.3.2 Analyse du polyéthylène traité plasma oxygène

Le spectre photoélectronique global obtenu avec le même PE que précédemment mais cette fois traité plasma O<sub>2</sub> laisse apparaître, en plus du signal C<sub>1s</sub> vers 1200 eV, un signal dû aux photoélectrons O<sub>1s</sub> vers 950 eV (figure 3.22).

#### 3.3.2.1 Photopic O<sub>1s</sub>

L'analyse détaillée (figure 3.23 et tableau 3.7) du photopic C<sub>1s</sub> de l'oxygène montre un signal large (2,9 eV) et quasi-symétrique centré à 533,2 eV en énergie de liaison. Dans la bande d'énergie 531 - 535 eV, les différentes espèces "oxygène" liées à l'élément carbone possèdent des énergies de liaison bien définies<sup>(70)</sup> que nous avons reportées sur la figure 3.23 et dans le tableau 3.8.

Groupement	Energie de liaison (eV)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{C} \end{array} \quad (\text{H})$	533,7
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	532,8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	532,2

**Tableau 3.8 :** Energies de liaison du niveau O<sub>1s</sub> pour différentes fonctions<sup>(70)</sup>

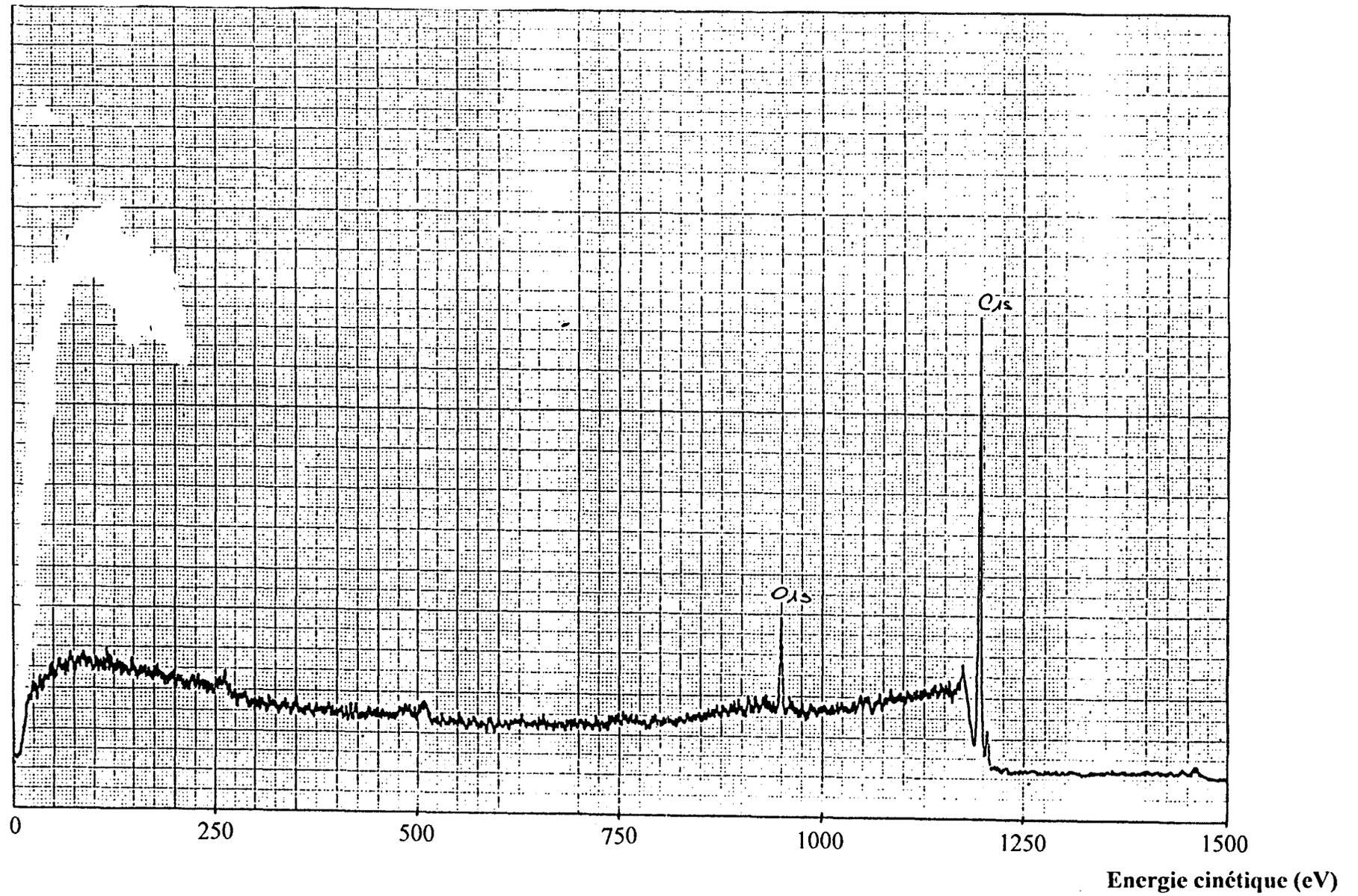
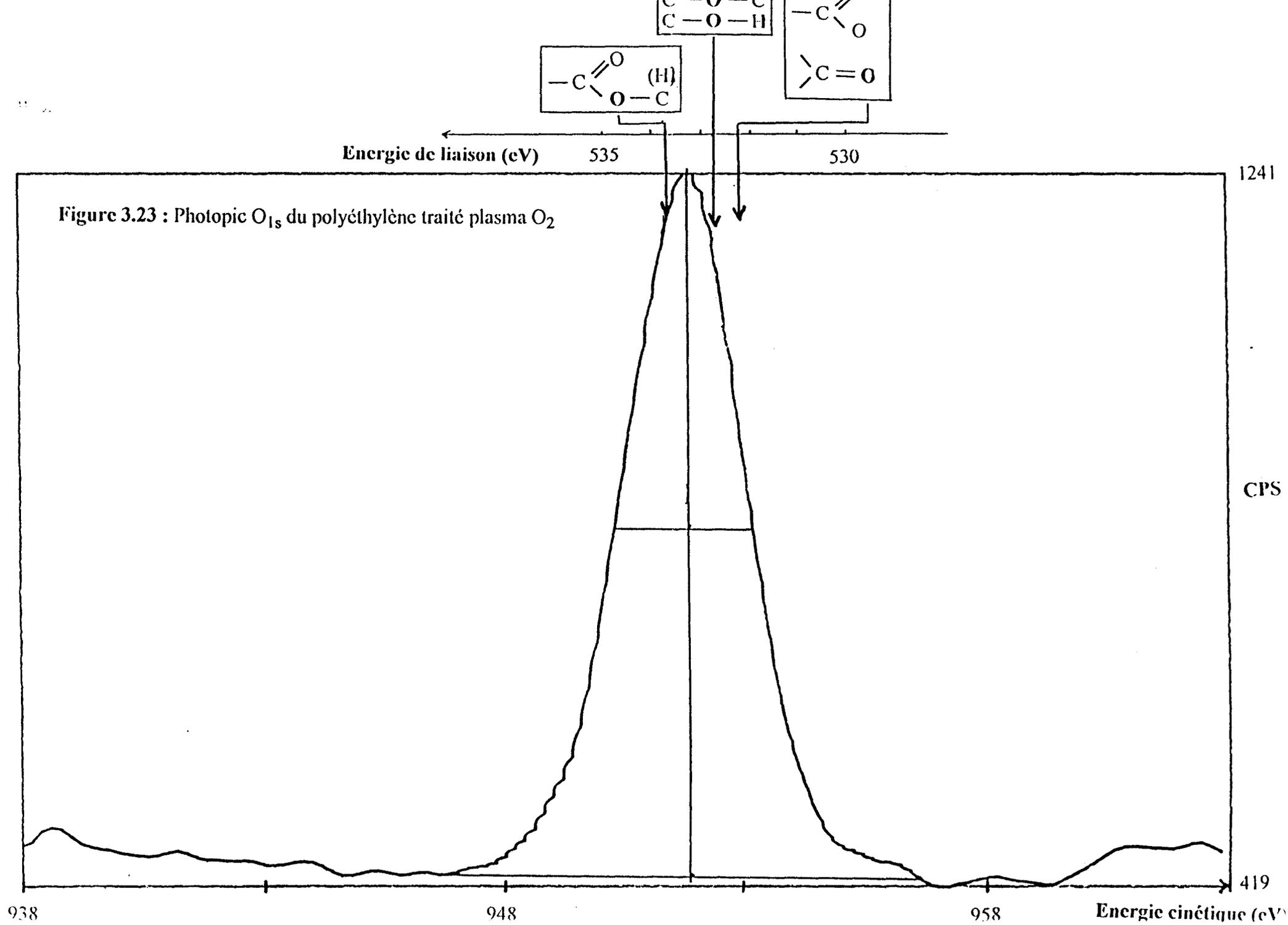


Figure 3.22 : Spectre photoélectronique global du polyéthylène traité plasma O<sub>2</sub>



L'absence de toute structure nette (épaulement ou vallée) ne permet pas la quantification des différentes fonctions.

### 3.3.2.2 Photopic C<sub>1s</sub>

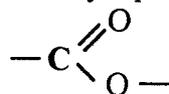
Nous avons reporté sur la figure 3.24 les spectres C<sub>1s</sub> obtenus avant et après traitement plasma O<sub>2</sub>. Leur comparaison met en évidence dans la bande d'énergie 285 - 290 eV la formation de fonctions oxydées du carbone. Les énergies de liaison du niveau C<sub>1s</sub> dans ces différentes fonctions oxydées sont également bien connues<sup>(70),(71)</sup>. Elles sont reportées sur la figure 3.24 et dans le tableau 3.9.

Groupement	Energie de liaison (eV)	
	Réf. (70)	Réf. (71)
	289,2 288,9	290,5
	287,7	288,2
	286,6	286,2
	285,7	
	285,4	

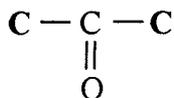
**Tableau 3.9 :** Energies de liaison du niveau C<sub>1s</sub> pour différentes fonctions



On peut constater que les types de carbone susceptibles d'être présents vont du carbone carbonyle présent dans le groupement :



à celui non oxydé présent dans une cétone :



Ces résultats sont conformes à ceux relevés dans la littérature<sup>(72)</sup>.

Il est bon de noter que la caractérisation du PE traité par plasma O<sub>2</sub> est effectuée sur un échantillon exposé à l'air. Cela est susceptible de modifier la nature des espèces réactives initialement greffées ou implantées par la fixation d'oxygène et/ou d'eau atmosphériques.

Cela a été vérifié dans le cas du polystyrène<sup>(73)</sup> pour lequel un accroissement de la concentration atomique en oxygène est effectivement observé lorsque la durée d'exposition à l'air augmente.

En tout état de cause, l'état de surface tel que nous le caractérisons correspond à celui réel sur lequel s'effectue ensuite le greffage du polyphosphazène.

Le taux de fixation d'oxygène est de  $1,37 \cdot 10^{-2}$ , il représente le rapport atomique  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$  de la couche superficielle accessible à l'analyse XPS, sans préjuger du mode de distribution de l'oxygène dans cette couche.

Cependant les travaux de Chaoting et Coll<sup>(76)</sup> ont montré que le traitement plasma sous oxygène de fibres de PE Ultra High Molecular Weight provoque la formation de quatre types de groupements polaires oxygénés - C - OH, - C = O, - C(O)OH et O = C - O - dans les proportions respectives 37%, 8,5%, 5,5% et 2,3%.

### 3.3.3 Analyse du polyphosphazène fonctionnalisé POPZ(II)

Les caractéristiques photoélectroniques propres au polyphosphazène POPZ(II) (photopics  $P_{2p}$ ,  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $N_{1s}$ ) ont été obtenues à partir d'une couche infiniment épaisse déposée sur une feuille d'or à l'aide d'une solution du polymère dans le xylène (concentration de 100 g/l). Les spectres correspondants sont représentés figure 3.25.

Dans le tableau 3.7 (ligne3) sont reportées les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteur exprimées en eV, et dans le tableau 3.10 les intensités absolues ainsi que les stoechiométries atomiques  $n_O$ ,  $n_P$ ,  $n_N$  relatives au nombre d'atomes de carbone  $n_C$ .

L'examen de la figure 3.25 permet les remarques suivantes :

- le photopic principal  $C_{1s}$  présente une asymétrie due à plusieurs facteurs : d'une part à l'écart de 0,25 eV existant entre les énergies de liaison des carbones de type aliphatique et de type aromatique<sup>(73)</sup>, et d'autre part à la présence de carbones oxydés de type C - O présents dans les substituants du POPZ,
- la fonction anhydride succinique portée par le substituant représente un nombre d'atomes de carbone de l'ordre 0,6% (elle ne peut donc pas être décelée sur ce spectre),
- nous observons vers 291,5 eV la structure satellite de type shake-up de la transition  $\pi$  vers  $\pi^*$  des noyaux aromatiques,
- les énergies de liaison des niveaux  $N_{1s}$  (398 eV) et  $P_{2p}$  (134,1 eV) caractérisent les atomes d'azote et de phosphore présents dans le squelette. Les profils de ces photopics présentent une légère asymétrie vers les hautes énergies de liaison (400 eV pour  $N_{1s}$  et 135,5 eV pour  $P_{2p}$ ) qui pourrait être attribuée pour le phosphore à un environnement plus oxygéné (P=O),
- l'énergie de liaison de l'oxygène  $O_{1s}$  à 533,5 eV est attribuée à l'oxygène intermédiaire de liaison entre les atomes de phosphore et les substituants. La légère asymétrie du pic  $O_{1s}$  est ici observée vers les faibles énergies de liaison (531,5 - 532 eV),
- les stoechiométries atomiques calculées  $n_O/n_C$  et  $n_P/n_C$  des couches accessibles à l'analyse SPX sont en accord avec la stoechiométrie du polymère POPZ(II) (tableau 3.10). Cependant, les

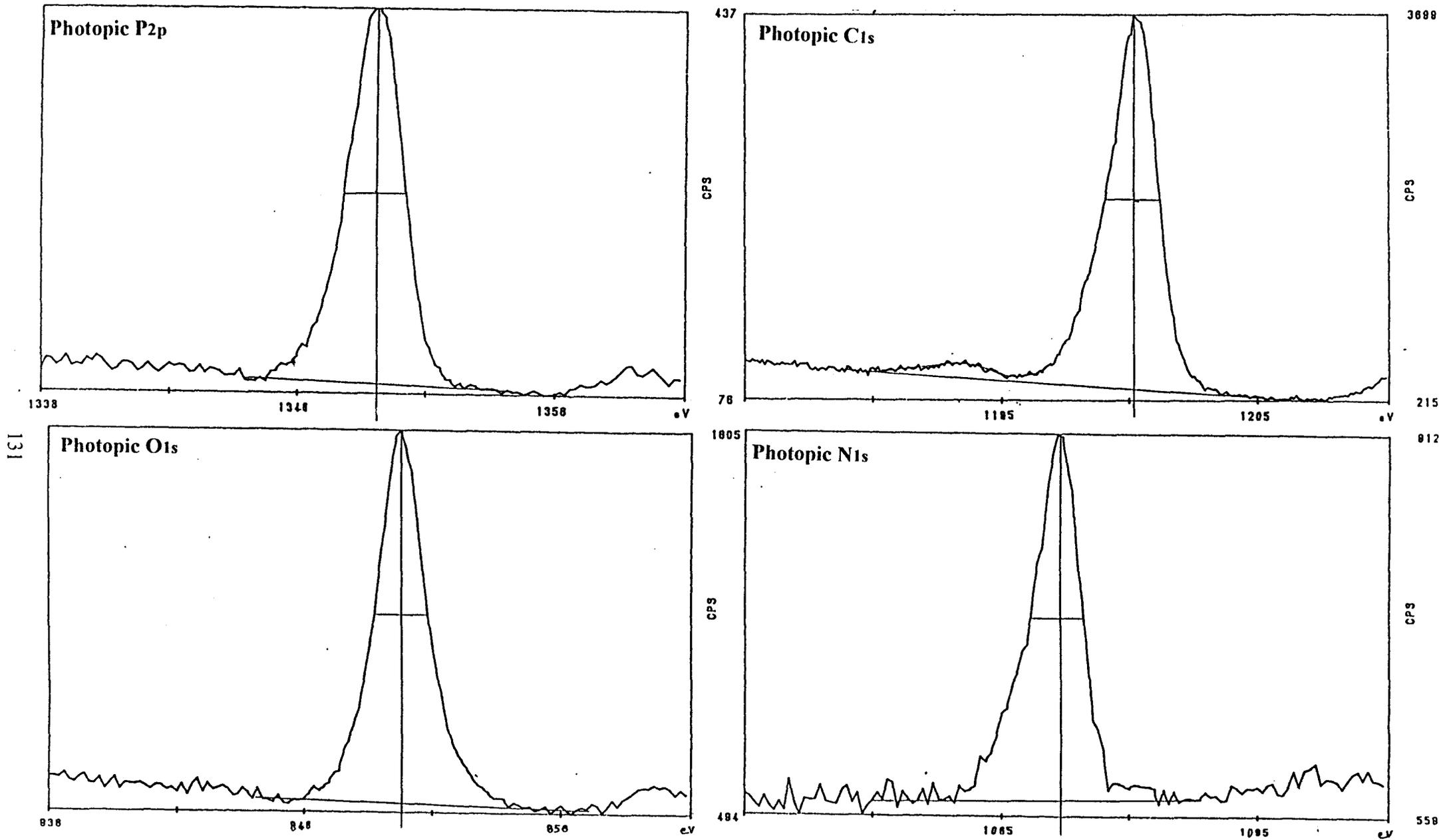


Figure 3.25 : Caractéristiques photoélectroniques du POPZ(II)

**Tableau 3.10**

Stoechiométrie des couches accessibles à l'analyse ESCA

	nO/nC	nN/nC	nP/nC	nP/nN	
PE	0				
PE traité plasma	$13,7 \cdot 10^{-2}$				
POPZ déposé sur une feuille d'or	$15,9 \cdot 10^{-2}$ $15,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$ $7,3 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$ $7,3 \cdot 10^{-2}$	1,12 1	rapport théorique
5PN	$17 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	1,05	
10PN	$20 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	1,10	
10PN / $\theta = 30^\circ$	$18 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	1,14	
20PN	$20 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	1,14	

Intensité Absolue

	C1s	O1s	N1s	P2p
PE	10832			
PE traité plasma	9234	2468		
POPZ déposé sur une feuille d'or	8822	2778	869	955
5PN	8722	2888	688	710
10PN	8193	3164	750	799
10PN / $\theta = 30^\circ$	7536	2609	720	794
20PN	8579	3278	844	935

stoechiométries  $n_O/n_C$  et  $n_N/n_C$  semblent sensiblement supérieures et inférieures aux valeurs théoriques, ce qui correspond à un excès d'oxygène<sup>(77)</sup> et un défaut d'azote dans les couches de surface du POPZ\* .

### **3.3.4 Analyse du polyéthylène après greffage du polyphosphazène POPZ(II)**

Après traitement du polyéthylène par traitement plasma  $O_2$ , trois échantillons ont été immergés dans trois solutions de POPZ dans le xylène de concentrations de 5, 10 et 20 g/l puis traités selon le protocole opératoire décrit précédemment (chapitre 2).

Ces échantillons, respectivement appelés 5PN, 10PN et 20PN, ont ensuite été analysés.

#### **3.3.4.1 Positions et profils des raies**

Les signaux relevés dans les spectres sont reportés dans le tableau 3.7 (lignes 4, 5, 6).

La détection des signaux  $N_{1s}$  et  $P_{2p}$  atteste de la présence du POPZ à la surface du polyéthylène.

Leurs caractéristiques photoélectroniques (position en énergie de liaison et largeur à mi-hauteur) sont tout à fait identiques à celles déterminées avec le film POPZ infiniment épais déposé sur feuille d'or (tableau 3.7 (ligne3)). En ce qui concerne les pics  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  nous n'observons pas de variation de leur position (à la précision des mesures :  $\pm 0,2$  eV). Par contre de très sensibles évolutions de leur profil sont à noter.

Pour le pic  $C_{1s}$ , la vallée entre le pic principal et la structure satellite se comble - position pointée "A" sur la figure 3.26, ce qui correspond à la présence de fonctions oxydées du carbone (tableau 3.9) plus particulièrement pour le 10PN. Les largeurs à mi-hauteur ( $C_{1s}$  et  $O_{1s}$ ) se réduisent et tendent vers celles observées avec le POPZ(II).

---

\* La composition théorique est calculée à partir de la RMN  $^1H$  du POPZ non fonctionnalisé

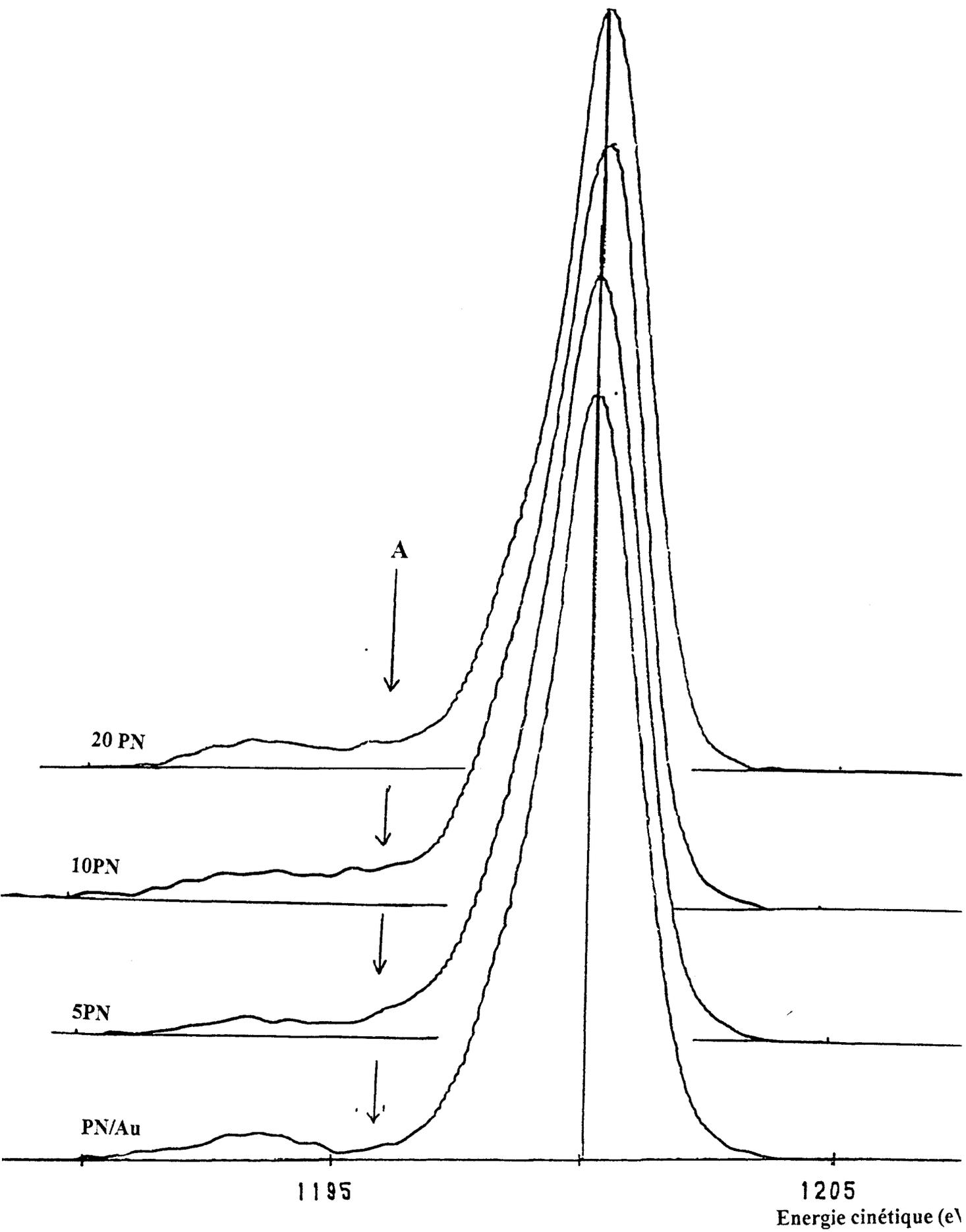


Figure 3.26 : Profil C1s en fonction de la concentration en POPZ(II)

### 3.3.4.2 Evolutions des stoechiométries atomiques

Dans le tableau 3.10 nous avons reporté les stoechiométries atomiques des couches accessibles à l'analyse ESCA. Les rapports  $n_N/n_C$  et  $n_P/n_C$  ne deviennent conformes à ceux déterminés avec le polyphosphazène en couche infiniment épaisse que pour l'échantillon 20PN. Pour les échantillons 5PN et 10PN, nous observons des valeurs plus faibles alors que le rapport  $n_P/n_N$  conserve, lui, la valeur caractéristique du film POPZ. Pour ces deux derniers échantillons le film de polyphosphazène possède une épaisseur finie, inférieure à la profondeur analysée si bien que le signal  $C_{1s}$  comporte une contribution issue du substrat polyéthylène, contribution qui se réduit à mesure que l'épaisseur du film POPZ croît. L'écart à la stoechiométrie que cette contribution induit permet d'estimer l'épaisseur moyenne du film POPZ. Celle-ci est de 45 Å pour le 5PN et 76 Å pour le 10PN (le calcul correspondant est reproduit en annexe page ).

Pour l'échantillon 20PN, l'épaisseur est au moins équivalente à  $3\lambda$  soit environ 90 à 100 Å ( $\lambda$  étant le libre parcours des photoélectrons  $C_{1s}$  dans le polymère POPZ). Une épaisseur équivalente à  $3\lambda$  atténue le signal  $C_{1s}$  issu du PE de 95%.

Le rapport  $n_O/n_C$  obtenu avec l'échantillon POPZ en couche infiniment épaisse, soit  $15,9 \cdot 10^{-2}$  (tableau 3.10), correspond sensiblement à la valeur théorique déduite de la composition du polyphosphazène. A l'instar du comportement des rapports  $n_N/n_C$  et  $n_P/n_C$  en fonction de la charge en polyphosphazène, nous pouvons nous attendre à ce que le rapport  $n_O/n_C$  soit inférieur à la valeur théorique pour les 5PN et 10PN et égale à cette valeur pour le 20PN. En fait, il n'en est rien et le rapport  $n_O/n_C$  est toujours supérieur ( $17 \cdot 10^{-2}$  pour le 5PN et  $20 \cdot 10^{-2}$  pour les 10PN et 20PN).

Une analyse en résolution angulaire (effectuée avec un angle d'émergence de  $30^\circ$  par rapport à la surface) a été réalisée sur l'échantillon 10PN (figure 3.27).

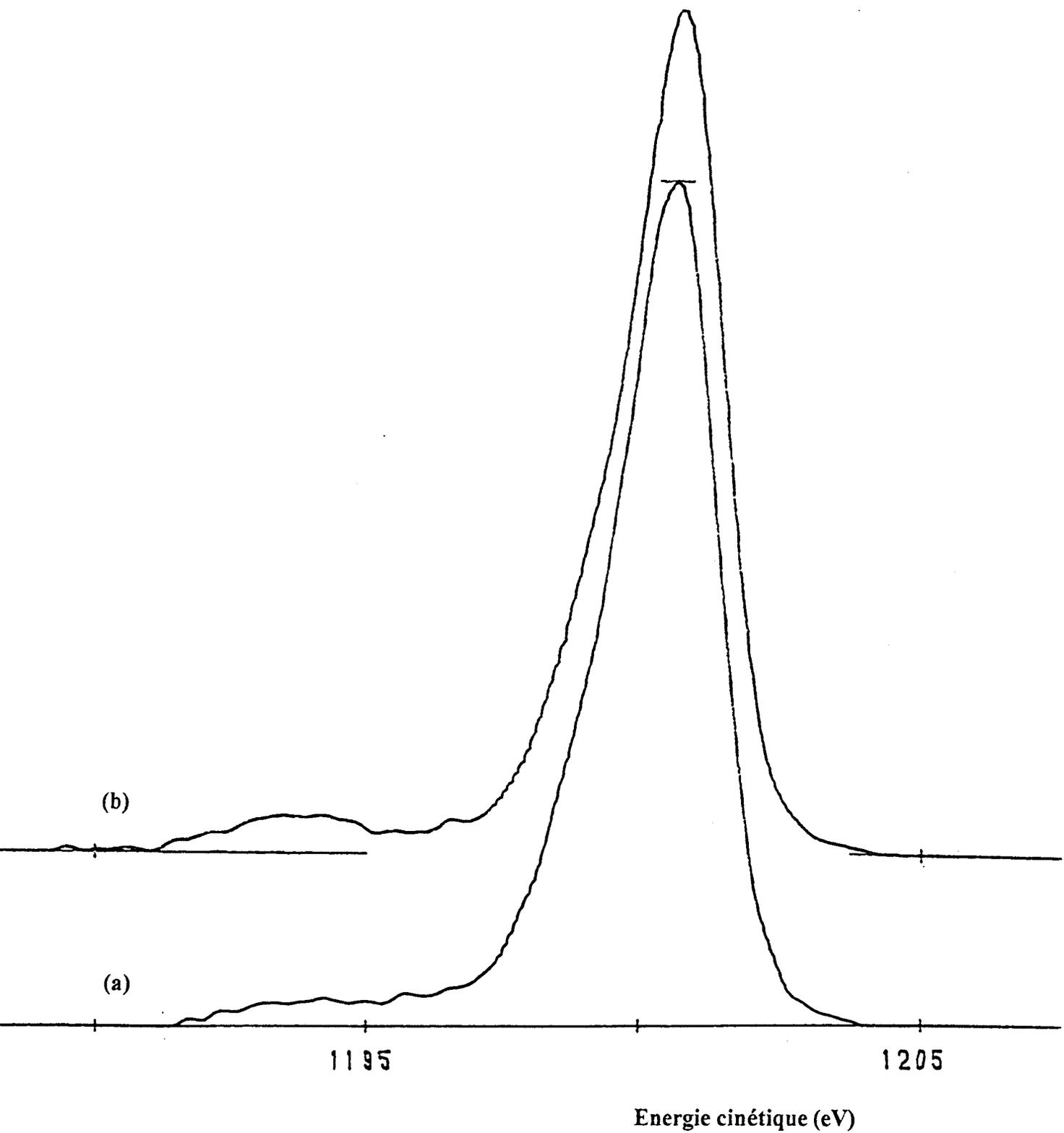


Figure 3.27 : Analyse du Photopic C<sub>1s</sub> en résolution normale (a) et angulaire de 30° (b) du 10 PN

On remarque que les rapports  $n_N/n_C$  et  $n_P/n_C$  augmentent et deviennent équivalents à ceux obtenus avec le polyphosphazène déposé sur une feuille d'or, le rapport  $n_O/n_C$ , quant à lui, diminuant de  $20.10^{-2}$  à  $18.10^{-2}$  pour se rapprocher par valeur supérieure du rapport  $n_O/n_C$  dans le POPZ en couche infiniment épaisse (tableau 3.10 (ligne 6)).

Le profil du pic  $C_{1s}$  évolue également (figure 3.27), la comparaison des spectres montre qu'en émergence rasante la vallée pointée "A" (correspondant aux fonctions oxydées du carbone) se creuse, la structure satellite ( $\pi$  vers  $\pi^*$ ) augmentant très sensiblement.

Ces observations montrent que ces fonctions oxydées sont localisées dans les couches internes, vraisemblablement au niveau de l'interface polyphosphazène/polyéthylène où leur densité serait importante. Cela pourrait expliquer pourquoi le rapport  $n_O/n_C$  des échantillons 5PN et 10PN est supérieur à la valeur théorique.

En effet, on a vu que dans ces deux cas, les épaisseurs de polyphosphazène sont telles que l'interface polyphosphazène/polyéthylène est encore accessible à l'analyse ESCA et le fait de faire croître la couche de POPZ diminue donc la contribution des couches plus profondes du PE à faible densité d'oxygène et augmente corrélativement la densité apparente  $n_O/n_C$  des couches analysées.

Pour l'échantillon 20PN, étudié uniquement en émergence normale, le rapport  $n_O/n_C$  est encore égal à  $20.10^{-2}$  alors que l'interface est à la limite d'accession à l'analyse ESCA.

Deux analyses XPS en émergence normale et à  $30^\circ$  d'un échantillon de PE traité plasma  $O_2$  ont été réalisées dans le but de vérifier la ségrégation des fonctions oxydées du carbone à l'interface PE/POPZ.

Dans le premier cas on trouve un rapport stoechiométrique  $n_O/n_C$  égal à 0,24 et dans le second cas  $n_O/n_C$  est égal à 0,39. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse précédente.

Afin de juger de la stabilité des espèces créées lors du traitement plasma, ce même échantillon a été soumis à la même analyse en émergence normale après un vieillissement de six jours en flacon fermé. Le rapport  $n_O/n_C$  trouvé (0,22), qui est très proche du précédent, prouve la stabilité des fonctions créées.

Il a d'autre part été montré que ce rapport est équivalent quelle que soit la face du film de PE analysée.

A ce stade de l'étude une remarque peut être faite. Par analyse XPS, on trouve que l'épaisseur du film de POPZ à la surface du PE est inférieure à la profondeur analysée de l'ordre de 80 Å pour un greffage réalisé à partir d'une solution de POPZ(II) à 10 g/l. Le calcul correspondant est fait selon un modèle qui fait abstraction de la diffusion possible de POPZ dans le PE.

Or connaissant la surface du film de PE et la masse volumique du POPZ(II), il est possible de calculer pour le même échantillon l'épaisseur que devrait avoir ce film de POPZ à partir de la masse déposée.

Malgré le peu de précision sur la pesée, on peut ainsi montrer qu'elle est nettement supérieure à celle obtenue par analyse XPS, de l'ordre de 0,15 µm. Cela résulte probablement d'une diffusion importante du polyphosphazène à l'intérieur du PE.

Une remarque équivalente a été faite par Allcock<sup>(74)</sup> dans le cas du greffage du poly[bis((méthoxyéthoxy)éthoxy)phosphazène] sur polypropylène, polychlorure de vinyle, polyéthylène téréphtalate et polycarbonate.

# CHAPITRE 4

*Greffage par voie radicalaire de POPZ sur  
polyéthylène*

*Evaluation des propriétés feu des films ou  
tissus modifiés*

## INTRODUCTION

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il était possible de greffer des polyphosphazènes sur des polymères organiques sous réserve d'introduire à leurs surfaces des fonctions chimiques susceptibles de réagir entre elles.

Obtenir le même résultat, mais en faisant appel à des réactions de nature radicalaire, nous est apparu intéressant. En cas de succès, cela permettrait d'envisager une simplification du procédé, l'étape du traitement thermique pouvant être remplacée par exemple par une simple exposition aux U.V. ou un bombardement électronique.

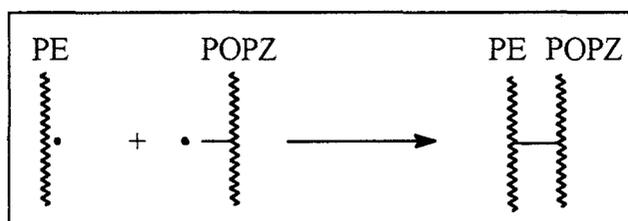
Nous avons donc utilisé pour cette étude les deux POPZ porteurs d'une fonction insaturée, la réaction étant celle d'un des deux POPZ avec le polyéthylène en présence de peroxyde.

Une comparaison des résultats en ce qui concerne le taux de greffage et la résistance à la chaleur, obtenus dans les deux types de réaction, chimique et radicalaire, est également présentée dans ce chapitre.

## 4.1 GREFFAGE DES POPZ(III) ET (IV) SUR LE POLYETHYLENE PAR VOIE RADICALE

### 4.1.1 Réaction

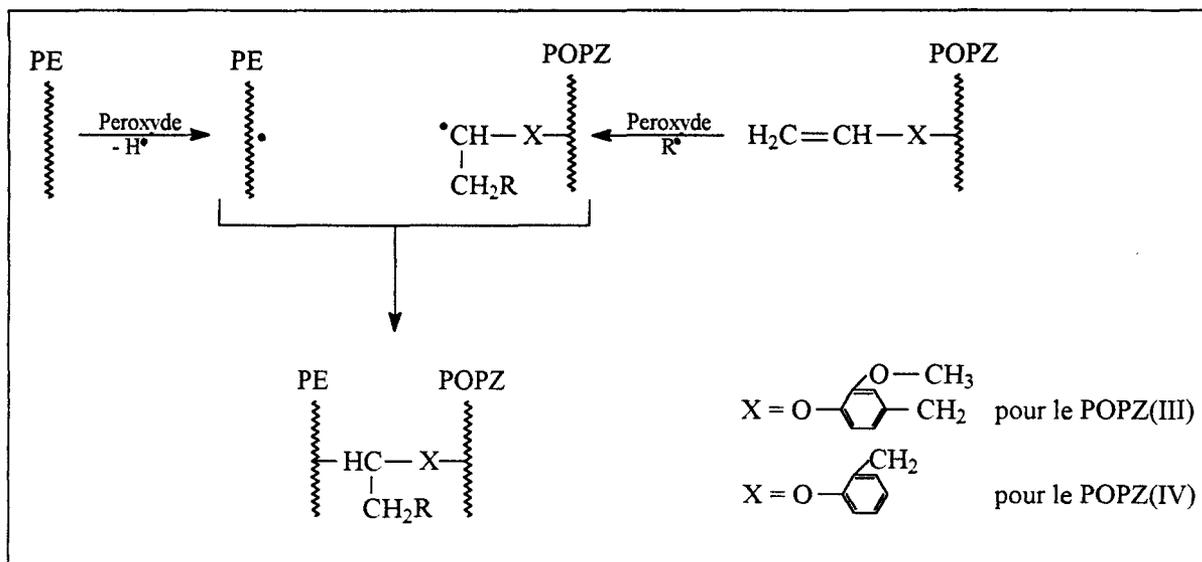
Le principe retenu pour ce type de greffage repose sur la réaction possible entre macroradicaux de type polyphosphazène et polyéthylène.



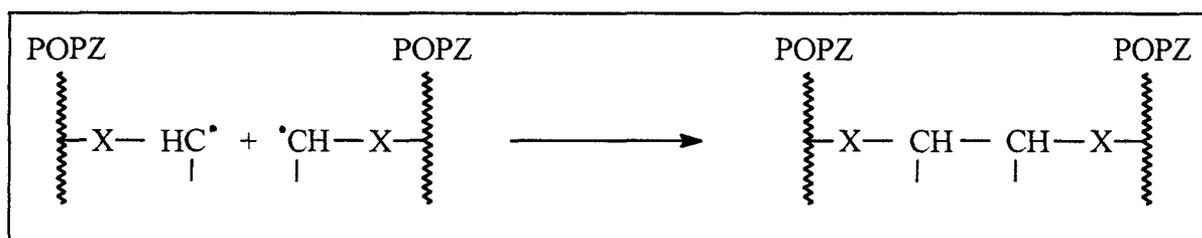
Pour obtenir ces macroradicaux, nous avons choisi de soumettre des films de PE à l'action de mélanges peroxyde de dibenzoyle - polyphosphazènes, ces derniers étant porteurs d'une fonction insaturée.

Deux polyphosphazènes ont été testés : les POPZ(III) et (IV) respectivement porteurs des groupements eugénol et orthoallylphénol avec des taux respectifs de 0,41 % et 1,53 %. Ils sont décrits dans le chapitre ( 2 ).

Le schéma réactionnel supposé est le suivant :



Cette réaction de greffage proprement dite qui permet la formation d'une liaison covalente entre le PE et le POPZ ne peut être dissociée de celle qui fait intervenir deux macroradicaux phosphazènes et qui provoque donc la réticulation du POPZ à la surface du PE.



#### 4.1.2 Mode opératoire

Le protocole opératoire retenu est identique à celui que nous avons utilisé dans le cas du greffage du POPZ(II) sur l'EVOH si ce n'est que la solution d'imprégnation est constituée cette fois d'un mélange de POPZ(III) ou (IV) et de peroxyde de dibenzoyle.

Une première série d'essais a été réalisée dans lesquels nous avons fait varier la concentration en POPZ de 2 à 100 g/l, celle en peroxyde restant constante et égale à 20 % en masse par rapport au POPZ.

Dans chaque cas, les films de PE, ainsi traités, d'une surface de 7 cm<sup>2</sup>, ont été analysés par spectrométrie infrarouge (ATR) et mesure des angles de contact. Le pourcentage massique de POPZ greffé a également été évalué.

### **4.1.3 Résultats**

#### **4.1.3.1 Spectrométrie infrarouge**

Les spectres IR (ATR) des différents échantillons se caractérisent par l'apparition, en plus des bandes caractéristiques du PE, de celles correspondant aux POPZ (figures 4.1 et 4.2). On remarque en effet que les bandes à 1506 ( $\nu(\text{C-C aromatices})$ ), 1192 ( $\nu_{\text{as}}(\text{P=N})$ ) et 937 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{PO(C)}}$  et  $\nu_{\text{P-N}}$ ) deviennent d'autant plus intenses que la concentration en POPZ augmente.

L'évolution du taux de greffage peut être suivie par mesure du rapport des intensités des bandes à 1506 et 2847 cm<sup>-1</sup> caractéristiques respectivement des vibrations d'élongation des liaisons C-C aromatiques dans les POPZ et des vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques communes aux deux polymères (POPZ et PE).

Le tableau 4.1 regroupe les résultats obtenus à la fois dans le cas du POPZ(III) et dans celui du POPZ(IV).

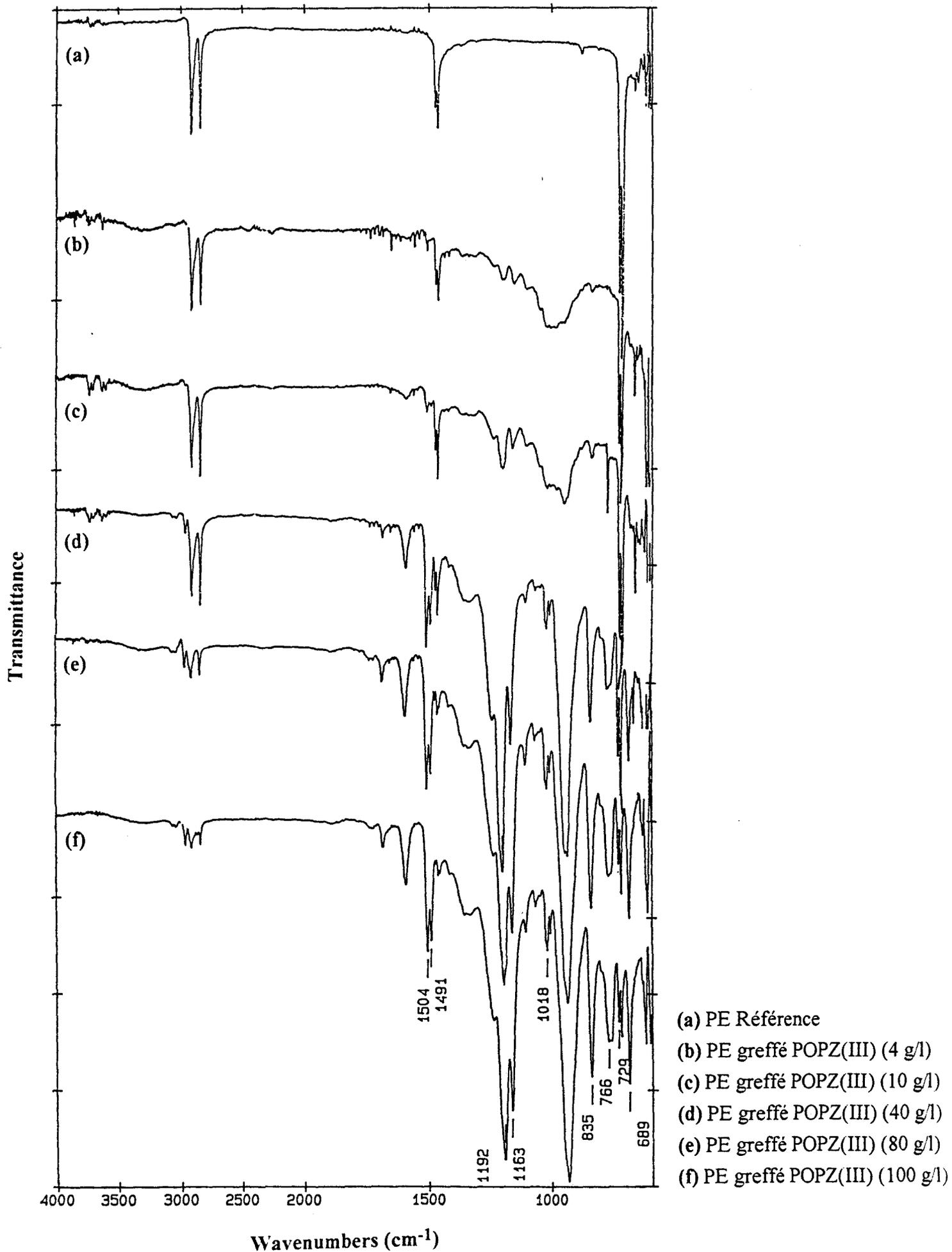
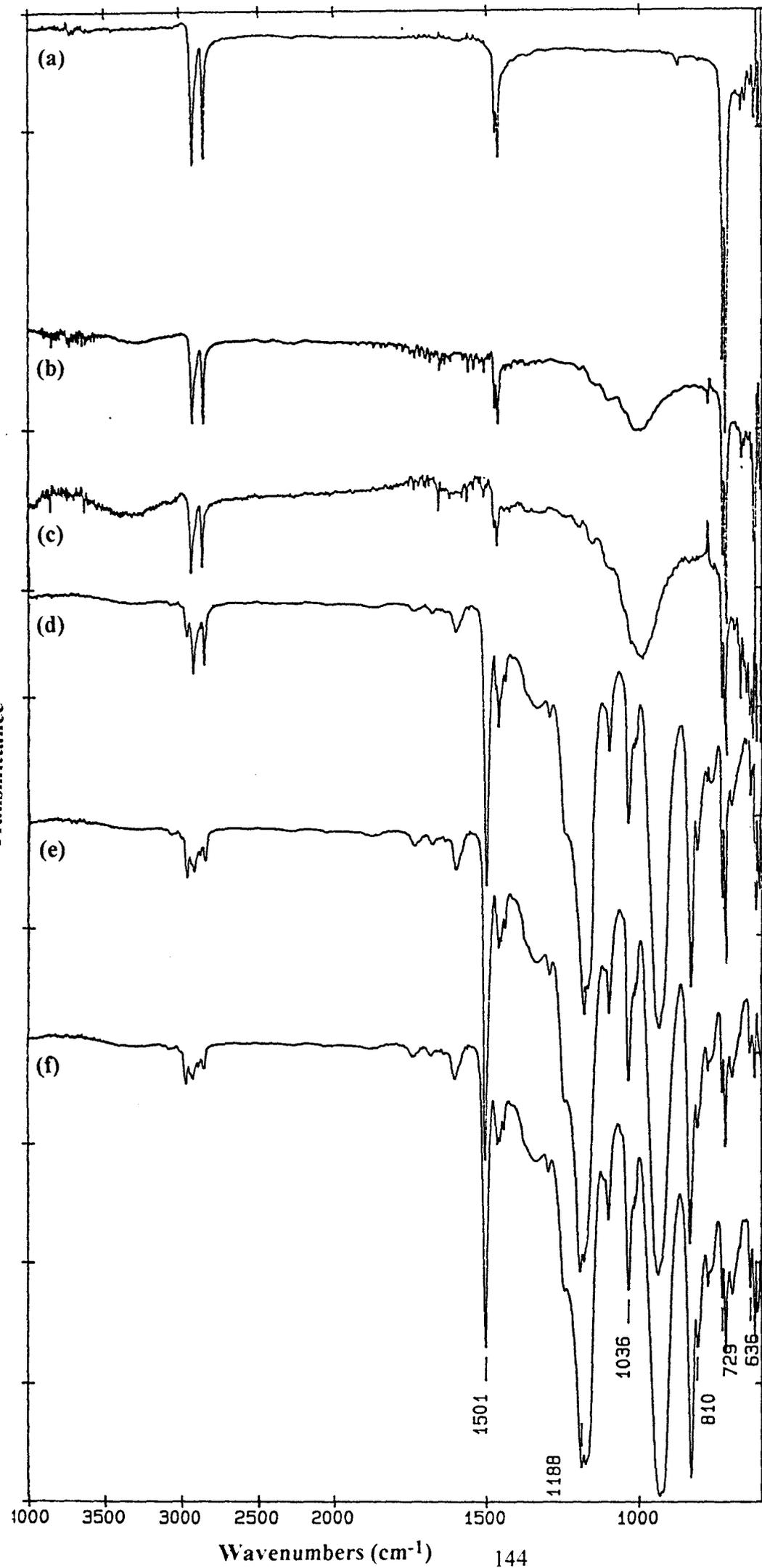


Figure 4.1 : Spectres IR (ATR)



**Figure 4.2 : Spectres IR (ATR)**

- (a) PE Référence
- (b) PE greffé POPZ(IV) (4 g/l)
- (c) PE greffé POPZ(IV) (10 g/l)
- (d) PE greffé POPZ(IV) (40 g/l)
- (e) PE greffé POPZ(IV) (80 g/l)
- (f) PE greffé POPZ(IV) (100 g/l)

PE Greffé POPZ(III)

[POPZ(III)] (g/l)	% massique	$\frac{I(2847 \text{ cm}^{-1})}{I(1502 \text{ cm}^{-1})}$	$\theta$
0			104°
2			97°
4			98°
8		9,71	97°
10		5,9	88°
20	41,2	1,24	92°
40	57,6	0,74	90°
60	80	0,15	92°
80	146,4	0,22	90°
100	180,8	0,19	91°

PE Greffé POPZ(IV)

[POPZ(IV)] (g/l)	% massique	$\frac{I(2847 \text{ cm}^{-1})}{I(1502 \text{ cm}^{-1})}$	$\theta$
0			104°
2			101°
4			98°
8		6,3	101°
10		3,8	89°
20	23,7	1,7	85°
40	34,2	0,22	92°
60	52,8	0,18	88°
80	77,3	0,09	83°
100	108,6	0,07	83°

Tableau 4.1

Nous avons représenté sur la figure 4.3 les variations de ce rapport d'intensité en fonction de la concentration en POPZ.

Dans les deux cas nous pouvons faire la même constatation à savoir que la courbe tend vers une valeur sensiblement constante atteinte pour une concentration de 60 g/l.

#### 4.1.3.2 Détermination du taux de greffage

La pesée des films traités et non traités permet comme dans le cas du POPZ(II) (paragraphe 3.2.1.4.2) de calculer les taux de greffage (% massique).

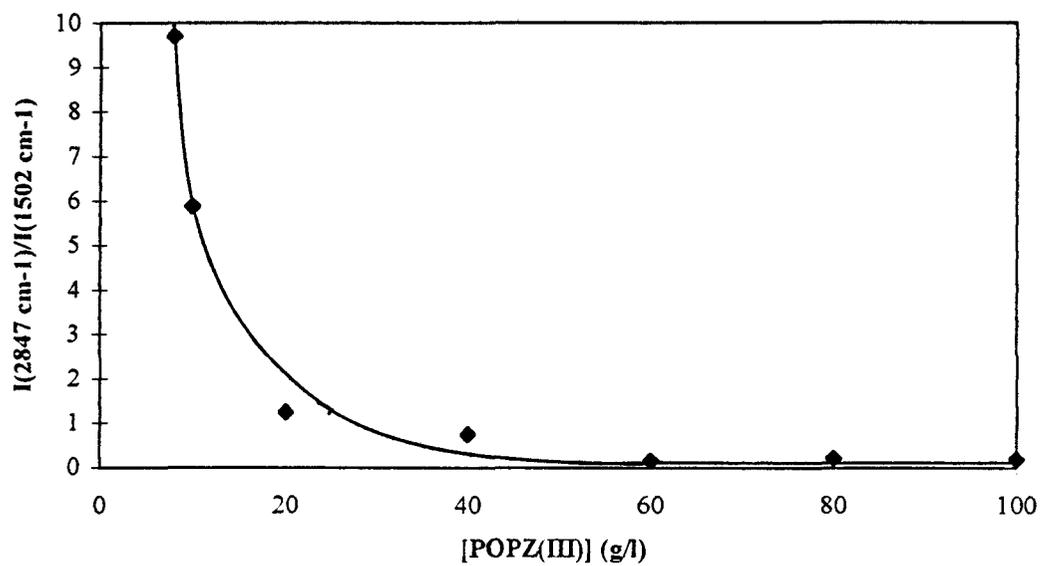
Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.1.

On remarque que le taux de greffage évolue bien dans le même sens que la concentration en POPZ, qu'il varie dans le sens POPZ(III) > POPZ(IV) et qu'il peut atteindre des valeurs proches de 180 % dans le cas du POPZ(III).

Il ressort de ces résultats que dans ce greffage de nature radicalaire, la réaction de greffage proprement dite s'accompagne d'une réticulation du polyphosphazène.

La masse de POPZ déposée sur le polyéthylène est plus grande pour POPZ(III) que pour POPZ(IV), bien que la concentration en fonctions insaturées soit plus grande dans le second cas. Cela prouve que les autres substituants des POPZ interviennent dans la réaction. L'ordre de la réactivité trouvé est en accord avec les travaux de G. Fontana<sup>(78)</sup> qui a montré que le greffage d'anhydride maléique sur divers substituants dans les polyorganophosphazènes était nettement plus facile quelque soit les conditions opératoires pour les groupements p-éthylphénoxy (POPZ(III)) que pour les groupements p-sec.butylphénoxy (POPZ(IV)).

### REACTION DU POPZ(III) SUR PE



### REACTION DU POPZ(IV) SUR PE

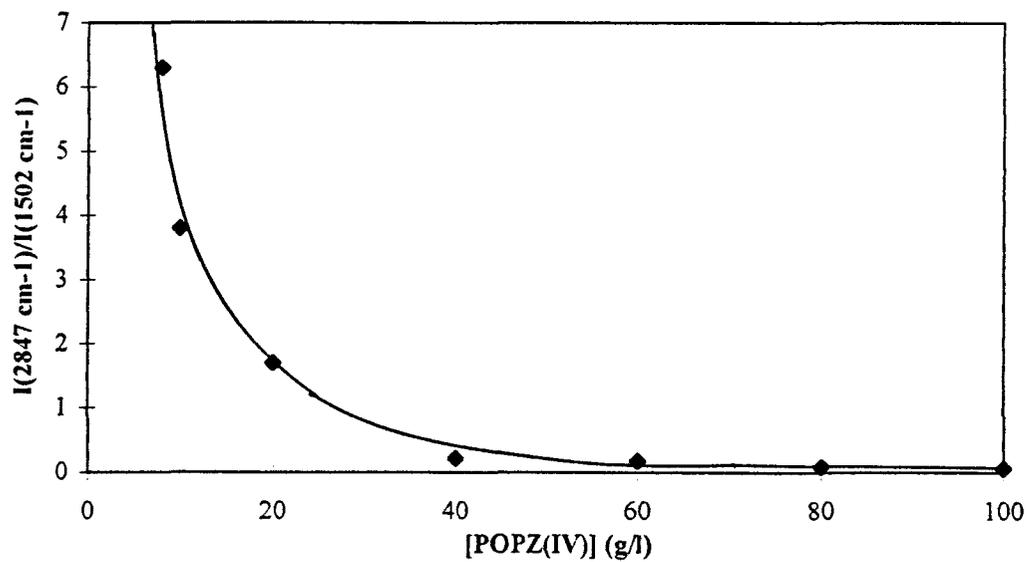


Figure 4.3

Nous avons comparé sur la figure 4.4 les masses de polyphosphazène greffé ou déposé sur le PE ramenées à une même surface, en fonction de la concentration des solutions d'imprégnation dans le cas du POPZ(II) et des POPZ(III) et (IV).

Elle met bien en évidence la différence existant entre un greffage de nature purement chimique (cas du POPZ(II) et un greffage radicalaire (POPZ(III) et (IV)). Dans le second cas, pour une concentration de 100 g/l, le dépôt massique ramené à une même surface de film est de 1,4 fois (POPZ(IV)) à 1,8 fois (POPZ(III)) plus important que dans le premier (POPZ(II)).

#### **4.1.3.3 Angles de contact**

Les mesures réalisées qui sont reportées dans le tableau 4.1 montrent que l'on atteint une valeur constante ( $92^\circ$  pour le POPZ(III) et  $85^\circ$  pour le POPZ(IV)) pour une concentration de 20 g/l.

Nous avons mesuré les énergies de surface des films greffés pour une concentration de 60 g/l. La démarche suivie est la même que celle décrite dans le chapitre (3). Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.2.

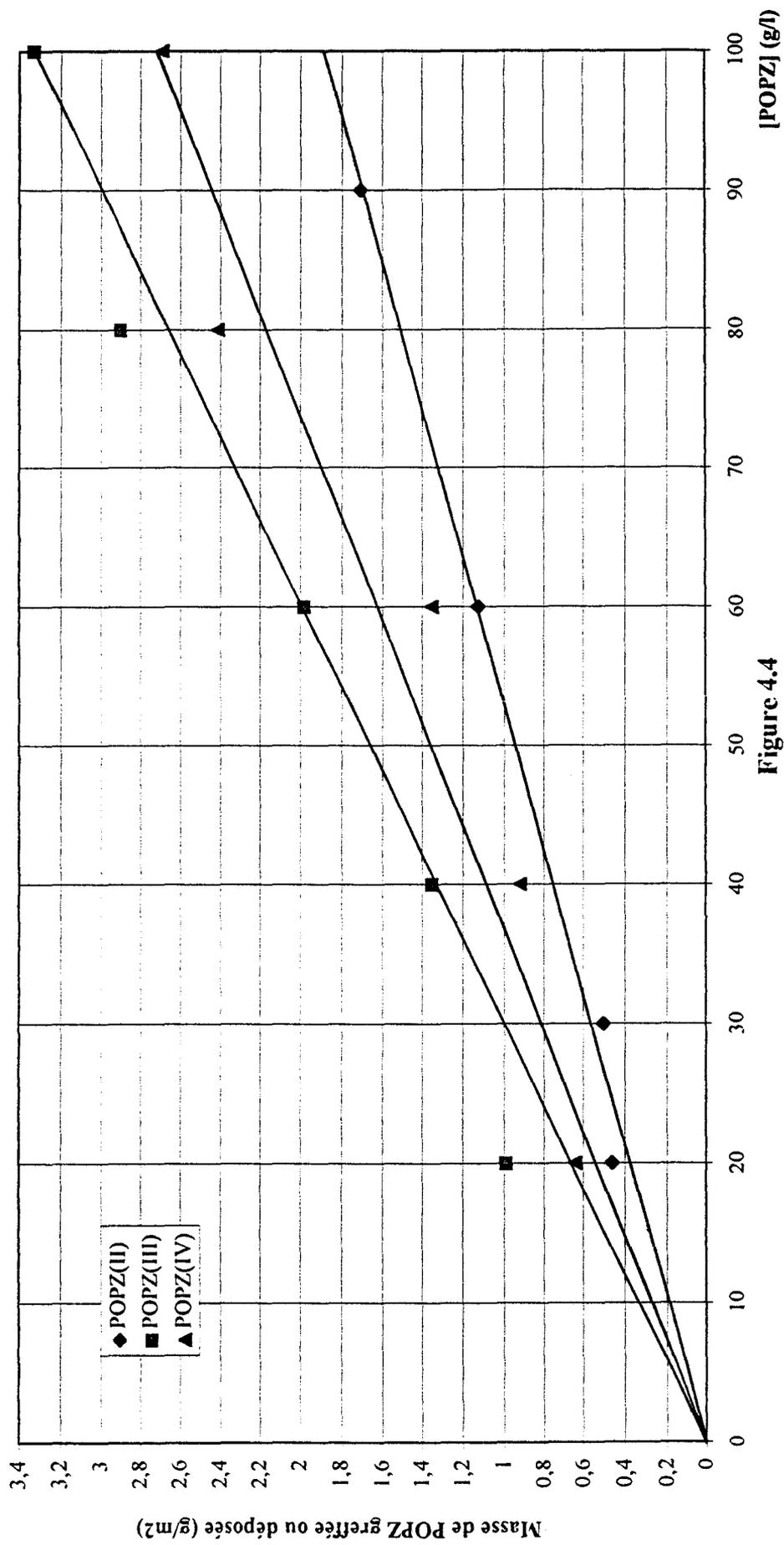


Figure 4.4

PE Greffé POPZ(III)

Liquide utilisé	$\cos\theta_a$	$\cos\theta_b$	$I_{SL}^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	0,035	-0,169	14,81	2,15	43,5	45,65
10 % d'éthanol	0,328	0,154	12,63	2,55	43,5	46,05
30 % d'éthanol	0,684	0,571	8,2	1,91	43,5	45,41

PE Greffé POPZ(IV)

Liquide utilisé	$\cos\theta_a$	$\cos\theta_b$	$I_{SL}^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	0,02	-0,169	13,72	1,85	43,5	45,35
10 % d'éthanol	0,288	0,154	9,73	1,51	43,5	45,01
30 % d'éthanol	0,617	0,571	3,34	0,32	43,5	43,82

**Tableau 4.2**

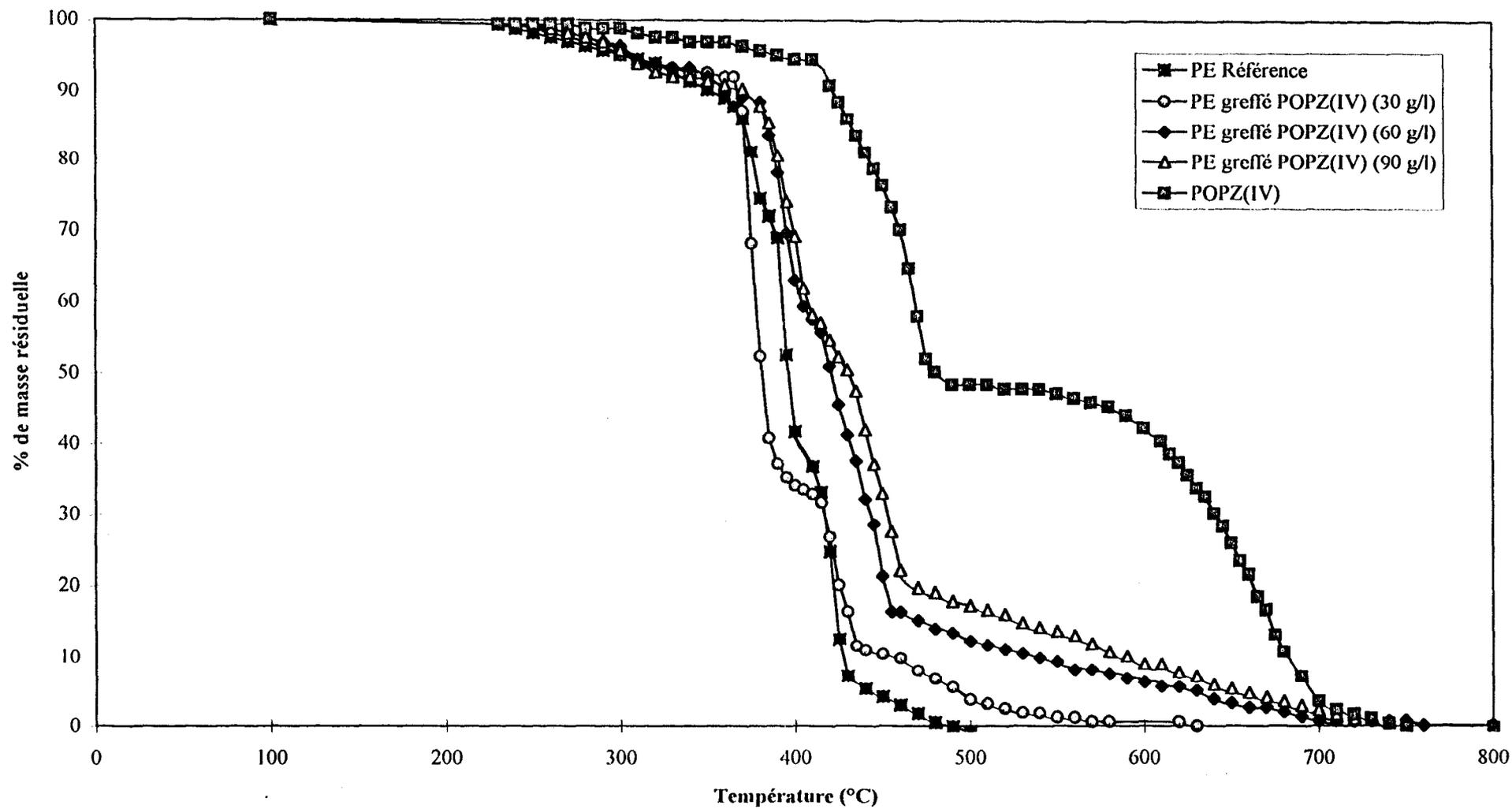
On constate pour les liquides utilisés (eau, 10 % et 30 % d'éthanol) une très légère augmentation de l'énergie de surface entre le PE de Référence (43,5 mJ/m<sup>2</sup>) et les films de PE greffés (45,6 mJ/m<sup>2</sup> pour le POPZ(III) et 45,3 mJ/m<sup>2</sup> pour le POPZ(IV)).

Dans la suite du chapitre, nous nous sommes consacré uniquement à l'étude de la réaction du POPZ(IV) avec le polyéthylène.

#### 4.1.3.4 Analyse thermogravimétrique

Le greffage du polyphosphazène à la surface du PE peut également être mis en évidence en comparant les courbes de décomposition sous air obtenues pour un PE de référence, un PE greffé à différentes concentrations en POPZ (30, 60 et 90 g/l) et le polyphosphazène (POPZ(IV)) utilisé (figure 4.5).

Figure 4.5 : Courbes thermogravimétriques



L'examen des thermogrammes permet les remarques suivantes :

- La décomposition du PE débute vers 250°C. Elle est totale pour une température de 480°C. Une légère inflexion est visible vers 410°C, celle-ci étant nettement plus marquée dans le cas de la fibre de PE "Dyneema" (cf paragraphe 3.2.3.2.2.3).
- Celle du polyphosphazène comprend deux étapes principales, la première débutant vers 400°C, la seconde vers 550°C.
- La courbe de décomposition thermique d'un PE greffé POPZ correspond à la somme des deux précédentes. Elle se caractérise en effet par trois étapes : la première correspondant au début de décomposition du PE, la seconde au début de la décomposition du POPz, la troisième enfin à la seconde étape de la décomposition du POPZ.
- Enfin dans ce dernier cas, le résidu présent à la température qui correspond à la fin de décomposition du PE (480°C) augmente bien avec la concentration de la solution d'imprégnation en POPZ donc avec le taux de POPZ déposé en surface du PE comme le montre le tableau 4.3.

[POPZ(IV)] (g/l)	Masse POPZ greffée (mg)*	Résidu POPZ mesuré (mg)
30	2,8	0,8
60	5,2	2,2
90	9,2	3,4

**Tableau 4.3**

\* Masse déduite par pesée des films avant et après traitement

#### **4.1.3.5 Microscopie électronique à balayage**

Les clichés obtenus en microscopie électronique d'un PE de référence et de trois films traités par des solutions de POPZ de concentrations 30, 60 et 90 g/l (figure 4.6) confirment les résultats précédents puisqu'ils font apparaître un recouvrement progressif du PE par le polyphosphazène.

#### **4.1.4 Optimisation du traitement**

Afin d'optimiser les conditions opératoires du greffage, nous avons fait varier les paramètres, concentration en peroxyde et température, successivement tout en laissant constante la concentration de la solution d'imprégnation (60 g/l).

##### **4.1.4.1 Influence du pourcentage en peroxyde de benzoyle**

Nous avons fait varier ce pourcentage entre 5 et 40% tout en maintenant une température de traitement thermique de 90°C. Ces essais ont chaque fois été réalisés sur deux films de surface identique, PE<sub>1</sub> et PE<sub>2</sub>.

Les résultats de ce greffage (tableau 4.4) ont été suivis par pesée et spectroscopie infrarouge.

Un pourcentage en peroxyde de 15 % semble satisfaisant, puisqu'au-delà de ce pourcentage, le taux de phosphazène greffé reste sensiblement constant.

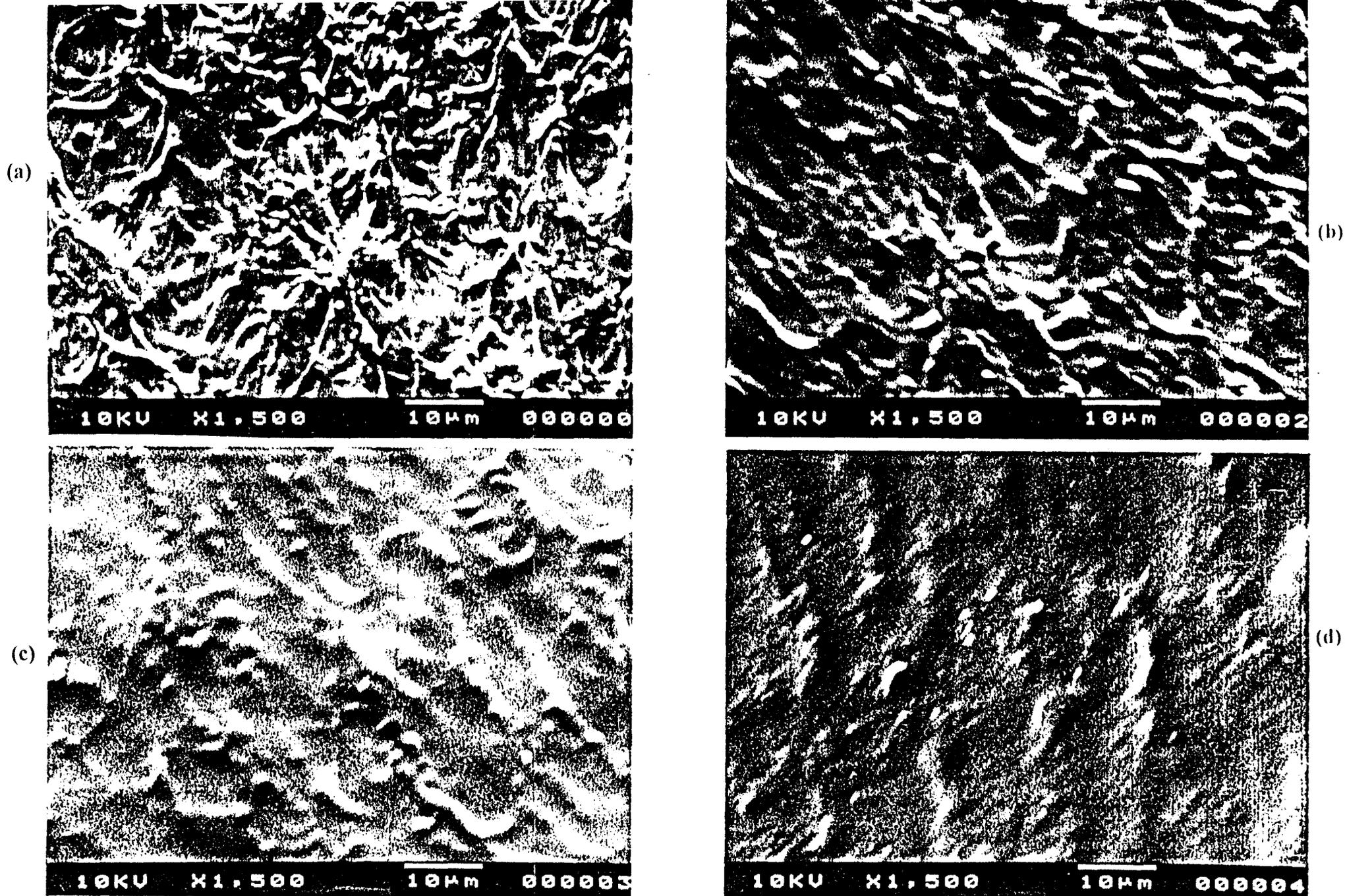


Figure 4.6 : Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage  
(a) PE Référence ; (b) PE greffé POPZ(IV) (30 g/l)  
(c) PE greffé POPZ(IV) (60 g/l) ; (d) PE greffé POPZ(IV) (90 g/l)

% en peroxyde benzoyle	Taux massique (%)		I(2847 cm <sup>-1</sup> ) / I(1502 cm <sup>-1</sup> )	
	PE <sub>1</sub>	PE <sub>2</sub>	PE <sub>1</sub>	PE <sub>2</sub>
5	24	13	2,22	1,58
10	28	21	0,94	0,91
15	51	61	0,65	0,75
20	47	52	0,69	0,72
25	53	56	0,88	0,56
30	60	55	0,65	0,54
35	56	53	0,39	0,48
40	54	61	0,7	0,51

**Tableau 4.4**

#### **4.1.4.2 Influence de la température**

Dans ce cas nous avons travaillé en utilisant 20% de peroxyde et en faisant varier la température du traitement thermique de 50 à 90°C. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.5.

Nous pouvons en conclure que

- à une température inférieure à 70°C, aucune bande propre au polyphosphazène n'est observable sur les spectres IR (ATR) des films de polyéthylène,
- une température de 80°C est suffisante pour obtenir un greffage maximum.

Température du traitement thermique (°C)	Taux massique (%)		I(2847 cm <sup>-1</sup> ) / I(1502 cm <sup>-1</sup> )	
	PE <sub>1</sub>	PE <sub>2</sub>	PE <sub>1</sub>	PE <sub>2</sub>
50	8	13	-	-
60	13	11	-	-
70	16	23	-	12,6
80	55	60	0,99	0,54
90	57	54	1,07	0,53

**Tableau 4.5**

#### 4.1.4.3 Choix de l'initiateur

Nous avons envisagé l'utilisation d'un autre initiateur, l'AIBN (Azo-bisisobutyronitrile).

Le même protocole opératoire a été suivi.

Le taux de greffage est, quelle que soit la température du traitement thermique (60°C ou 90°C) et le pourcentage en AIBN (de 5 à 20%), toujours inférieur à celui obtenu en utilisant le peroxyde de benzoyle.

En effet, dans le cas de l'AIBN à la concentration de 20 % en poids et à 60°C, le taux de greffage est de 11%, alors que dans celui du peroxyde celle-ci peut atteindre 60% pour une même concentration de la solution d'imprégnation 60 g/l.

#### **4.1.5 Autre voie envisagée**

Une autre voie de greffage, malheureusement sans succès, a été envisagée. Celle-ci consistait à imprégner le film de polyéthylène d'une solution en POPZ(III) ou (IV) (cette fois-ci sans peroxyde) et de le soumettre à un traitement plasma. Après traitement, le film a été lavé puis caractérisé par IR . Aucune trace de polyphosphazène n'a été retrouvée à la surface du film.

## 4.2 COMPORTEMENT AU FEU

### 4.2.1 Comportement au feu des films

Des films de polyéthylène, imprégnés avec des solutions en POPZ(III) et POPZ(IV) de concentration 80 g/l dans le xylène puis traités selon le protocole opératoire décrit précédemment, ont été évalués par différents tests au feu.

#### 4.2.1.1 **Indice d'oxygène limite (IOL) à température ambiante (normes NFG07-128, ASTM D2863-70 ou NFT S1-071)**

Cet essai est une méthode d'appréciation de la réaction à la flamme des échantillons (textiles ou polymères) par mesure de la teneur minimale en oxygène, dans un mélange oxygène - azote nécessaire, pour entretenir la combustion avec flamme de l'échantillon, dans des conditions contrôlées de laboratoire.

La valeur de l'indice d'oxygène (IO), exprimée en pourcentage, est définie par l'équation :

$$IO = \frac{D_{O_2} \times 100}{D_{O_2} + D_{N_2}}$$

où  $D_{O_2}$  et  $D_{N_2}$  sont respectivement les débits volumiques d'oxygène et d'azote.

#### Résultats obtenus

- Pour le film de polyéthylène de référence, un IOL de 18 est relevé, valeur pour laquelle l'inflammation est entretenue (la flamme persiste au moins 10 secondes). Cette valeur de IOL est en accord avec celles trouvées dans la littérature<sup>(1)</sup> (IOL compris entre 17 et 18).

Pour un IOL inférieur à 18, on observe une fusion du film sans inflammation. Cette fusion est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est faible.

Pour un IOL supérieur à 18, la vitesse de combustion augmente avec le pourcentage d'oxygène.

- Nous avons reporté dans le tableau 4.6, les valeurs des indices IOL des polyphosphazènes POPZ(III), POPZ(IV)\* et des films greffés.

Echantillon	IOL
Film de PE initial	18
POPZ(III)	27
Film de PE traité POPZ(III)	24
POPZ(IV)	24
Film de PE traité POPZ(IV)	20

**Tableau 4.6**

On remarque une augmentation, par rapport au film de référence, des indices IOL des films traités phosphazène (valeurs se rapprochant de celles des POPZ(III) et (IV)).

Le greffage de polyphosphazène par voie radicalaire modifie donc nettement le comportement des films de PE vis-à-vis de la flamme.

---

\* Valeurs fournies par la société ATOCHEM

**4.2.1.2 Essai de goutte, à l'épiradiateur, applicable aux matériaux fusibles (norme NFP 92-505)**

Cette norme a pour objet de définir une méthode d'essai applicable aux matériaux fusibles de toute épaisseur en vue de contribuer à leur classement en ce qui concerne leur comportement au feu en tant que matériau de bâtiment.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à un rayonnement calorifique et à provoquer éventuellement :

- l'inflammation des gaz dégagés,
- la chute de gouttes (enflammées ou non, inflammation de la ouate ou non).

Résultats obtenus

Ils sont résumés dans le tableau 4.7.

Echantillon	Masse (g)	Temps inflammation (s)	Temps extinction (s)	Gouttes	Inflammation de la ouate	Résidu
PE Référence	0,309	85	45	Gouttes non enflammées	Non	Non
PE traité POPZ(III)	0,283	Non	-	Non	Non	Oui
PE traité POPZ(IV)	0,298	Non	-	Non	Non	Oui

**Tableau 4.7**

Quelques secondes après l'exposition, les films se rétractent, se carbonisent avec un léger dégagement de fumée. Du fait de leur non inflammation, les films de polyéthylène traités sont laissés sous rayonnement 20 minutes.

Par comparaison avec le polyéthylène de référence, on peut donc également noter pour les films greffés une amélioration significative de la résistance à la chaleur qui se manifeste par :

- une absence d'inflammation,
- la présence d'un résidu.

#### **4.2.2 Tests sur les tissus Dyneema**

Les deux types de tissu A et B, de référence et traités en POPZ(II), à une concentration de 60 g/l après fonctionnalisation par traitement plasma, sont soumis au test de l'épiradiateur.

Le tableau 4.8 regroupe tous les résultats.

Echantillon	Masse (g)	Temps inflammation (s)	Temps extinction (s)	Gouttes	Inflammation de la ouate	Résidu
Tissu Type A	0,7522	45	132	Oui	Oui	Non
Tissu Type A traité en POPZ(II)	0,7716	39	122	Oui	Non	Léger
Tissu Type B	0,8174	40	108	Oui	Non	Non
Tissu Type B traité en POPZ(II)	0,8540	40	131	Oui	Non	Léger

**Tableau 4.8**

Contrairement aux films de polyéthylène traités par voie radicalaire, on ne note pour ainsi dire aucun changement pour le tissu de type A et une légère modification de la vitesse de combustion pour le tissu de type B traité.

Le traitement des tissus ne s'avère donc pas suffisamment efficace pour obtenir des modifications notables en ce qui concerne la résistance à la chaleur.

Cela est en accord avec les résultats précédents qui ont montré :

- d'une part qu'après traitement plasma, le greffage de POPZ est plus efficace sur les films de PEhd que sur les tissus "Dyneema",
- d'autre part que la masse de POPZ déposée ou greffée sur le PE est nettement plus importante dans le cas d'une réaction radicalaire.

Remarque : un autre test "Méthode de classement en fonction de la surface brûlée" (Norme NF G07-184) a été envisagé sur les tissus. On ne note aucune répétabilité sur les essais concernant les tissus de référence. Ce test ne semble donc pas adapté à ce type de tissu.

# *CONCLUSION*

## CONCLUSION

Notre but en abordant ce travail était de proposer des solutions permettant de greffer des polyorganophosphazènes (POPZ) à la surface de films, fibres, ou tissus en polyéthylène ; objectif qui à priori paraissait difficile à atteindre en raison de l'inertie chimique des polyoléfines.

Etant donné l'extrême diversité de structures des polyorganophosphazènes et des propriétés afférentes, un succès laissait entrevoir la possible correction de certaines insuffisances du polyéthylène avec des retombées évidentes au niveau de ses utilisations pratiques.

Dans un premier chapitre, nous avons :

- rappelé les différentes méthodes permettant d'introduire des fonctions réactives à la surface d'un matériau, un accent particulier étant mis sur l'utilisation de la technique plasma froid,
- puis présenté l'ensemble des polyorganophosphazènes choisis pour cette étude.

L'introduction de fonctions hydroxyle en surface du polyéthylène a été la première solution envisagée pour rendre ce dernier réactif vis-à-vis des POPZ.

Pour les obtenir, nous avons, avant de faire appel au traitement de surface, choisi de travailler avec le copolymère Ethylène - Alcool vinylique (EVOH) qui peut être considéré comme polymère modèle pour nos réactions.

Pour rendre possible le greffage, le polyorganophosphazène doit posséder des fonctions réactives vis-à-vis des groupements alcool dans l'EVOH. Nous avons choisi pour cela d'introduire sur un POPZ porteur de substituants de type p-éthyl phénoxy des fonctions anhydride succinique (POPZ(II)), lesquelles peuvent être obtenues par réaction avec l'anhydride maléique en présence de peroxyde. La réaction de fonctionnalisation et la caractérisation du polymère ainsi obtenu sont décrites, de même que la réaction de greffage POPZ modifié/EVOH réalisée selon une technique qui consiste à traiter thermiquement un film d'EVOH imprégné d'une solution du POPZ.

La présence de phosphazène à la surface du film d'EVOH est prouvée par spectrométrie infrarouge (ATR), mesures d'angles de contact (qui permettent de mettre en évidence le caractère hydrophobe des films greffés) et enfin microscopie électronique à balayage. Tous ces résultats sont consignés dans le second chapitre.

Tirant parti des résultats obtenus dans le cas du copolymère EVOH, nous avons montré dans le troisième chapitre qu'il était possible de greffer un POPZ fonctionnalisé par l'anhydride maléique sur des films ou des fibres de polyéthylène traitées préalablement par plasma d'oxygène.

Les différentes étapes de la réaction : PE après traitement plasma, PE après greffage de POPZ, ont été étudiées en faisant varier les paramètres du traitement plasma (puissance, durée) d'une part, et la concentration de la solution d'imprégnation en POPZ d'autre part.

Dans tous les cas, la modification de l'état de surface du PE, de même que l'évolution de la réaction de greffage ont été mises en évidence par infrarouge (ATR), mesure d'angles de contact, microscopie électronique à balayage, analyse thermique et évaluation du taux de greffage.

Une analyse de surface XPS nous a permis de montrer qu'à la quantité de POPZ déposée sur le PE à partir d'une solution d'imprégnation à 10 g/l correspond la formation d'un film d'épaisseur moyenne voisine de 50 Å.

La possibilité de synthétiser des polyorganophosphazènes possédant dans leur structure un faible pourcentage de fonctions insaturées (POPZ(III) et (IV)) nous a incité à étudier leur réaction avec le polyéthylène en présence de peroxyde.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le quatrième chapitre. Le protocole opératoire est identique à celui utilisé précédemment si ce n'est la présence de peroxyde de dibenzoyl dans la solution d'imprégnation. Les techniques de caractérisation précédentes montrent que le greffage radicalaire est également possible.

Nous avons montré que le pourcentage massique de phosphazène déposé est plus important dans le cas du POPZ(III) que dans celui du POPZ(IV) bien que le pourcentage de fonctions insaturées soit plus élevé dans le second cas. Ceci est certainement dû à la présence dans

le POPZ(III) du substituant p-éthyl phénoxy plus sensible aux réactions radicalaires que les substituants p-sec.butyl phénoxy.

Dans tous les cas, ce pourcentage est supérieur à celui obtenu dans le cas de la réaction du POPZ(II) sur le PE.

L'influence de la nature et de la quantité de peroxyde, ainsi que de la température de traitement a été étudiée.

Le comportement au feu des films ou tissus modifiés a été évalué par mesure d'indice limite d'oxygène et par essais de gouttes à l'épiradiateur. Les résultats obtenus montrent que seul le greffage par voie radicalaire permet d'améliorer la tenue au feu, ceci en raison de la masse plus importante de POPZ déposée.

Ce travail nous paraît ouvrir d'intéressantes perspectives en ce qui concerne la modification et surtout l'amélioration des polymères organiques conventionnels. En effet, la grande latitude dont on dispose pour le choix des substituants portés par l'atome de phosphore dans les greffons polyphosphazènes se retrouve au niveau des propriétés potentielles (mouillabilité, compatibilité, adhésivité, photorésistance, ...) que l'on peut, au vu des résultats, transférer à la surface des substrats organiques. Par ailleurs, les méthodes utilisées dans ce travail pour greffer des polyphosphazènes de hautes masses, d'élaboration quelquefois délicate et coûteuse, peuvent à coup sûr être transposées aux oligomères correspondants que l'on peut cette fois obtenir facilement et à un coût beaucoup plus faible à partir du monomère  $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_3$ .

Enfin les réactions, utilisées dans notre cas pour la modification de l'état de surface, qui peuvent concerner des polymères fonctionnalisés de types POPZ greffé anhydride maléique - polymère organique hydroxylé - polymère organique greffé anhydride maléique ou POPZ hydroxylé ; de même que celles de natures radicalaires faites à partir de POPZ porteurs de fonctions insaturées pourraient être envisagées pour la modification en masse des polymères organiques. Des résultats très prometteurs ont déjà été obtenus avec nos polymères dans le cas du polypropylène<sup>(83)</sup>.

# *BIBLIOGRAPHIE*

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.P. TROTIGNON, J. VERDU, M. PIPERAUD ; Précis de matières plastiques - propriétés - mise en oeuvre et normalisation
- (2) Pratique des matériaux industriels, Les référentiels Dunod (1991)
- (3) G. CHRETIEN, D. HATAT ; Initiation aux plastiques et aux composites
- (4) F.P.M. MERCX ; Polymer, **34** (9), 1981 (1993)
- (5) S. KRIMM, C.Y. LIANG, G.B.B.M. SUTHERLAND ; J. Polym. Sci., **22**, 227-247 (1956)
- (6) H.R. ALLCOCK, R.W. ALLEN, J.J. MEISTER ; Macromolecules, **9** (6), 950 (1976)
- (7) N.S. STOKES ; Am. Chem., **19**, 782 (1897)
- (8) H.R. ALLCOCK, R.L. KUGEL ; J. Am. Chem. Soc., **87**, 4216 (1965)
- (9) R. DE JAEGER, M. HELOUI, E. PUSKARIC ; Brevet F 2 466 435 (1981)
- (10) R. DE JAEGER, M. HELOUI, E. PUSKARIC, J. HEUBEL ; Makromol. Chem., **183**, 113 (1982)
- (11) R. DE JAEGER, G. PAGNIEZ, Ph. POTIN ; Brevet F 2 571 710 (1986)
- (12) M. HUBIN, Ph. POTIN ; Plastiques modernes et élastomères, **34** (1990) ; Pour la science, **139**, 17 (1989)
- (13) H.R. ALLCOCK, J.L. DESORCIE, G.H. RIDING ; Polyhédron, **6**, 119 (1987)
- (14) H.R. ALLCOCK, T.J. FULLER, T.L. EVANS ; Macromolecules, **13**, 1325 (1980)
- (15) M. GLERIA, A. BOLOGNESI, W. PORZIO, M. CATTELANI, S. DESTRI, G. AUDISIO ; Macromol., **20**, 469 (1987)
- (16) K.A. REYNARD, S.H. ROSE ; U.S. Pat. 3 948 820 (1976)
- (17) T. MATSUKI, N. SAKI ; Eur. Pat. 0 286 709 (1988)
- (18) H.R. ALLCOCK, S. KWON ; Macromolecules, **19**, 1502-1508 (1986)
- (19) H.R. ALLCOCK ; Phosphorus - Nitrogen Compounds, Academic Press, New York (1972)
- (20) J.E. MARK, H.R. ALLCOCK, R. WEST ; Inorganic Polymers, Prentice Hall, New Jersey (1992)
- (21) YOU-LO HSIEH, SHANQING XU, M. HARTZELL ; J. Adhesion Sci. Technol., **5**(12), 1023-1039 (1991)

- (22) D. BRIGGS, V.J.I. ZICHY, D.M. BREWIS, J. COMYN, R.H. DAHM, M.A. GREEN, M.B. KONIECZKO ; *Surf. Interface Anal.*, **2**, 107 (1980)
- (23) S.R. HOLMES-FARLEY, C.D. BAIN, G.M. WHITESIDES ; *Langmuir*, **4**, 921 (1988)
- (24) S.R. HOLMES-FARLEY, R.H. REAMEY, T.J. McCARTHY, J. DEUTCH, G.M. WHITESIDES ; *Langmuir*, **1**, 725 (1985)
- (25) N. LARSSON, P. STENIUS, J.C. ERIKSSON, R. MARIPUU, B. LINDBERG ; *J. Colloid Interface*, **90**, 127-136 (1982)
- (26) D.A. OLSEN, A.J. OSTERAAS ; *J. Polym. Sci. : Part A-1*, **7**, 1921-1926 (1969)
- (27) M. NARDIN, I.M. WARD ; *Mater. Sci. Technol.*, **3**, 814 (1987)
- (28) H. ISHIDA ; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 919 (1988)
- (29) D. BRIGGS, D.M. BREWIS, M.B. KONIECKZO ; *Eur. Polym. J.*, **14**, 1-4 (1978)
- (30) M. STRADAL, D.A.I. GORING ; *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 38-42 (1977)
- (31) J. PEELING, D.T. CLARK ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2047 (1983)
- (32) D. BRIGGS, D.M. BREWIS, M.B. KONIECKZO ; *J. Mater. Sci.*, **14**, 1344-1348 (1979)
- (33) R. VANDERLINDEN ; *Polym. Sci. Technol.*, **12B**, 563 (1980)
- (34) J.F. CARLEY, P.T. KITZE ; *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 330 (1980)
- (35) R. KRUGER, H. POTENTE ; *J. Adhes.*, **11**, 113 (1980)
- (36) D. BRIGGS ; *J. Adhes.*, **13**, 287 (1982)
- (37) D. BRIGGS, C.R. KENDALL, A.R. BLYTHE, A.B. WOOTON ; *Polymer*, **24**, 47 (1983)
- (38) H. STEINHAUSER, G. ELLINGHORST ; *Angew. Makromol. Chem.*, **120**, 177 (1984)
- (39) L.J. GERENSER, J.F. ELMAN, M.G. MASON, J.M. POCHAN ; *Polymer*, **26**, 1162 (1985)
- (40) M.M. KADASH, C.G. SEEFRIED ; *Plast. Eng.*, **41**, 45 (1985)
- (41) J.A. LANAUSE, D.L. MYERS ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 595 (1990)
- (42) F. AREFI, P. MONTAZER-RAHMATI, V. ANDRE, J. AMOUROUX ; *J. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **46**, 33 (1990)
- (43) J. AMOUROUX, F. AREFI ; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **62**, 418 (1990)
- (44) R. FOERCH, N.S. McINTYRE, D.H. HUNTER ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 803 (1990)

- (45) N. INAGAKI, O. TASAKA, H. KAWAI, Y. KIMURA ; *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 99 (1990)
- (46) B. MUTEL, O. DESSAUX, P. GOUDMAND, J. GRIMBLLOT, A. CARPENTIER, S. SZARZYNSKI, *Rev. Phys. Appl.*, **23**, 1253 (1988)
- (47) R. FOERCH, J. ISAWA, N.S. MCINTYRE, D.H. HUNTER ; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **62**, 428 (1990)
- (48) A.K. SHARMA, F. MILLICH, E.W. HELLMUTH ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2205 (1981)
- (49) O. DESSAUX, C. DUPRET, P. GOUDMAND ; COMETT II : "Interactions rayonnements hautes fréquences-gaz" (1992)
- (50) J.G.A. TERLINGEN ; Thèse : Introduction of functional groups at polymer surfaces by glow discharge techniques, Belgique (1993)
- (51) M.J. VASILE, H.F. DYLLA ; Chapt. 4 : Plasma Diagnostics, Eds : O. Auciella et D.L. Flamm, Academic Press Inc., Boston (1989)
- (52) N. MOROSOFF, B. CRIST, M. BUMGARNER, T. HSU, H. YASUDA ; *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 451-471 (1976)
- (53) G. LAROCHE ; Les plasmas dans l'industrie, Electricité de France (1991)
- (54) F. IDE, A. HASEGAWA ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974)
- (55) G. DE VITO, N. LANZETTA, G. MAGLIO, M. MALINCONICO, P. MUSTO, R. PALUMBA ; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1325 (1984)
- (56) M. GLERIA, F. MINTO, M. SCOPONI, F. PRADELLA, V. CARASSITI ; *Chem. Mater.*, **4**, 1027 (1992)
- (57) F. ROUZBEHI, B. CATOIRE, M. GOLDMAN, J. AMOUROUX ; *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.*, **23**, 211-216 (1986)
- (58) N.H. LADIZESKI, I.M. WARD ; *J. Mater. Sci.*, **24**, 3763-3773 (1989)
- (59) R. FOERCH, N.S. MCINTYRE, D.H. HUNTER ; *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 193-204 (1990)
- (60) L. WILLIAM, J.R. WADE, J. HAMMONE, M. BINDER ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1589-1591 (1991)
- (61) QI WANG, A. AIT-KADI, S. KALIAGUINE ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **45** (6), 1023-1033 (1992)

- (62) B. TISSINGTON, G. POLLARD, I.M. WARD ; *Comp. Sci. and Technology*, **44**, 185-195 (1992)
- (63) W.G. PITT, J.E. LAKEMAN, A.B. STRONG ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 845-856 (1993)
- (64) R.H. HANSEN, J.V. PASCALE, T. DE BENEDICTS, P.M. RENTZEPIS ; *J. Polym.Sci., Part A*, **3**, 2205 (1965)
- (65) SHANGLIN GAO, YEGUANG ZENG ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2093 (1993)
- (66) T. YOUNG ; *Trans. Roy. Soc. London*, **9**, 65 (1905)
- (67) R.J. GOOD ; *Aspect of Adhesion*, Alner and Allen ed., London, **7**, 182 (1973)
- (68) F.M. FOWKES ; *Ind. Eng. Chem.*, **56**(12), 40 (1964)
- (69) G. BEAMSON, D.T. CLARK, J. KENDRICK, D. BRIGGS ; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **57**, 79-90 (1991)
- (70) G.P. LOPEZ, D.G. CASTNER, B.D. RATNER ; *Surface and Interface Analysis*, **17**, 267-272 (1991)
- (71) D. BRIGGS, G. BEAMSON ; *Analytical Chemistry*, **64** (15), 1729-1736 (1992)
- (72) M.A. GOLUB, R.D. CORMIA ; *Polymer*, **30**, 1576-1581 (1989)
- (73) F.M. PETRAT, D. WOLANY, B.C. SCHWEDE, L. WIEDMANN, A. BENNINGHOVEN ; *Surface and Interface Analysis*, **21**, 402-406 (1994)
- (74) H.R. ALLCOCK, R.J. FITZPATRICK, K. VISSCHER ; *Chem. Mater.*, **4**, 775-780 (1992)
- (75) C. FRANCAERT-DELPRATO ; "Synthèse et caractérisation de polydi(alcoxy)-phosphazènes porteurs de fonctions alcool", thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille (1992)
- (76) Y. CHAOTING, S. GAO, Q. MU ; *J. Materials Science*, **28**, 4883-4891 (1993)
- (77) SCOTT YOUNG ; "Preparation, characterisation, and properties of some selected polyphosphazenes", thèse, Université de Pittsburgh, Etats-Unis (1990)

- (78) G. FONTANA ; "Funzionalizzazion di sistemi fosfazenici con anidride maleica", thèse, Université de Padou, Italie (1994)
- (79) Plastiques et environnement informations, **43** (Mars 1990)
- (80) J. LUKAS, B. JEZEK ; Coll. Czech. Chem. Comm., **48**, 2909 (1983)
- (81) A.J. PENNINGS, A. ZWIJNENBURG ; J. Polym. Sci., **17**, 1011 (1979)
- (82) J. SMOOK, A.J. PENNINGS ; Colloid Polym. Sci., **262**, 712 (1984)
- (83) D. HANDTE ; "Polypropylene / Polyphosphazeneblends" - IUPAC, Meeting "Advanced Polymer Materials", Dresden, 6-9 Septembre 1993

# *ANNEXES*

## ANNEXE 1 : CALCUL PAR ANALYSE XPS DE L'ÉPAISSEUR DU FILM DE POLYPHOSPHAZÈNE GREFFE

PE Référence : densité = 0,95 g/cm<sup>3</sup>

POPZ(II) : M = 243,08 g/mol

Poids spécifique = 1,2 g/cm<sup>3</sup>

6,9 Carbone portés par les substituants

1,06 Oxygène portés par les substituants

0,58 % de Carbone de type 289 eV

$$\frac{n_O}{n_C} = 0,154 \quad \text{et} \quad \frac{n_P}{n_C} = \frac{n_N}{n_C} = 0,073$$

Selon LUKAS et JEZEK<sup>(80)</sup> :

$$\lambda_{Cl_s}^{PE} = - 2,043\rho + 5,556 = 3,61 \text{ nm}$$

$$\lambda_{Cl_s}^{POPZ} = - 2,043\rho + 5,556 = 3,10 \text{ nm}$$

**Pour le PE :**

$$\lambda_{Cl_s}^{PE} = kE^{0,77} = 36,1 \text{ \AA} = k(1200)^{0,77} \Rightarrow \underline{k = 0,1536}$$

$$\Rightarrow \lambda_P^{PE} = 0,1536 \times (1350)^{0,77} = 39,5 \text{ \AA}$$

$$\lambda_O^{PE} = 0,1536 \times (952)^{0,77} = 30,2 \text{ \AA}$$

$$\lambda_N^{PE} = 0,1536 \times (1087)^{0,77} = 33,4 \text{ \AA}$$

**Pour le POPZ(II) :**

$$\lambda_{\text{Cl}_s}^{\text{POPZ}} = k'E^{0,77} = 31,0 \text{ \AA} = k(1200)^{0,77} \Rightarrow k' = 0,1319$$

$$\Rightarrow \lambda_{\text{P}}^{\text{POPZ}} = 0,1319 \times (1350)^{0,77} = 33,9 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\text{O}}^{\text{POPZ}} = 0,1319 \times (952)^{0,77} = 25,9 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\text{N}}^{\text{POPZ}} = 0,1319 \times (1087)^{0,77} = 28,7 \text{ \AA}$$

**Approximations :**

\* a/

$$I(\text{C})_{\text{PE}}^{\infty} = 10382 \text{ et } n_{\text{C}} = 40,7$$

$$I(\text{C})_{\text{PE}}^{\infty} = 9234 \Rightarrow n_{\text{C}}^{\text{PE traité plasma}} = 36,2 \text{ "C"/nm}^3$$

ou b/ à partir de la quantité d'oxygène implantée :

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{C}}} = 0,137 \Rightarrow \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{C}} + n_{\text{O}}} = \frac{1}{1 + 0,137} = 0,8795$$

$$n_{\text{C}}^{\text{PE/O}} = n_{\text{C}}^{\text{PE}} \times 0,8795 = 35,8$$

$$\Rightarrow n_{\text{C}}^{\text{PE/O}} = 36 \text{ "C"/nm}^3$$

\* On suppose que les longueurs d'onde d'atténuation  $\lambda$  sont les mesures (PE et PE traité O<sub>2</sub>).

$$I(\text{C})_{\text{POPZ}}^{\infty} = n_{\text{C}} \times \sigma_{\text{Cl}_s} \times \lambda_{\text{Cl}_s}^{\text{POPZ}} \times T(E_c)$$

$$I(\text{C})_{\text{POPZ}}^{\infty} = 40,7 \times 1 \times 31 \times 1200 = 1,51404 \cdot 10^6 = A$$

$$I(\text{C})_{\text{PE/O}}^{\infty} = 36 \times 1 \times 36 \times 1200 = 1,5552 \cdot 10^6 = B$$

$$I(\text{P})_{\text{POPZ}}^{\infty} = 3 \times 1,192 \times 33,9 \times 1352 = 1,639 \cdot 10^6 = C$$

$$\frac{I(\text{C})}{I(\text{P})} = \frac{A(1 - e^{-\frac{d}{31}}) + Be^{-\frac{d}{31}}}{C(1 - e^{-\frac{d}{33,9}})} = \frac{A + e^{-\frac{d}{31}}(B - A)}{C(1 - e^{-\frac{d}{33,9}})} = r$$

$$\frac{(A - rC)}{(A - B)} = e^{-\frac{d}{31}} - \frac{rC}{(A - B)} \times e^{-\frac{d}{33,9}}$$

**Pour une concentration de solution d'imprégnation en POPZ(II) de 5 g/l :**

$$12,131 = e^{-\frac{d}{31}} + 48,915 e^{-\frac{d}{33,9}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{d = 48 \text{ \AA}}}$$

**Pour une concentration de solution d'imprégnation en POPZ(II) de 10 g/l :**

$$4,047 = e^{-\frac{d}{31}} + 40,832 e^{-\frac{d}{33,9}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{d = 79 \text{ \AA}}}$$

**Pour une concentration de solution d'imprégnation en POPZ(II) de 20 g/l :**

$$-0,249 = e^{-\frac{d}{31}} + 36,535 e^{-\frac{d}{33,9}} > 0$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{d = 130 \text{ \AA} > 3\lambda}}$$

## ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES DU REACTEUR PLASMA

Chambre : 216 litres - Aluminium - 600 x 600 x 600 mm - Porte avant

Largeur maximale de l'échantillon à traiter : 35 cm

Diamètre maximum des bobines hors plasma (figure 1) : 15 cm

Diamètre intérieur des noyaux de bobines : 2 à 4,8 cm

Hauteur des électrodes : 30 cm

Longueur de l'échantillon en contact avec le plasma : 90 cm

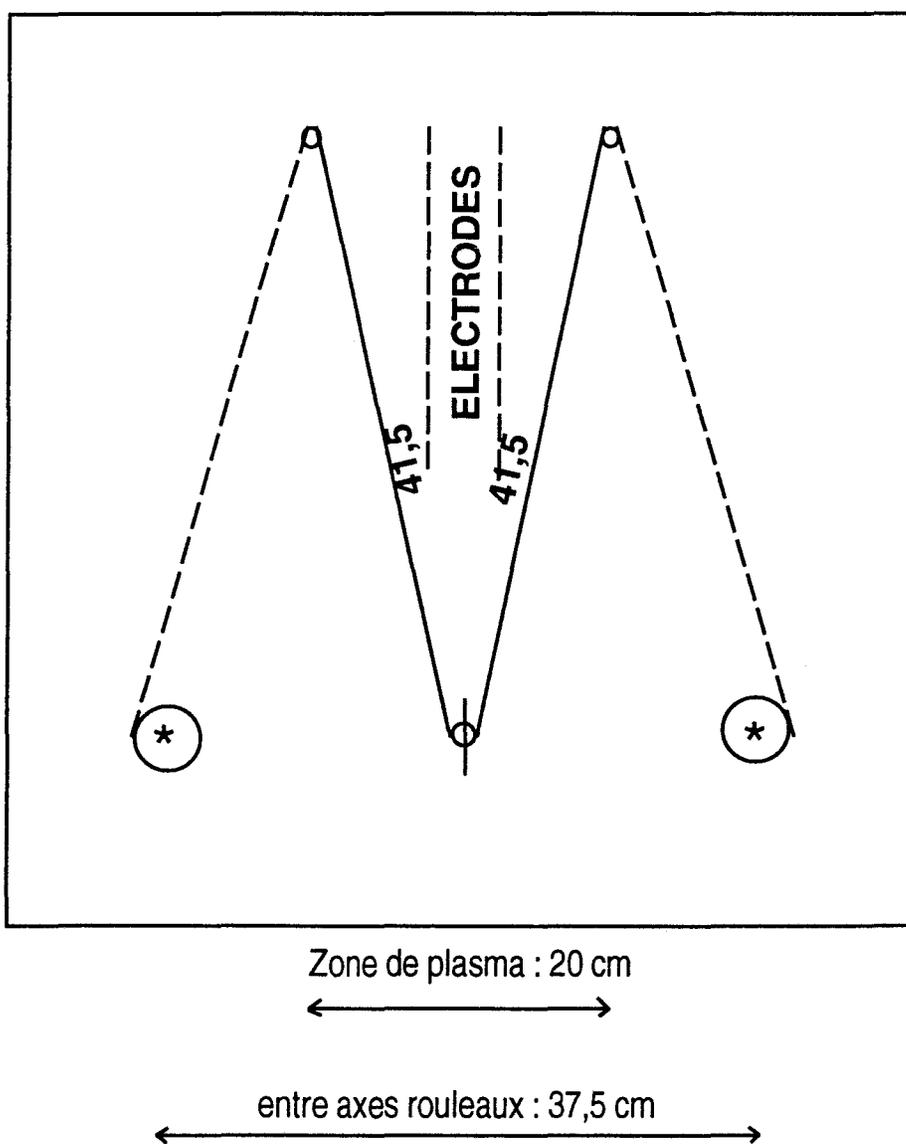


Figure 1

Vitesse variable de 0 à 10 m/s

Le vide est assuré par deux pompes :

l'une primaire de 500 m<sup>3</sup>/h

l'autre secondaire de 60 m<sup>3</sup>/h

Contrôle des vitesses de rotation, d'où un contrôle des débits et pression

Pression habituelle de travail : 200 à 350 mtorr

L'excitation du gaz à pression réduite est assurée par un générateur haute fréquence à 13,56 MHz  
de 0 à 600 W de puissance

Gaz de balayage disponibles : Argon - Azote - Helium et Oxygène

## ANNEXE 3 : DONNEES EXPERIMENTALES GENERALES

### **Spectrométrie RMN liquide** (*Université des Sciences et Technologies de Lille*)

Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % ( $^{31}\text{P}$ ) et TMS ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ).

Les spectres ont été effectués sur un spectromètre Bruker WP 300 en utilisant comme solvant  $\text{CDCl}_3$ .

### **Spectrométrie RMN solide** (*Université des Sciences et Technologies de Lille*)

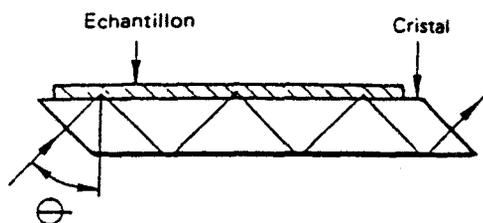
Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre Bruker ASX 400.

La fréquence de résonance du phosphore utilisée est de 162 MHz. Une sonde avec une rotation à l'angle magique et une vitesse de rotation de 7 kHz a été utilisée.

### **Spectroscopie infrarouge**

- Les spectres des POPZ ont été obtenus à partir de films entre faces en KBr sur un spectromètre Bomem MB-100 (*installé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, USTL*) en utilisant une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  avec 10 accumulations.

- Les films d'EVOH et de PE de référence et greffés sont observés selon la technique de réflexion totale atténuée (A.T.R.). La figure 2 représente le montage expérimental. Le prisme utilisé est un cristal de ZnSe, l'angle d'incidence est de  $45^\circ$ . Le spectromètre utilisé est un Bruker IFS 48 (*installé à l'Institut Textile de France, Villeneuve d'Ascq*). Chaque spectre est réalisé avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 60 accumulations.



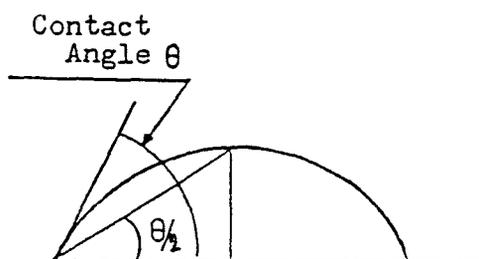
**Figure 2**

**Analyse XPS** (*Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, USTL*)

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Leybold LHS 10 équipé d'une source Aluminium sous une puissance de 300 W. Les échantillons sont soumis à un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  mBar et l'analyseur est dans le mode FRR ( $\Delta E/E = 30$ ).

**Mesure d'angle de contact** (*Institut Textile de France, Villeneuve d'Ascq*)

Les angles de contact sont mesurés par la méthode  $\theta/2$  (figure 3) afin d'augmenter la précision à l'aide d'un appareil de marque Face (Kyowa).



**Figure 3**

**Analyse thermique** (*Institut Textile de France, Villeneuve d'Ascq*)

Le système de thermoanalyse Mettler TA 4000 est constitué de l'appareil de commande et d'exploitation, du TA processeur et de cellules de mesure :

- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) : Mettler DSC 20

- Analyse thermogravimétrique (ATG) : Mettler TG 50 ; balance Mettler M3  
(précision d'affichage de 1  $\mu\text{g}$ ).

Les mesures ont été effectuées sous air comprimé.

Les vitesses d'avancement pour la DSC et l'ATG sont respectivement de 10°C/min et  
5°C/min.

## ANNEXE 4 : COMPORTEMENT AU FEU

**Indice d'oxygène limite (IOL) à température ambiante (normes NFG07-128, ASTM D2863-70 ou NFT S1-071) (Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, ENSCL)**

Les essais sont réalisés en combustion verticale descendante sur des éprouvettes de 150 mm de longueur et 70 mm de largeur et en utilisant un appareil Stantart-Redcroft suivant les conditions définies par la norme (cf figure 4).

La teneur minimale en oxygène (IOL) est déterminée lorsque l'éprouvette a brûlé pendant un temps inférieur ou égal à  $180 \text{ s} \pm 10 \text{ s}$  ou sur une longueur inférieure ou égale à  $100 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ .

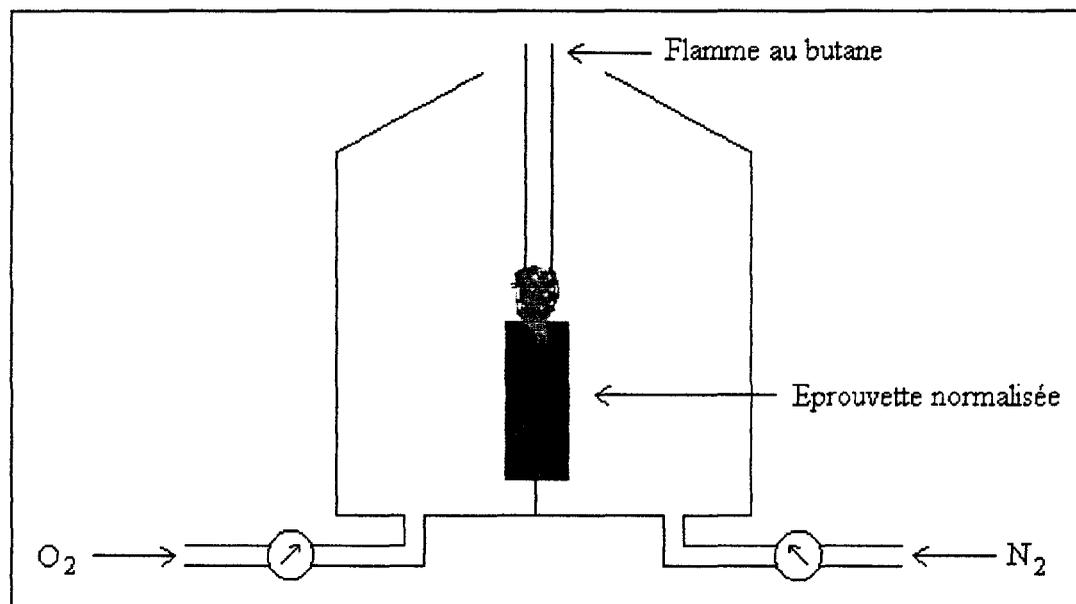


Figure 4 : Schéma de l'appareil servant à la mesure des IOL

## **Essai de goutte, à l'épiradiateur, applicable aux matériaux fusibles (norme NFP 92-505)**

*(CREPIM, Mazingarde)*

L'éclairement énergétique de l'appareil sur une surface parallèle située à 30 mm de distance (figure 5) est de 30 kW/m<sup>2</sup>.

Les éprouvettes sont des films de 70 mm de côté, d'une masse au moins égale à 2 grammes, obtenue si nécessaire par empilement de plusieurs éprouvettes. Dans notre cas, étant donné la très faible épaisseur du film, nous sommes partis d'une masse d'environ 300 mg.

Au moins quatre éprouvettes sont nécessaires par essai.

L'essai proprement dit est conduit de la manière suivante :

- si l'éprouvette s'enflamme, l'épiradiateur est écarté après trois secondes, puis remis en place après extinction de la flamme. La même procédure est répétée autant de fois que nécessaire pendant les cinq premières minutes de l'essai,
- en cas de non inflammation de l'éprouvette, le radiateur est maintenu 20 minutes.

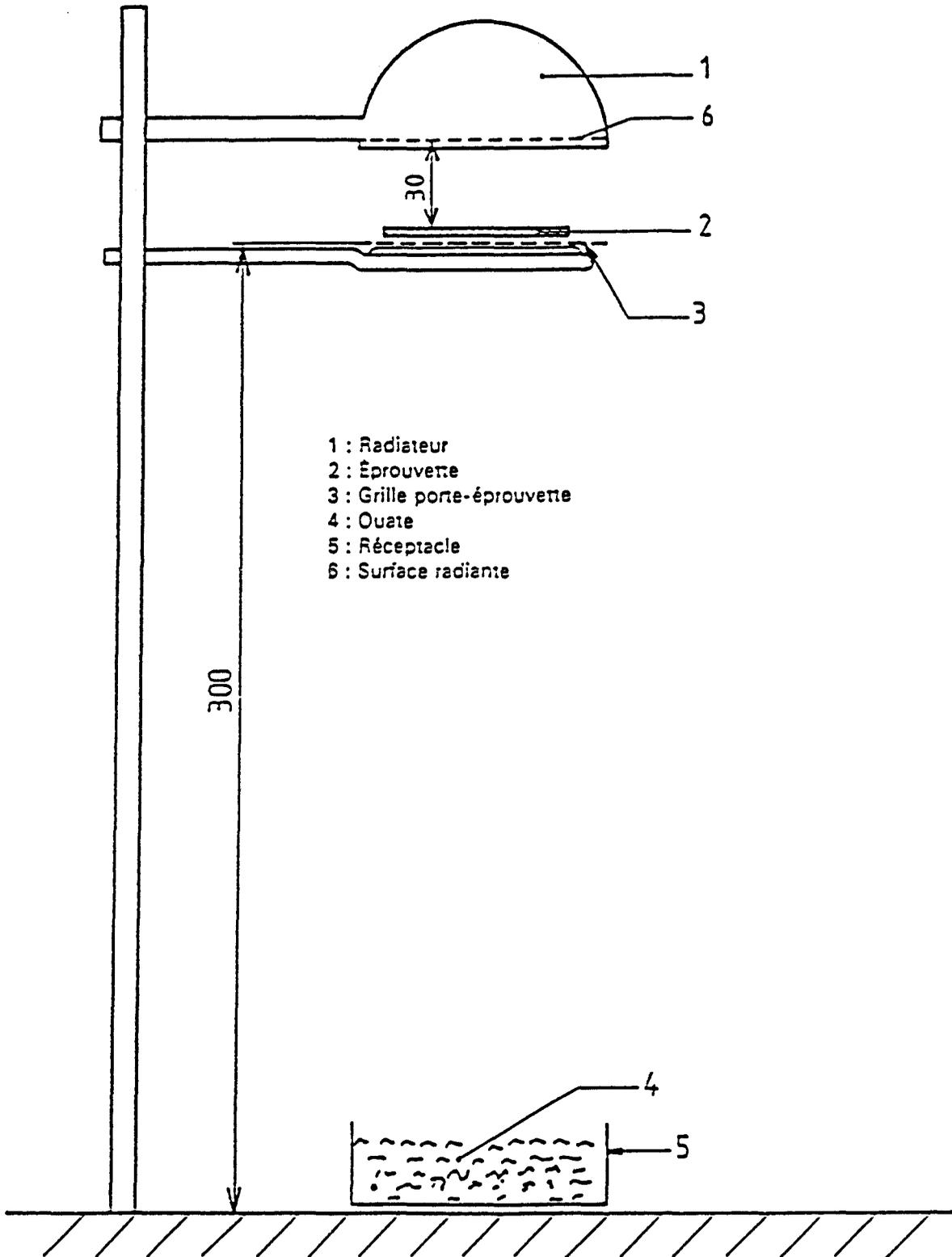


Figure 5

