

N° D'ORDRE: 1894

THESE

présentée à



L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

Specialité : SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE.

par

Lydie PEMBERTON

MODIFICATION SUPERFICIELLE DE
POLYMERES HYDROXYLES A L'AIDE DE
POLY(ORGANOPHOSHAZENES)

Soutenu le 12 décembre 1996 devant la Commission d'Examen

Francis WALLART, Professeur, U. S. T. L.

Président

Robert WOLF, Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse

Rapporteur

Alain CRESPIY, Professeur, Ecole des Mines d'Alès

Rapporteur

Léon GENGEMBRE, Ingénieur de Recherche au CNRS, U. S. T. L.

Examineur

Frédéric DEBEAUFORT, Maître de Conférence, Université de Bourgogne

Examineur

Roger DE JAEGER, Professeur, U. S. T. L.

Directeur de thèse

TRAVAUX RELATIFS A CETTE ETUDE

PUBLICATIONS :

- Grafting of a thin layer of poly(organophosphazene) containing anhydride succinic groups onto poly(vinyl alcohol) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol)

L. Pemberton, R. De Jaeger, L. Gengembre, Polymer (accepté le 21 octobre 1996)

- Surface Modification of Poly(vinyl alcohol) by Peroxide-Initiated Grafting of a Poly(organophosphazene)

L. Pemberton, R. De Jaeger, Chemistry of Materials, 8, 1391 (1996)

- Poly(organophosphazenes) : Use in the improvement of standard materials.

Application to the modification of surface properties of poly(vinyl alcohol).

L. Pemberton , R. De Jaeger - L. Gengembre, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the related elements 1996, 111, 35.

(Proceeding of the XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry)

COMMUNICATIONS :

- Utilisation de la technique plasma froid pour l'élaboration de systèmes polymère-polymère.

V. Doyer - L. Pemberton - R. De Jaeger - A. Dubois

Journée Radtech - Polymérisation et réticulation sous rayonnement : Progrès et tendances.
29 mars 1995 Villeneuve d'Ascq.

- Modification de polymères conventionnels. Application au greffage de polyphosphazènes sur polyéthylène et polyalcool vinylique.

V. Doyer - L. Pemberton - R. De Jaeger - A. Dubois.

Journées scientifiques Louis Pasteur

1er Juin 1995 Villeneuve d'Ascq.

- Poly(organophosphazenes) : Use in the improvement of standard materials.

Application to the modification of surface properties of poly(vinyl alcohol).

L. Pemberton - R. De Jaeger - L. Gengembre.

XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry

Jerusalem Israel july 16-21, 1995

- Modification superficielle de polymères hydroxylés par greffage de polyphosphazènes

L. Pemberton - R. De Jaeger - L. Gengembre.

Journées francophones des jeunes physico-chimistes

16-17-18 juillet 1996 Villeneuve d'Ascq.

AVANT-PROPOS

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS dirigé par Monsieur Jacques CORSET.

Je remercie tout d'abord Monsieur Francis WALLART, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, d'avoir aimablement accepté de présider ce jury.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Robert WOLF, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Alain CRESPIY, Professeur à l'École des Mines d'Alès, pour avoir jugé ce travail en tant que rapporteurs.

Je suis très honorée de la présence de Messieurs Léon GENGEMBRE, Ingénieur de Recherche CNRS à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et Frédéric DEBEAUFORT, Maître de Conférence à l'École Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation de Dijon. Je les remercie pour leur collaboration et leur participation au jury.

Monsieur Roger DE JAEGER, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille a assuré la direction scientifique de ce travail. Son enthousiasme, sa disponibilité et son savoir faire ont rendu cet apprentissage plus qu'agréable. Je le remercie très sincèrement et lui suis infiniment reconnaissante de m'avoir fait confiance.

J'adresse mes vifs remerciements à l'ensemble du personnel du LASIR pour leur accueil et leur bonne humeur. J'associe bien évidemment à ces remerciements l'équipe de Monsieur Jean-Pierre HUVENNE, en particulier Mademoiselle Nathalie DUPUY et Monsieur Bernard SOMBRET qui ont guidé mes premiers pas en spectroscopie infrarouge ATR.

Je remercie également Messieurs Xavier COQUERET, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et Ulrich MASCHKE, Chargé de Recherche CNRS à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour leurs conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde sympathie aux jeunes Maîtres de conférence du Littoral. Les séances de travaux pratiques du vendredi étaient de véritables bols d'air.

Je veux enfin remercier mes compagnons de laboratoire (par ordre d'apparition), Abdhella, Virginie (pour son coup de main du départ), Amhed, Isabelle (pour sa bonne humeur), Xavier (pour son air moqueur), David, Joëlle (pour son coup de main final), Fabienne (pour ses bonnes blagues), Yann, Natacha, ainsi que tous les stagiaires. Je garderai un excellent souvenir de l'ambiance de travail qui régnait: manips, cafés, fous-rire et beaucoup de bonheur.

Merci à Christine et Ludo, pour leur amitié tout simplement.

Je finirai par mes parents et Jean-Pascal, pas besoin de commentaires, ils savent...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------	---

CHAPITRE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 POLYPHOSPHAZENES	3
1.1.1 Voies de synthèse - Généralités	3
1.1.2 Propriétés	9
1.2 MODIFICATION SUPERFICIELLE DES POLYMERES	17
1.3 POLY(VINYL ALCOOL) (PVA) : SYNTHÈSE - PROPRIÉTÉS - CARACTÉRISATION INFRAROUGE (ATR)	20
1.4 COPOLYMÈRE ÉTHYLENE-VINYL ALCOOL (EVOH)	25
1.5 BIBLIOGRAPHIE	28

CHAPITRE 2

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSPHAZÈNE) PAR VOIE RADICALE

2.1 REACTION	33
2.2 MODE OPÉRATOIRE	39
2.3 RESULTATS	40
2.3.1 Effet de la concentration en polyphosphazène	42
2.3.1.1 Spectrométrie infrarouge	42
2.3.1.2 Spectrométrie de fluorescence X	45
2.3.1.3 Analyse pondérale	46

2.3.2 Effet du temps de lavage	47
2.3.3 Effet de la température	47
2.3.4 Homogénéité des surfaces du poly(vinyl alcool) modifié	47
2.3.5 Analyse de la surface des films par spectroscopie XPS. Comparaison poly(vinyl alcool) - poly(tétrafluoroéthylène)	50
2.3.6 Influence de la réticulation du POPZ sur l'épaisseur déposée	51
2.3.7 Mesures des angles de contact	53
2.3.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
2.4 CONCLUSION	55
2.5 BIBLIOGRAPHIE	56

CHAPITRE 3

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSHAZENE) PAR L'INTERMEDIAIRE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE

3.1 FONCTIONNALISATION DU POPZ II	57
3.1.1 Réaction	57
3.1.2 Caractérisation du POPZ IIAS	64
3.2 GREFFAGE DU POLYPHOSHAZENE FONCTIONNALISE ANHYDRIDE SUCCINIQUE SUR LE POLY(VINYL ALCOOL) PVA ET LE COPOLYMERE ETHYLENE-ALCOOL VINYLIQUE EVOH	64
3.2.1. Mode opératoire	67
3.2.2 Résultats	67
3.2.2.1 Analyse XPS	68
3.2.2.1.1 Caractérisation des supports PVA et EVOH	68

3.2.2.1.2 Caractérisation des polyphosphazènes fonctionnalisés (POPZ IIAS) et non fonctionnalisés (POPZ II) -----	70
3.2.2.1.3 Analyse des films de PVA et d'EVOH après greffage du POPZ -----	73
3.2.2.1.4 Analyse par XPS de l'influence de la concentration en phosphazène fonctionnalisé anhydride succinique -----	78
3.2.2.2 Spectrométrie infrarouge (ATR) -----	80
3.2.2.3 Mesures des angles de contact -----	83
3.3 CONCLUSION -----	84
3.4 BIBLIOGRAPHIE -----	85

CHAPITRE 4

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) VIA LE TRIETHOXYSILANE COMME AGENT DE COUPLAGE

4.1 GREFFAGE DU POPZ I FONCTIONNALISE PAR LE TRIETHOXYSILANE SUR LE PVA --	89
4.1.1 Fonctionnalisation du POPZ I par HSi(OEt) ₃ -----	89
4.1.1.1 Mode opératoire -----	89
4.1.1.2 Caractérisation du polyphosphazène fonctionnalisé silane (POPZ ISi) -----	90
4.1.1.2.1 RMN ¹ H -----	90
4.1.2 Greffage du POPZ fonctionnalisé sur le PVA -----	93
4.1.2.1 Mode opératoire -----	94
4.1.2.2 Rôle joué par le silane -----	95
4.1.2.3 Influence du temps d'extraction -----	95

4.1.2.4 Influence de la température	95
4.1.2.5 Influence du taux de fonctionnalisation du POPZ ISi	99
4.1.2.5.1 Mesures des angles de contact	99
4.1.2.5.2 Spectroscopie infrarouge ATR	100
4.1.2.6 Comparaison poly(vinyl alcool) (PVA) et polyéthylène (PE)	100
4.2 GREFFAGE DU POPZ I SUR LE PVA FONCTIONNALISE PAR LE TRIETHOXYSILANE	103
4.2.1 Fonctionnalisation des substrats PVA et EVOH par HSi(OEt)₃	104
4.2.1.1 Mode opératoire	104
4.2.1.2 Caractérisations	104
4.2.1.2.1 Mesures des angles de contact	104
4.2.1.2.2 Analyse XPS	105
4.2.2 Greffage du POPZ sur PVA et EVOH fonctionnalisés par le silane	109
4.2.2.1 Mode opératoire	109
4.2.2.2 Caractérisations	109
4.2.2.2.1 Analyse XPS	109
4.2.2.2.2 Mesures des angles de contact	112
4.3 REACTION SIMULTANEE POPZ I - HSI(OET)₃ - PVA	112
4.3.1 Mode opératoire	113
4.3.2 Caractérisations	113
4.3.2.1 Spectroscopie infrarouge-ATR	113

4.3.2.2 Mesures d'angle de contact-----	113
4.4 CONCLUSION-----	115
4.5 BIBLIOGRAPHIE-----	116

CHAPITRE 5

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) HYDROXYLE SUR LE PVA ET UN PVA FONCTIONNALISE PAR UN DIISOCYANATE

5.1 INTRODUCTION DE FONCTIONS HYDROXYLES DANS LE POPZ III-----	117
5.1.1 Réaction -----	122
5.1.2 Mode opératoire-----	122
5.1.3 Caractérisation du POPZ IIIOH-----	123
5.1.3.1 RMN ¹ H et ³¹ P-----	123
5.1.3.2 Spectroscopie Infrarouge (ATR)-----	126
5.1.3.3 Masse moléculaire -----	128
5.1.3.4 Réactivité des fonctions hydroxyle-----	129
5.1.3.5 Mesures des angles de contact -----	129
5.2 MODIFICATION SUPERFICIELLE DU PVA PAR LE POPZ IIIOH-----	130
5.3 GREFFAGE DU POPZ IIIOH SUR UN PVA FONCTIONNALISE PAR UN DIISOCYANATE	133
5.3.1 Modification superficielle du poly(vinyl alcool) à l'aide d'un diisocyanate----	133
5.3.1.1 Mode opératoire-----	134
5.3.1.2 Caractérisation -----	135
5.3.2 greffage POPZ IIIOH-PVA fonctionnalisé-----	136

5.3.3 Comparaison Poly(vinyl alcool)-polyéthylène-----	136
5.4 COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES METHODES DE GREFFAGE-----	139
5.5 CONCLUSION-----	141
5.6 BIBLIOGRAPHIE-----	142
 CHAPITRE 6 ETUDE DU COMPORTEMENT DES FILMS DE PVA TRAITES PAR UN POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) VIS-A-VIS DE LA VAPEUR D'EAU ET DE L'OXYGENE	
6.1 ETUDE DU TRANSFERT DE VAPEUR D'EAU-----	145
6.1.1 Greffage mono-étape -----	147
6.1.2 Greffages successifs -----	151
6.2 ETUDE DU TRANSFERT D'OXYGENE-----	159
6.3 EVOLUTION DES ANGLES DE CONTACT-----	161
6.4 CONCLUSION-----	164
6.5 BIBLIOGRAPHIE-----	165
CONCLUSION-----	167
ANNEXE-----	171

INTRODUCTION

La modification chimique des polymères constitue l'une des plus importantes et des plus attrayantes préoccupations de la chimie des polymères; elle permet non seulement de créer de nouveaux matériaux, mais aussi d'améliorer les propriétés de ceux déjà existants.

Deux stratégies sont envisageables pour atteindre cet objectif.

- La première consiste à introduire dans une macromolécule des fonctions particulières $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$... afin d'en modifier ses propriétés chimiques et sa réactivité.

Cette stratégie est utilisée par exemple pour préparer des matériaux biocompatibles, utilisables dans le domaine de la catalyse ou encore comme supports dans des processus de séparation.

- La seconde consiste à greffer sur un substrat, des macromolécules choisies en vue d'une application donnée.

Cette deuxième approche peut être utilisée soit pour modifier les propriétés superficielles d'un matériau : mouillabilité, hydrophilie, adhésivité..., soit pour en changer les propriétés massiques : stabilité thermique, résistance à la flamme...

La modification des propriétés de surface représente à elle seule un défi qui en cas de réussite peut avoir de grandes retombées tant au niveau de la recherche purement académique qu'à celui des applications industrielles. Cela pourrait être illustré par le problème posé par l'emballage utilisé dans le domaine alimentaire.

Si les polymères destinés à cette application possèdent souvent de remarquables propriétés physiques et chimiques, il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne les qualités nécessaires d'imperméabilité aux gaz, aux arômes ou à la vapeur d'eau.

Pour remédier à cet état de fait, la solution utilisée consiste à recourir à la fabrication de complexes multicouches. Un complexe PET/Alumine par exemple est trente fois moins perméable à l'oxygène que le PET seul, et le complexe PVDC/PET/Al/PVDC*, 250 fois moins.

Or réaliser un tel complexe représente souvent un défi technologique, d'autant plus difficile à relever, que les plastiques n'étant généralement pas compatibles entre eux, leur fabrication nécessite l'utilisation supplémentaire de liants. La recherche de macromolécules, qui greffées superficiellement, sur un substrat remplaceraient plusieurs de ces couches présente donc un grand intérêt.

* PET = Poly(terephthalate d'éthylène) $-(\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$

PVDC = Poly(chlorure de vinylidène) $-(\text{CH}_2-\text{CCl}_2)_n-$

D'autres exemples concernant les domaines de la biocompatibilité , de l'électronique ou de la photorésistance pourraient être cités.

La chimie des poly(phosphazènes) constitue l'un des axes de recherche de notre laboratoire. Ces polymères à squelette inorganique se distinguent des polymères organiques conventionnels par leur mode de synthèse et par la grande diversité des propriétés qu'ils peuvent présenter.

Pour répondre au type de préoccupation précédemment évoqué dans le cas des complexes multicouches, il était donc logique que nous tentions d'associer polyphosphazènes et polymères organiques.

Ce travail est consacré à la recherche de voies susceptibles de permettre le greffage de poly(organophosphazènes) (POPZ) à la surface de films de poly(vinyl alcool) (PVA), polymère choisi en raison de sa grande réactivité liée à la présence des fonctions hydroxyles d'une part, et de ses remarquables propriétés d'imperméabilité aux gaz (l'oxygène en particulier) d'autre part.

Le mémoire est composé de six chapitres.

Le premier est consacré à des rappels bibliographiques ainsi qu'à des généralités relatifs aux poly(phosphazènes), aux traitements de surface, et aux substrats utilisés (PVA et copolymère éthylène-vinyl alcool (EVOH)).

Dans le second chapitre, nous décrivons une première voie d'accès aux complexes PVA-POPZ qui repose sur une réaction radicalaire faisant intervenir un poly(phosphazène) porteur de fonctions insaturées.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la réaction d'un POPZ fonctionnalisé par l'anhydride maléique sur le PVA. Une comparaison, basée sur l'analyse XPS des surfaces, y est faite entre les résultats obtenus pour les deux substrats PVA et EVOH.

Les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à la description de réactions de greffage POPZ-PVA reposant sur l'utilisation d'un organosilane comme agent de couplage, et sur celle d'un POPZ hydroxylé respectivement.

Dans le sixième chapitre enfin, nous étudions l'influence du dépôt de POPZ en surface du substrat PVA sur la perméabilité de ce dernier vis à vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

CHAPITRE 1

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 POLYPHOSPHAZENES

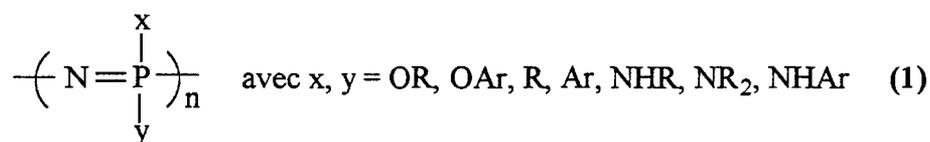
1.1.1 Voies de synthèse - Généralités

Durant les trente dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de nouveaux matériaux polymères susceptibles de satisfaire à des applications de plus en plus spécifiques. Pour atteindre cet objectif, deux voies principales ont été explorées.

-la première concerne la synthèse de nouveaux polymères⁽¹⁾.

-la seconde, de plus en plus utilisée, traite du mélange de polymères déjà connus et bien caractérisés⁽²⁾.

Les polyphosphazènes font partie des nouveaux polymères synthétisés. Il s'agit de macromolécules linéaires phosphorées-azotées auxquelles correspond la structure générale (1):



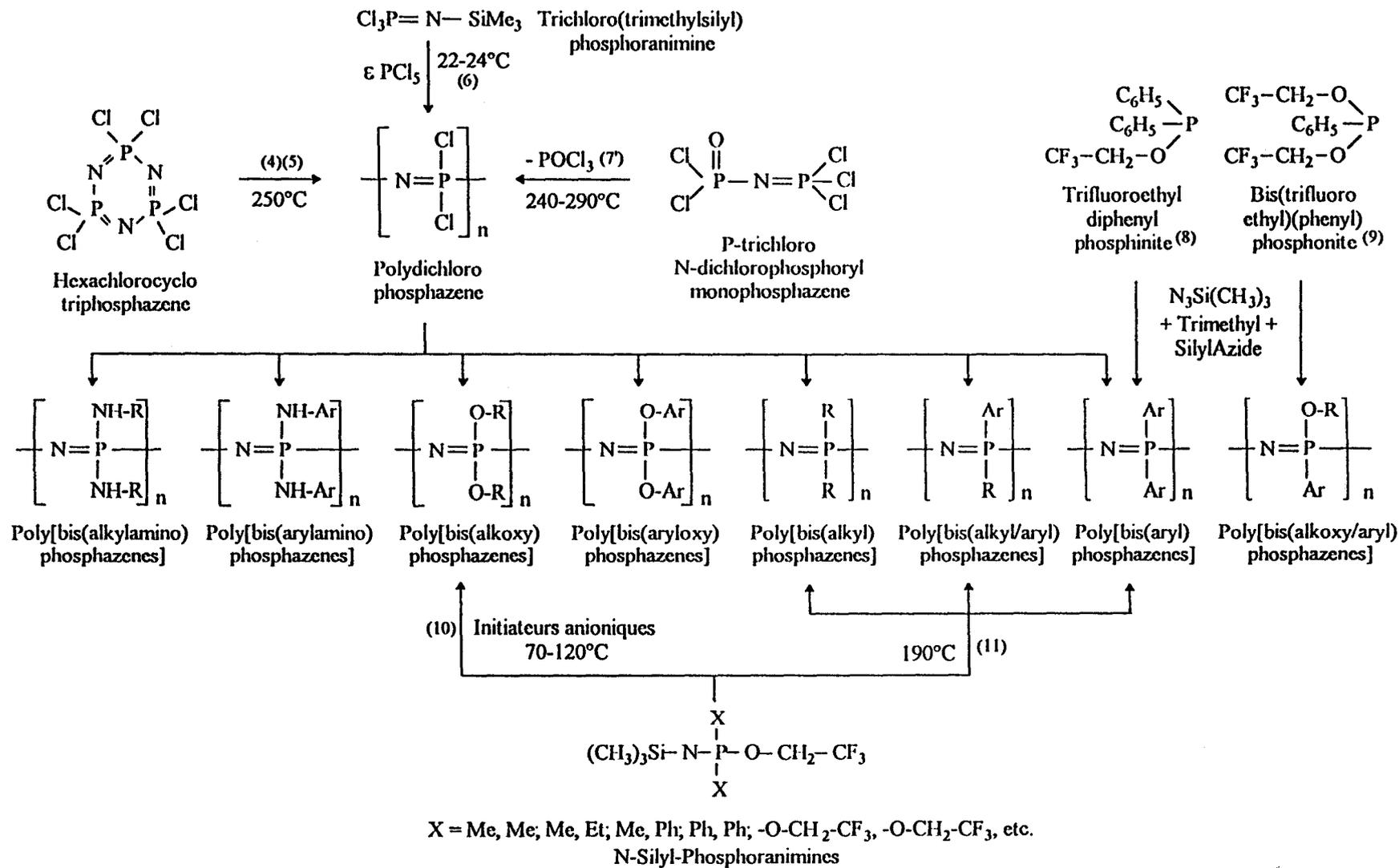
Toutes leurs méthodes de préparation connues à ce jour sont résumées dans le schéma (1). Ce schéma montre qu'il existe deux grandes familles de polyphosphazènes aux voies d'accès différentes. Les uns possèdent des liaisons P-O-C ou P-N-C, les autres des liaisons P-C. Ce travail ne concernera que les premiers qui ont été les plus étudiés et qui seuls jusqu'à présent ont fait l'objet d'un développement industriel. Ce rappel bibliographique leur sera donc essentiellement consacré, le lecteur pouvant se référer à la revue publiée par R. H. Neilson et P. Wisian-Neilson pour ce qui concerne la chimie des poly(alkyl/arylphosphazènes)⁽³⁾.

Depuis leur première synthèse par Allcock en 1965^(4,5), l'intérêt des poly(alcoxy, aryloxy ou aminophosphazènes) n'a cessé de croître, en raison de leurs diverses et importantes propriétés et des nombreuses applications réelles ou potentielles qui en résultent.

Trois caractéristiques expliquent cet intérêt :

- d'une part, leur mode de préparation. Il repose en effet principalement, sur la réaction vis-à-vis d'agents nucléophiles d'un précurseur chloré unique, le poly(dichlorophosphazène) $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$ (PCPZ)^(4,5,12). Cette réaction, en permettant de fixer sur les atomes de phosphore une grande variété de substituants, conduit à toute une série de

Schéma (1)



poly(organophosphazènes) (POPZ) (on en dénombre plus de trois cents à ce jour) comme l'indique le schéma (2).

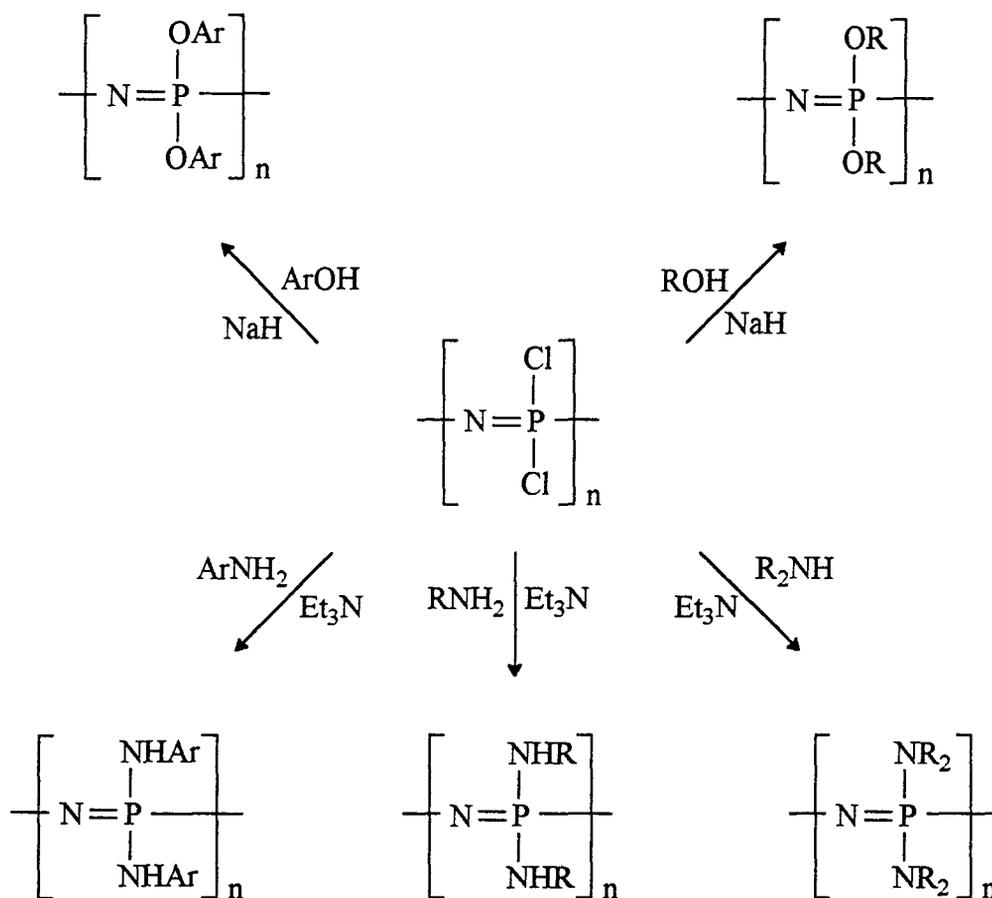


Schéma (2)

- D'autre part, la possibilité par substitutions simultanées des atomes de chlore dans $(\text{NPCl}_2)_n$ de préparer des copolymères^{*(13)}. En effet, la réaction du précurseur avec deux composés nucléophiles A et B (ou plus) conduit à des polyorganophosphazènes contenant des mélanges de substituants (schéma (3)), et présentant des propriétés physiques^(14,15) et chimiques⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ différentes de celles des homopolymères correspondants.

* Dans ce manuscrit, le terme copolymère sera utilisé pour désigner non pas un polymère synthétisé à partir de plusieurs monomères, mais un polymère possédant plusieurs substituants différents.

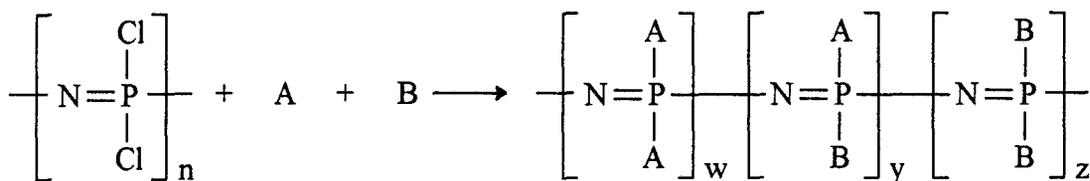


Schéma (3)

On peut citer l'exemple des élastomères obtenus par substitution des atomes de chlore du $(\text{NPCl}_2)_n$ par un mélange d'alcools fluorés schéma (4). Les copolymères correspondants, dans lesquels environ 1% des sites de substitution sont occupés par des groupements de type allylphénoxy, sont réticulables soit par peroxydes soit par systèmes au soufre^(19,20). Leur température de transition vitreuse (T_g), qui est d'environ -65°C , et leur stabilité thermique, permettent une utilisation continue entre -60°C et 175°C ⁽²¹⁾. Ils sont de plus utilisables en tant que biomatériaux inertes, en raison du caractère hydrophobe de leur surface.

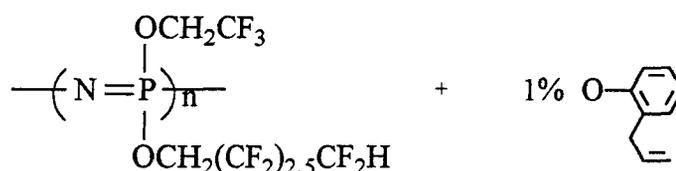


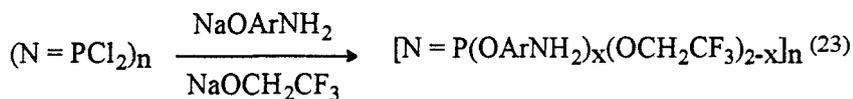
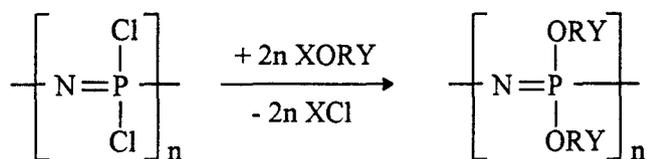
Schéma (4)

- Enfin, la troisième caractéristique concerne l'introduction possible de fonctions chimiques au sein des substituants portés par l'atome de phosphore dans la chaîne. Cette introduction se fait principalement selon les trois voies décrites dans le schéma (5), chacune d'entre-elles étant illustrée par un exemple⁽²²⁾.

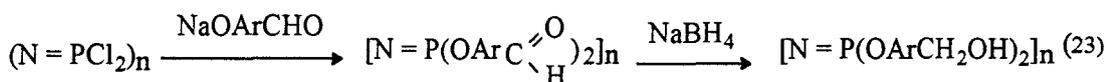
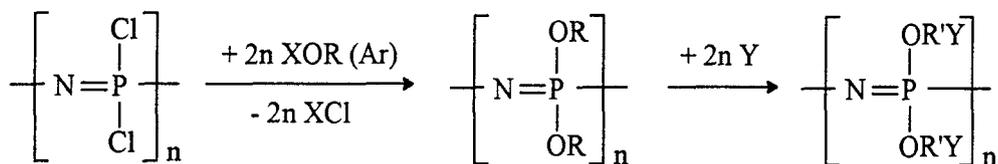
La voie (1) qui peut être considérée comme directe consiste à substituer les atomes de chlore du $(\text{NPCl}_2)_n$ par au moins un réactif di ou multifonctionnel dont une des fonctions est susceptible de réagir avec les atomes de chlore, la seconde restant inchangée. C'est le cas par exemple de NaOArNH_2 ⁽²³⁾.

Les voies (2) et (3) sont indirectes et procèdent en deux étapes : la préparation d'un polyorganophosphazène porteur ou non d'une fonction réactive protégée, suivie de sa réaction de fonctionnalisation (voie (2)) dans le premier cas^(23,24) ou de la déprotection de la fonction réactive (voie (3)) dans le second⁽²⁵⁾.

Voie (1)



Voie (2)



Voie (3)

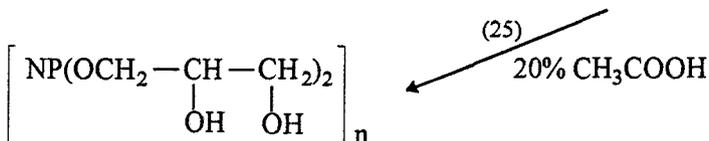
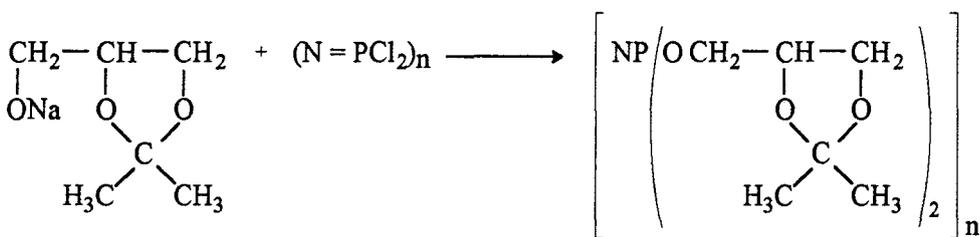
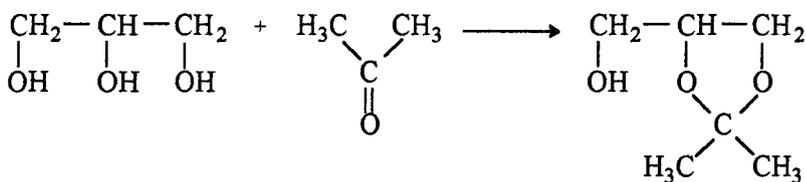
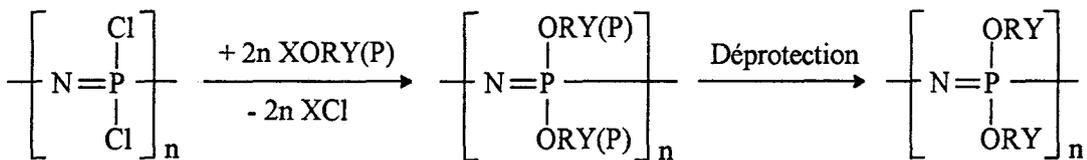


Schéma (5)

En ce qui concerne l'utilisation des polyphosphazènes pour la réalisation de mélanges de polymères, il faut signaler qu'en dépit de leurs nombreuses propriétés, ces derniers posent un réel problème. En effet, ils présentent une faible miscibilité que ce soit entre-eux mêmes ou avec des polymères hydrocarbonés (polystyrène ou polyoléfines par exemple)⁽²⁹⁻³¹⁾. Cela est vraisemblablement dû à leur masse moléculaire élevée (souvent supérieure à 10⁶ g/mole) ainsi qu'à leur faible énergie superficielle^(32,33).

Il est cependant possible de surmonter ce handicap :

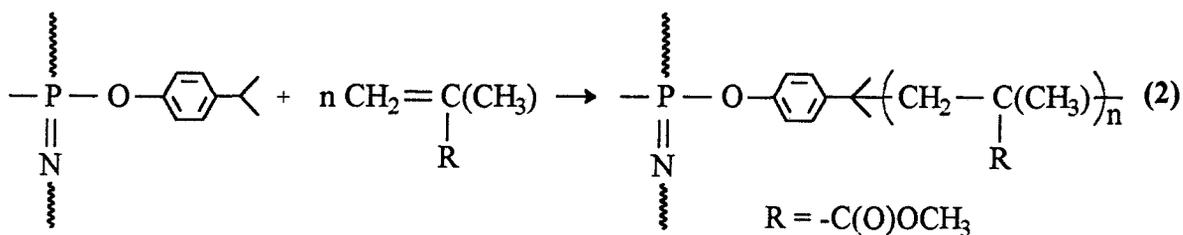
- en réduisant la masse moléculaire, d'où l'intérêt de la préparation de (NPCl₂)_n par réaction de polycondensation du P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène Cl₃P=N-P(O)Cl₂ qui permet un contrôle de la masse^(34,35).

- en introduisant des groupements fonctionnels (-SO₃H, -NO₂, -NH₂) capables d'augmenter cette énergie de surface^(33,36).

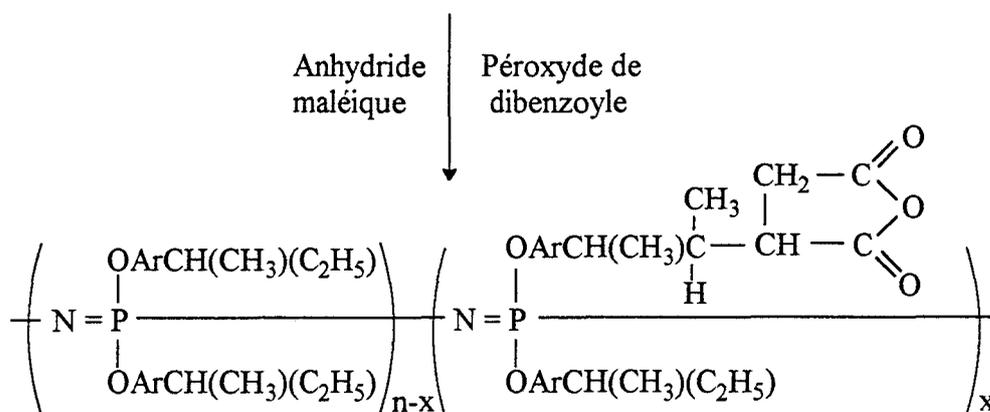
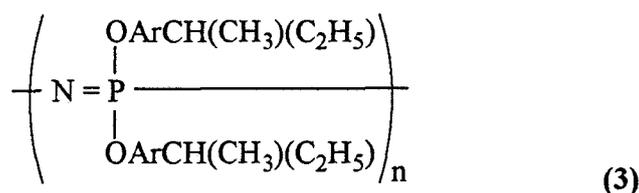
- ou enfin, en ayant recours à des agents de couplage qui peuvent être de petites molécules ou des macromolécules fonctionnalisées à l'origine d'interactions et/ou de réactions chimiques avec les différents constituants du mélange^(37,38).

On peut citer comme exemples le greffage par voie radiative de polyméthylméthacrylate (PMMA) sur le poly[bis(4-isopropylphénoxy)phosphazène] selon (2)³⁹, ou l'introduction de groupements anhydride dans le poly[bis(4-sec-butylphénoxy)phosphazène] par voie radicalaire selon (3)⁽⁴⁰⁾.

Dans le premier cas, on peut supposer que le mélange copolymère (polyphosphazène greffé PMMA)-polymère (PMMA) sera plus miscible que celui des homopolymères correspondants.



Dans le second cas, deux effets peuvent être attendus. D'une part, l'amélioration des propriétés de surface de par la présence des groupements polaires anhydride, et d'autre part une réactivité du polyphosphazène vis-à-vis de matériaux à extrémités -OH ou -NH₂ (polyester, Nylon) d'où son utilisation possible comme agent compatibilisant⁽²⁶⁻²⁸⁾.



1.1.2 Propriétés

Cinq particularités caractérisent la structure polyphosphazène.

- La nature du squelette, uniquement composé d'atomes de phosphore et d'azote.
- L'absence de substituants sur l'atome d'azote.
- La géométrie de la chaîne, plane de type cis trans (schéma (6)), qui minimise les interactions entre substituants^(14,41).

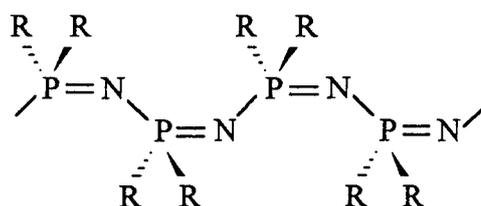


Schéma (6)

- La non conjugaison des simples et doubles liaisons phosphore-azote, les atomes de phosphore empêchant la délocalisation des électrons π le long de la chaîne^(14,41-43). Le caractère de double liaison est dû à un recouvrement entre les orbitales 3d du phosphore et les orbitales 2p de l'azote⁽⁴⁴⁾ (schéma (7)). Ce système $p_\pi-d_\pi$ rend compte de la grande flexibilité et de la facilité de torsion du squelette $-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-$ ⁽⁴⁵⁾. L'énergie de rotation autour de la liaison

P-N est faible, 3,4 KJ/mole et 21,8 KJ/mole pour un polydinitrifiuroéthoxyphosphazène et un polydiphénoxyphosphazène respectivement⁽³⁸⁾.

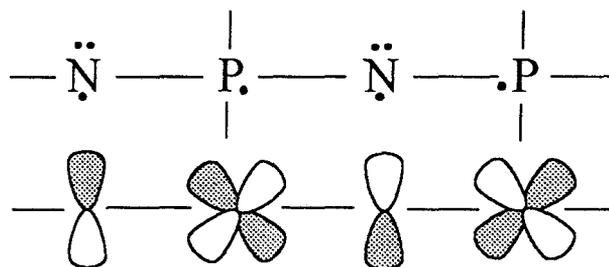


Schéma (7)

La flexibilité et la souplesse de la chaîne se traduisent par des valeurs de température de transition vitreuse généralement basses⁽¹⁵⁾. Cependant si cela est vrai dans le cas de substituants peu encombrants (groupements alcoxy), cela ne l'est pas dans le cas inverse (groupements aromatiques) ou dans celui de substituants rigides ou donnant lieu à la formation de liaisons hydrogène⁽⁴⁷⁾, les valeurs de Tg sont alors plus élevées (schéma (8)).

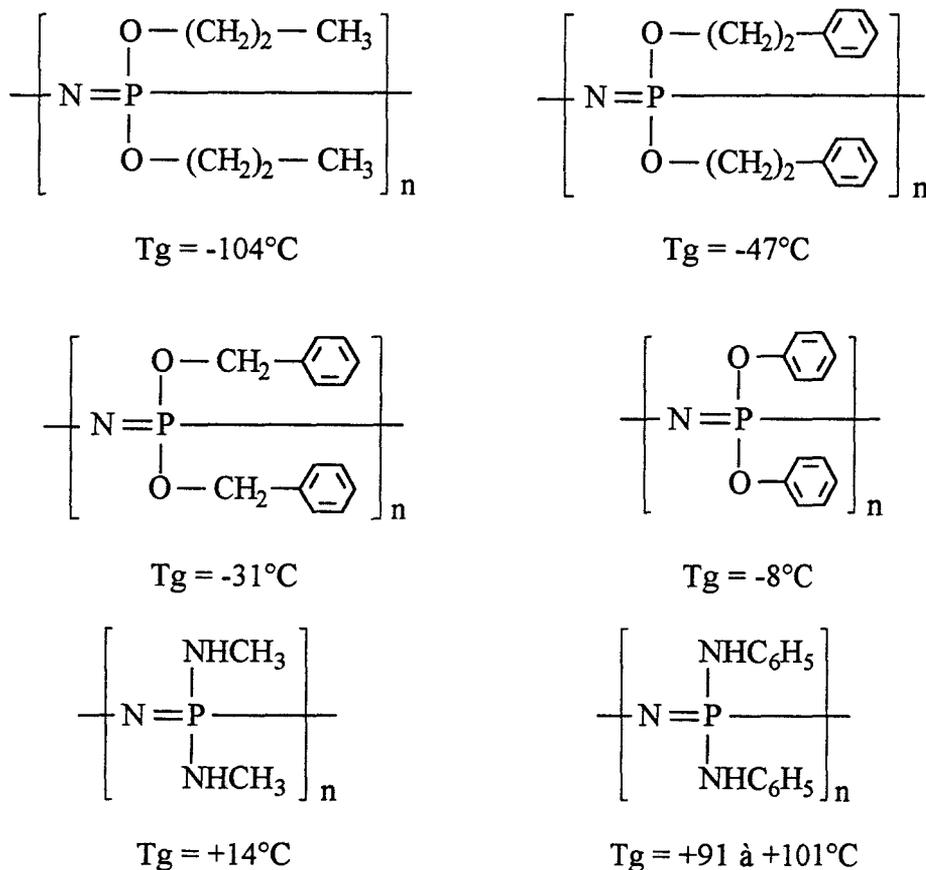


Schéma (8)

- La cinquième particularité est la latitude dont on dispose pour le choix des substituants, lesquels sont en grande partie responsables des propriétés des polyorganophosphazènes. Ainsi, ils peuvent être autoextinguibles^(48,49), hydrophobes⁽⁴²⁾ ou hydrosolubles⁽⁵⁰⁾, conducteurs ioniques après dopage⁽⁵¹⁻⁵³⁾, électroniques⁽⁵⁴⁾ ou semi-conducteurs⁽⁵⁵⁾, photoconducteurs⁽⁵⁶⁾ ou inertes à la lumière^(14,32), actifs ou non biologiquement⁽⁵⁷⁾, résistants ou non aux solvants⁽³²⁾ ...etc. Il convient enfin de signaler que les caractéristiques structurales des polyphosphazènes sont différentes selon qu'il s'agit de polymères ou de copolymères. Dans le premier cas, ils présentent généralement une structure semi-cristalline et dans le second ils se présentent sous la forme d'une gomme amorphe ou d'un verre.

Toutes ces caractéristiques et surtout la possibilité offerte d'établir des relations propriétés-structures, montrent toute l'importance que représente cette classe de polymères. Cette classe peut être subdiviser en plusieurs catégories selon le type d'applications envisagées.

α) Celle des élastomères, des verres et des thermoplastiques semi-cristallins, les derniers étant en général des homopolymères de type polyalcoxy ou aryloxyphosphazène. Certains d'entre eux sont regroupés dans le tableau 1.1⁽⁵⁸⁾. Leurs applications potentielles concernent la fabrication de joints élastiques à basse température, de membranes, de mousses ignifuges, d'électrolytes solides pour batteries...etc.⁽³⁴⁾

β) Le groupe des polyphosphazènes utilisables en tant que biomatériaux insolubles ou solubles dans l'eau.

- Dans le premier cas, ils peuvent être inertes biologiquement, et ils sont alors de bons candidats à la réalisation de prothèses souples ou de revêtements pour pacemakers ou autres objets implantables. On peut citer pour exemple les polymères fluorés (4) et (5) qui sont aussi hydrophobes que le polytétrafluoroéthylène (angle de contact vis-à-vis de l'eau de 107 °) mais plus faciles à préparer⁽⁵⁹⁾.

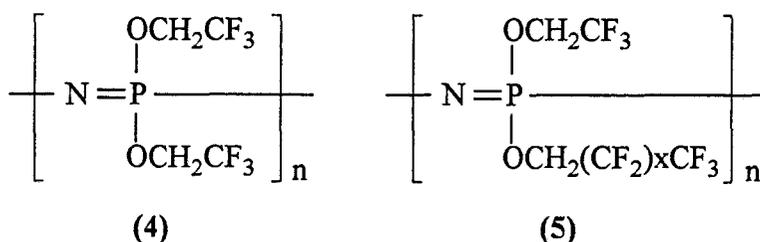
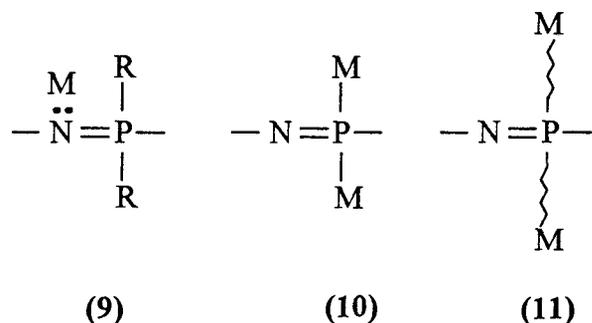


Tableau 1.1 Propriétés de quelques poly(organophosphazènes). Tg = température de transition vitreuse, Tm = température de fusion microcristalline.

Polymères	Tg (°C)	Tm (°C)	Forme physique à 25°C	Solvant
<i>Poly(alcoxy) et</i>				
<i>poly(aryloxyphosphazènes)</i>				
[NP(OMe) ₂] _n	-76		élastomère	méthanol
[NP(OEt) ₂] _n	-84		élastomère	alcools
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] _n	-66	242	thermoplastique orientable flexible	acétone, THF
[NP(OCH ₂ C ₂ F ₅) ₂] _n	-25		thermoplastique flexible	CF ₃ COOEt
[NP(OPh) ₂] _n	-8	390	thermoplastique formant des films	benzène
[NP(OC ₆ H ₄ Cl-p) ₂] _n	4	365	thermoplastique formant des films	THF
[NP(OC ₆ H ₄ Me-m) ₂] _n	-25	348	thermoplastique formant des films flexibles	
[NP(OC ₆ H ₄ Et-p) ₂] _n	-18		thermoplastique formant des films flexibles	
<i>Poly(aminophosphazènes)</i>				
[NP(NHMe) ₂] _n	14	140	thermoplastique flexible	eau
[NP(NHEt) ₂] _n	30		thermoplastique	acide dilué
[NP(NMe) ₂] _n	-4		thermoplastique flexible	acide dilué
[NP(NEt ₂)(NH ₂)] _n			verre	THF
[NP(NEt ₂)(NHMe)] _n	-106		thermoplastique flexible	THF
[NP(NHPh) ₂] _n	91		verre	benzène
[NP(NHC ₆ H ₄ Cl-p) ₂] _n	85		verre	THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Me-p) ₂] _n	97		verre	benzène, THF

exemple), soit fixé directement au phosphore de la chaîne, soit enfin lié à la chaîne par l'intermédiaire d'un espaceur organique.



Les schémas (10) et (9) constituent deux exemples de synthèses permettant d'obtenir des structures de type (10) et (11). Ces métallophosphazènes qui occupent l'interface entre polymères et métaux pourraient être utilisés comme conducteurs ou comme catalyseurs⁽⁷⁷⁾.

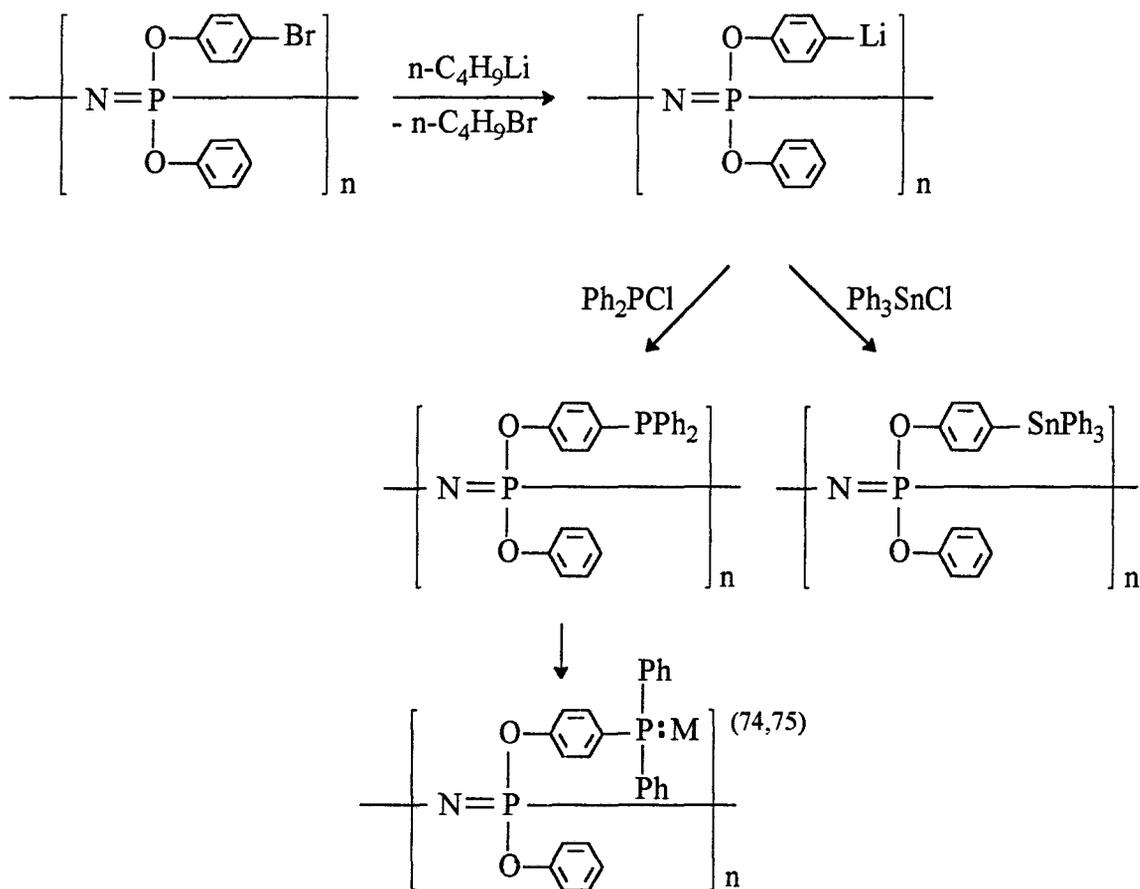
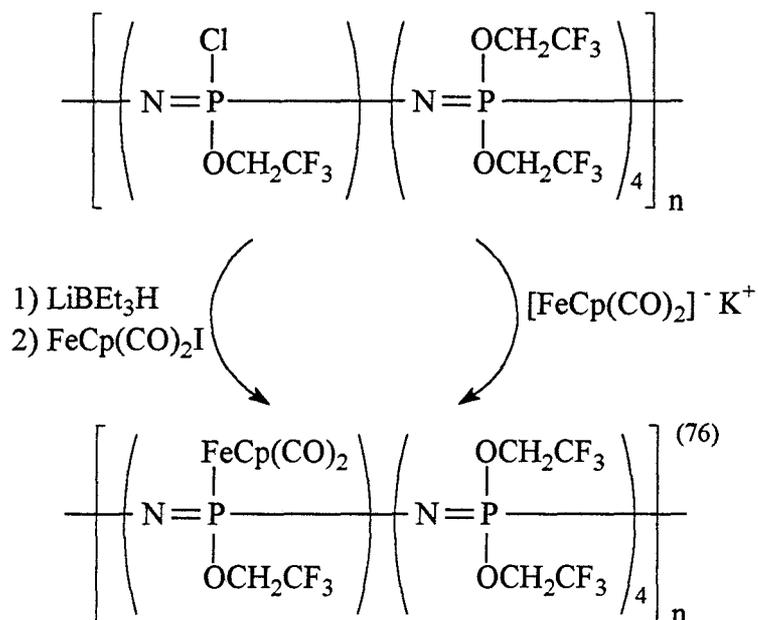


Schéma (9)

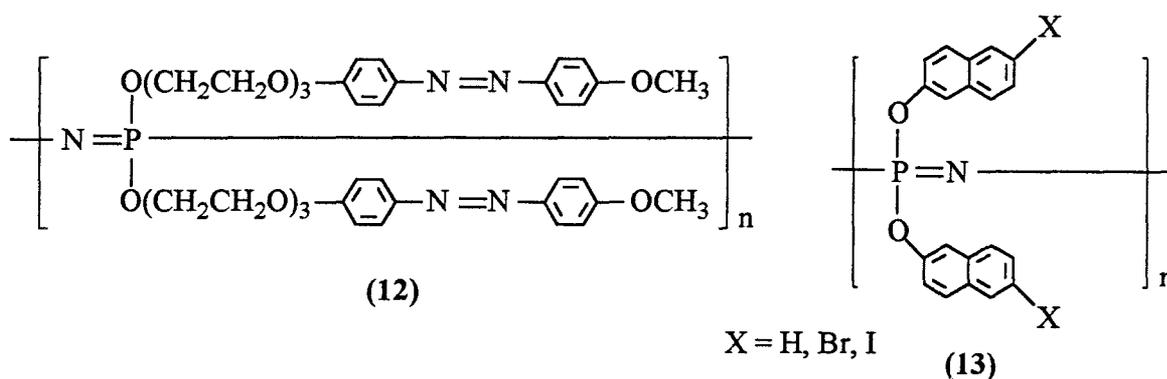


Cp = Cyclopentadienyl, C_5H_5

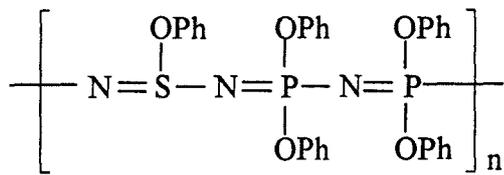
Schéma (10)

ε) On peut enfin rassembler dans un dernier groupe, toute une série de polyphosphazènes faisant l'objet de recherches actuelles.

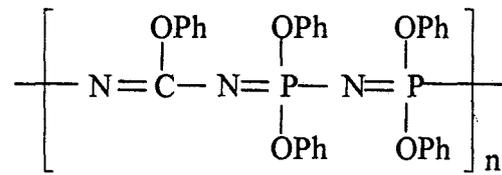
- Ceux présentant des propriétés de cristaux liquides ou un haut indice de réfraction, les composés (12)⁽⁷⁸⁾ et (13)⁽⁶⁵⁾ en sont respectivement deux exemples.



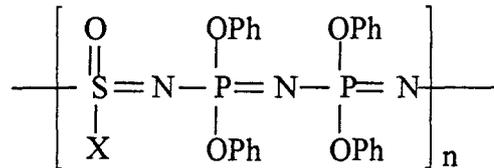
- Les poly thio⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾, carbo^(82,83) et thionyl^(84,85) phosphazènes de type (14),(15) et (16) respectivement.



(14)

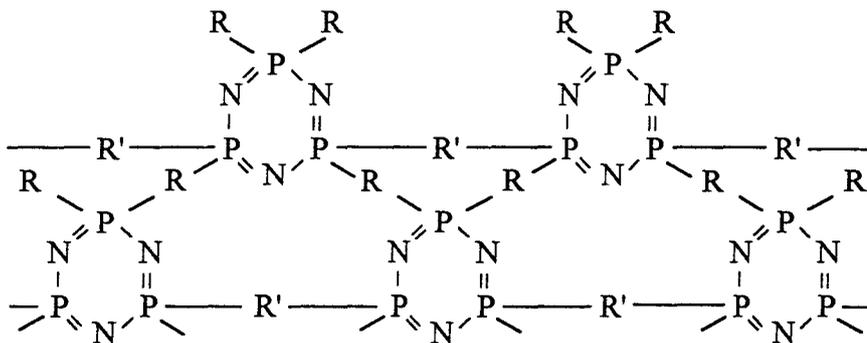


(15)



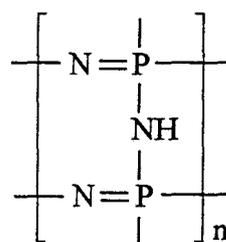
(16)

- les réseaux de cyclotriphosphazènes de type (17)⁽⁸⁶⁾



(17)

- les matériaux de type céramique auxquels correspond la structure (18) issus de la pyrolyse d'aminophosphazènes cycliques ou polymères⁽⁵⁸⁾.



(18)

- les polyphosphazènes pour l'optique non linéaire^(87,88) ...etc

Tout ce qui précède montre donc que les polyphosphazènes, auxquels correspond un très grand nombre de structures et de propriétés différentes, couvrent et même parfois dépassent le domaine d'applications pourtant vaste des polymères organiques.

1.2 MODIFICATION SUPERFICIELLE DES POLYMERES

Même si dans la plupart des cas, le choix d'un polymère pour une application donnée est déterminé par ses propriétés de masse (propriétés mécaniques, stabilité thermique et résistance à la flamme, solubilité...etc.) il n'en est pas moins vrai que ses propriétés de surface peuvent s'avérer extrêmement importantes. C'est le cas par exemple lorsque l'on souhaite modifier la mouillabilité, les propriétés d'adhésion, d'impression ou de teinture, la friction, ou encore la biocompatibilité.

Ces deux types de propriétés (massiques ou superficielles) étant assez rarement réunies, il est donc important de pouvoir améliorer les unes sans altérer les autres.

De nombreuses techniques permettent de modifier les propriétés superficielles d'un matériau. On peut citer :

- les traitements d'oxydation par voie humide (à l'aide de solvants, d'acides ou de bases) ou par exposition à la flamme⁽⁸⁹⁾ qui concernent des profondeurs d'environ 50 Å dans le premier cas et de 40 à 90 Å dans le second.
- les traitements plasma (corona et basse pression) pour lesquels les profondeurs d'attaque sont de l'ordre de quelques centaines d' Å.^(90,91)
- le greffage de groupements fonctionnels choisis, souvent polymérisables qui peut être obtenu par traitement thermique, par l'intermédiaire de rayonnements UV et visibles⁽⁹²⁾ ou de rayonnements ionisants (rayons γ ou bombardement électronique⁽⁹³⁾).

Tous ces procédés ont été largement exploités dans le cas des polymères organiques à faibles énergies superficielles, pour y introduire des groupements polaires tels -OOH, >C=O, -NH₂, -OH...etc. On peut citer comme exemple, l'oxydation superficielle du polyéthylène et du polypropylène qui a été particulièrement bien étudiée⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾ (schéma (11)).

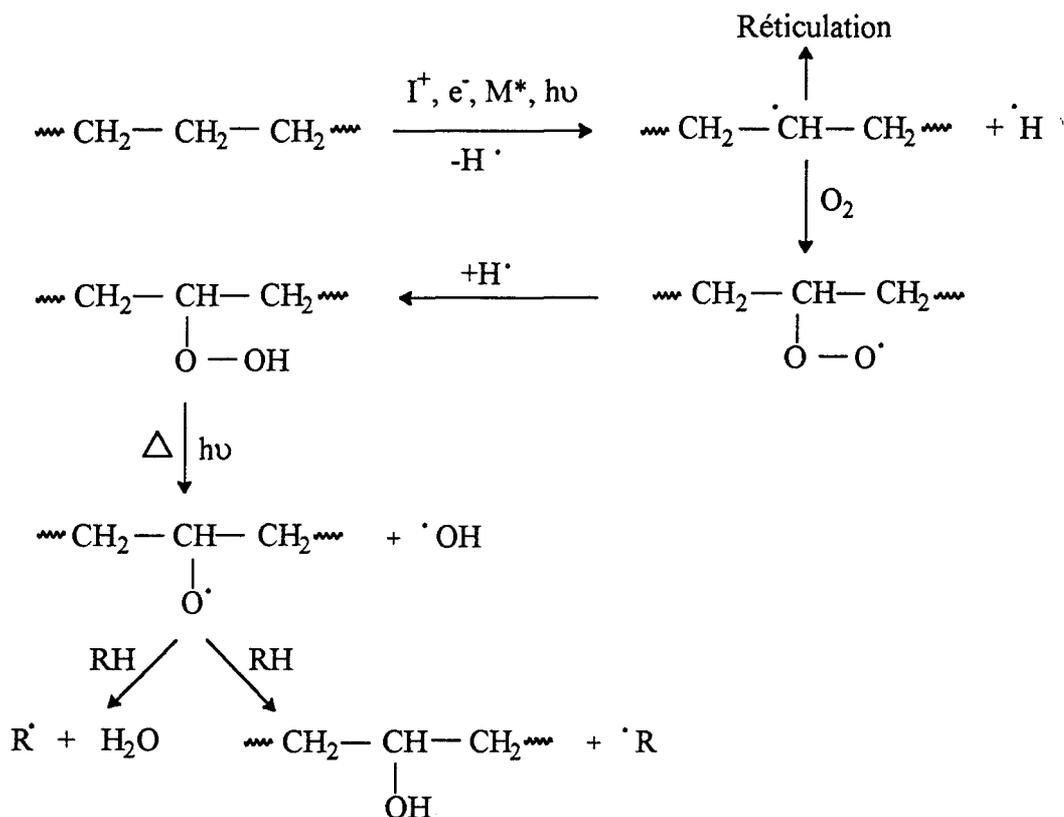


Schéma (11)

Certains de ces procédés (thermiques, photochimiques et rayonnements γ) ont aussi été utilisés pour modifier des polyphosphazènes.

Deux exemples, déjà entrevus précédemment, sont particulièrement caractéristiques :

- L'introduction d'héparine en surface d'un film de poly(diméthylphénoxy)phosphazène selon le schéma (12)⁽⁶⁰⁾. Dans ce cas, la fixation est de type ionique.

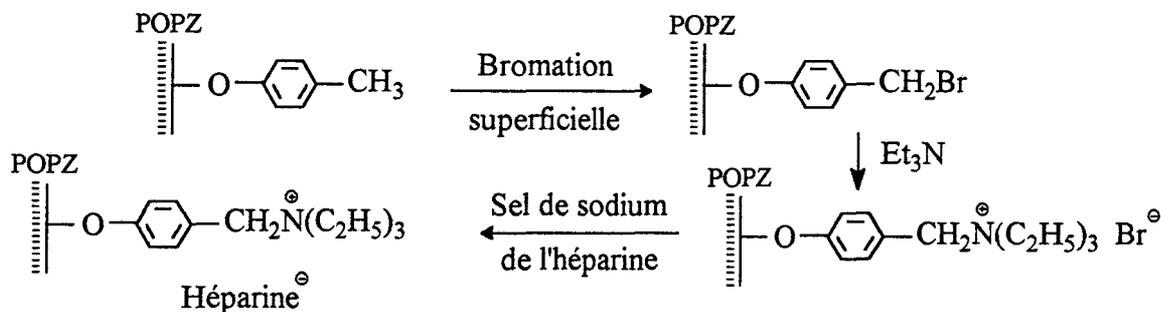


Schéma (12)

- la fixation covalente d'enzymes en surface d'un poly(diphénoxyphosphazène), lui même déposé à la surface de particules d'alumine⁽⁶¹⁾ schéma (13)

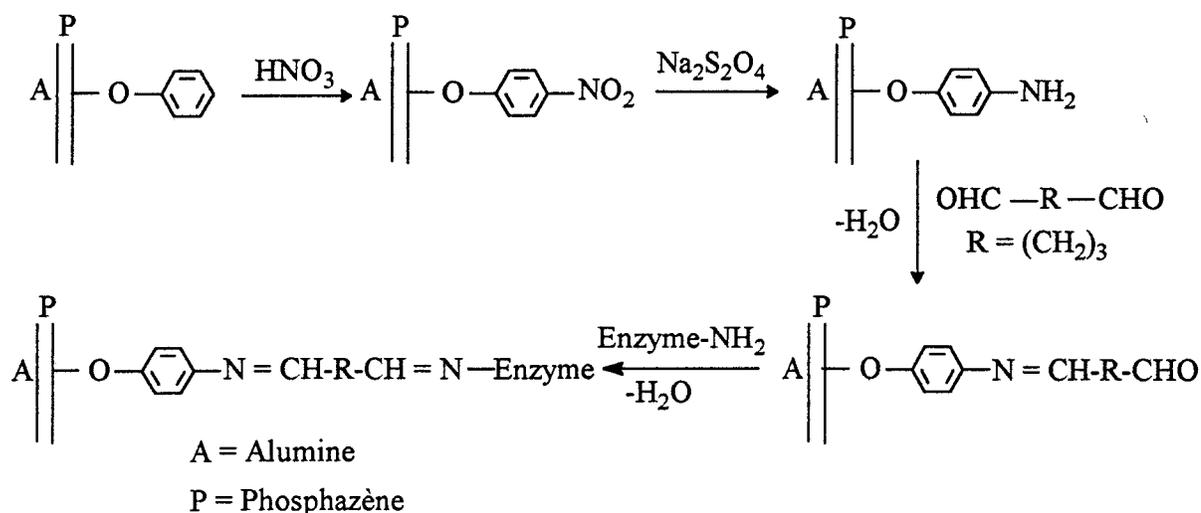


Schéma (13)

On pourrait ajouter à ces exemples, ceux concernant la sulfonation par H_2SO_4 du poly(diphénoxyphosphazène)⁽⁵⁸⁾ ou la création de groupements carbonyle en surface de films de polydi(4-isopropylphénoxy phosphazène) par irradiation UV en présence d'oxygène⁽⁹⁸⁾.

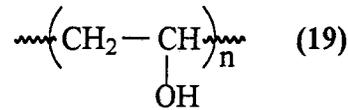
Mettre à profit ces possibles modifications de surface pour réaliser des associations polymères organiques-polyphosphazènes, apparait donc comme une voie originale. Celle-ci devrait permettre de conférer superficiellement à des polymères conventionnels, certaines propriétés des polyphosphazènes, et ainsi de corriger parfois quelques unes de leurs insuffisances.

Un travail de ce type a déjà été entrepris par Allcock et coll. en 1992 avec le greffage de poly[di(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène) à la surface de films de polypropylène, de polychlorure de vinyle, de polyéthylène téréphtalate, de polycarbonate et de polyméthylméthacrylate⁽⁹⁹⁾. Ces auteurs sont ainsi parvenus à conférer un caractère hydrophile aux surfaces correspondantes (surfaces à l'origine de la formation d'hydrogels par absorption d'eau). Ces polymères modifiés superficiellement peuvent trouver des applications dans différents domaines tels le biomédical ou l'électrochimie.

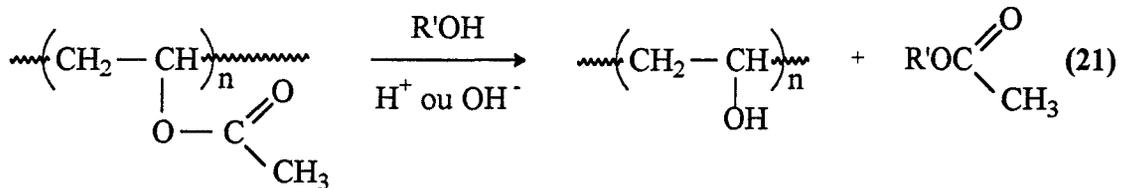
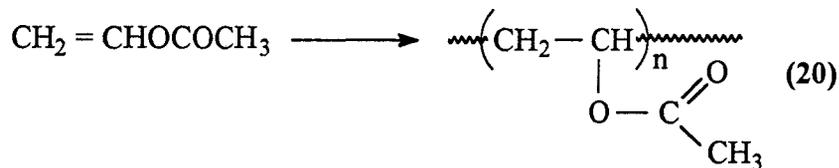
Elaborer différentes voies d'accès à de telles associations à partir des substrats poly(vinyl alcool) ou copolymère (éthylène-vinyl alcool) constituait l'objectif principal de notre travail.

1.3 POLY(VINYL ALCOOL) (PVA) : SYNTHÈSE - PROPRIÉTÉS - CARACTÉRISATION INFRAROUGE (ATR)

La découverte du PVA qui date de 1924 est à mettre à l'actif de Herrmann et Haehnel⁽¹⁰⁰⁾. Il s'agit d'un polymère hydroxylé de structure (19)



Son obtention repose sur la préparation du poly(vinyl acétate) (par polymérisation de l'acétate de vinyle selon (20)) et sur l'hydrolyse de ce dernier selon (21).



Cette réaction (21) est catalysée par les acides forts H_2SO_4 , HCl , les bases fortes NaOH , KOH ou encore les alcoolates de sodium.

Les propriétés physiques du PVA dépendent des conditions dans lesquelles a été préparé puis hydrolysé le poly(vinyl acétate) d'origine. Elles concernent donc en fait des copolymères (acétate de vinyl-vinyl alcool).

Les rôles joués par la masse moléculaire et le degré d'hydrolyse (pourcentage molaire de fonctions alcool) sont représentés par le schéma (14)⁽¹⁰¹⁾.

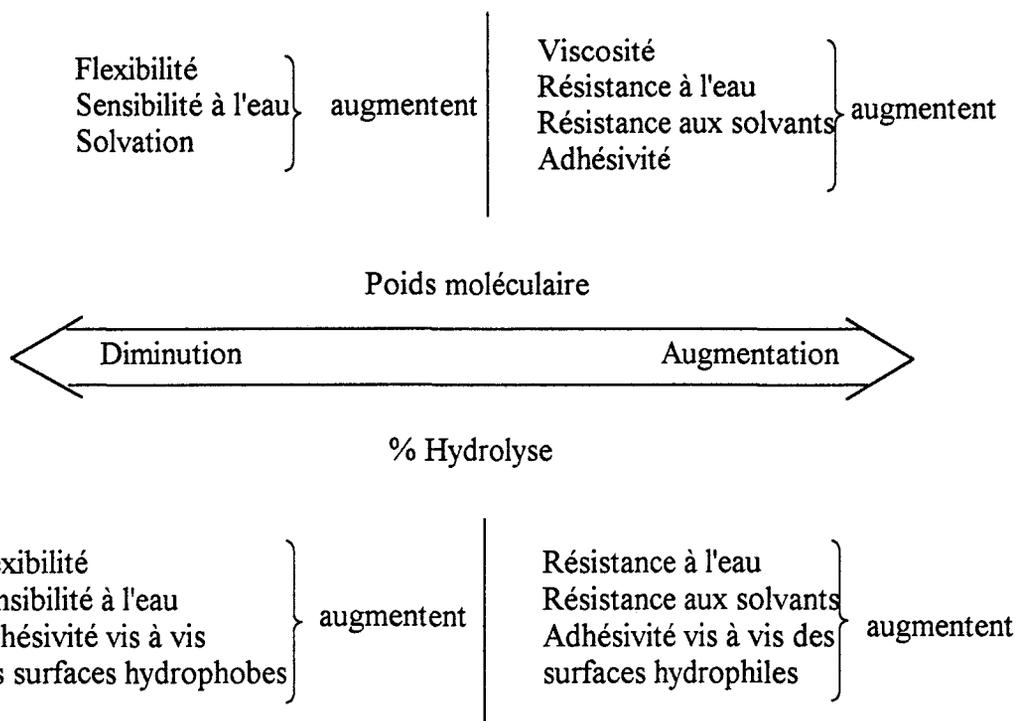


Schéma (14)

Le PVA est soluble dans l'eau au dessus de 70°C et dans les solvants fortement polaires, DMSO, acétamide, glycol (à chaud), DMF.

Il n'est pas affecté par les hydrocarbures chlorés ou non, les esters et les graisses.

Il fond avec décomposition vers 250°C et 180°C pour des degrés d'hydrolyse de 98-99% et 87-89% respectivement.

Un PVA totalement hydrolysé et de haut poids moléculaire possède une température de transition vitreuse de 85°C, celle-ci étant reliée au degré de polymérisation (DP) par la relation (1)⁽¹⁰¹⁾

$$Tg \text{ } ^\circ\text{C} = 58 - (2 \times 10^{-3} / DP) \quad (1)$$

Son taux de cristallinité exerce une grande influence sur sa solubilité, sa sensibilité à l'eau, ses propriétés barrières à l'oxygène et ses propriétés thermoplastiques. Ce taux (T%) est relié à la densité ρ par la relation (2)⁽¹⁰²⁾. Ce taux qui est de 40% pour une densité $\rho = 1,298 \text{ g/cm}^3$ varie selon le degré d'hydrolyse.

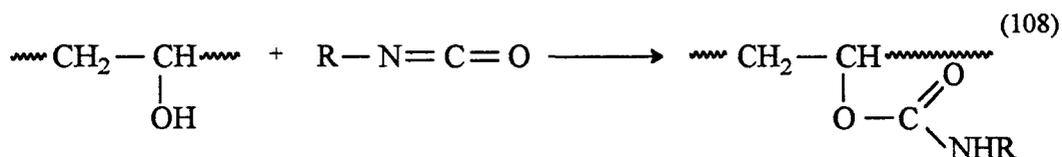
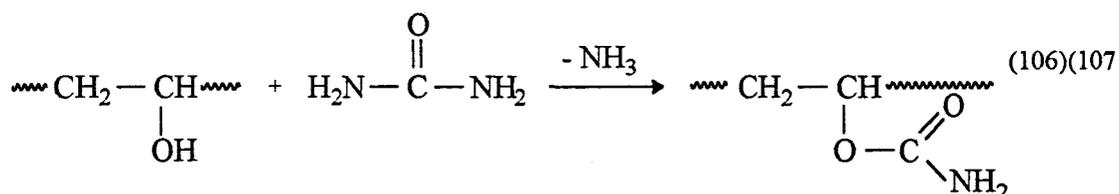
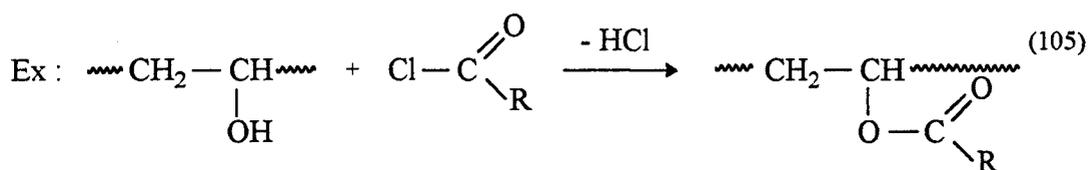
$$\rho \text{ g/cm}^3 = 8,4 \cdot 10^{-4} T\% + 1,265 \quad \text{à } 20^\circ\text{C} \quad (2)$$

Pour un degré d'humidité relative faible, le PVA est l'un des meilleurs polymères barrières à l'oxygène. La perméation qui se fait au travers des zones amorphes est en effet

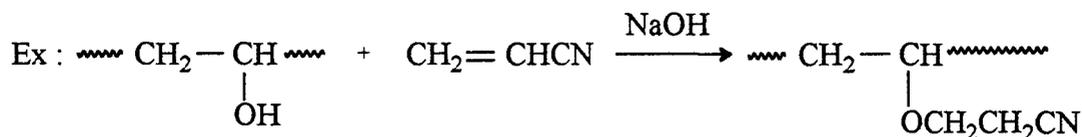
difficile en raison d'un nombre important de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Ces liaisons, en réduisant la mobilité des chaînes polymères empêchent la diffusion de l'oxygène. Cela n'est plus vrai en présence d'humidité, l'eau jouant le rôle de plastifiant. En règle générale, ces propriétés barrières se détériorent au delà de 60% d'humidité relative.

La réactivité du PVA est semblable à celle des alcools secondaires. Nous citerons comme exemples les réactions conduisant à la formation d'esters, d'éthers et d'acétals.

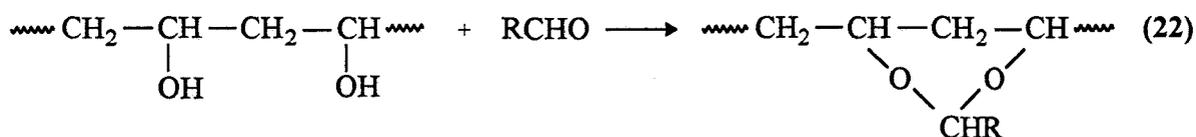
- Il est possible, en utilisant les méthodes de synthèses habituelles de préparer un grand nombre d'esters^(103,104).



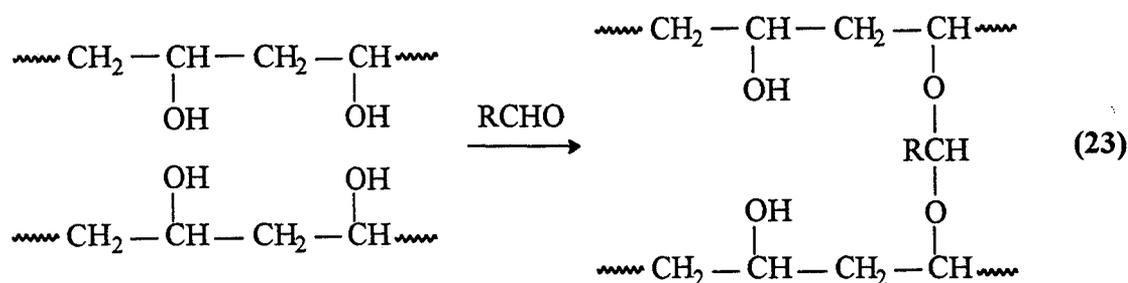
- Des additions nucléophiles (réactions de Michaël) faisant intervenir les composés type acrylonitrile^(109,110), acrylamide⁽¹¹¹⁾, acroléine⁽¹¹²⁾, méthyl-éthylcétone⁽¹¹²⁾ ont été réalisées.



- Les réactions du PVA avec les aldéhydes qui conduisent aux acétals, sont parmi les plus importantes industriellement. Ces réactions sont catalysées par les acides forts et peuvent être menées en solution aqueuse⁽¹⁰¹⁾. L'acétalisation peut être intramoléculaire selon (22)



ou intermoléculaire selon (23).



La réaction (23) conduit à la réticulation du PVA qui est également obtenue par réaction avec les dialdéhydes.

Les principales applications du poly(vinyl alcool) concernent leur utilisation en tant que apprêts, adhésifs (principalement vis à vis des matériaux cellulosiques), fibres (pour le PVA totalement hydrolysé), matériaux de construction (formulation de ciments), films (pour l'emballage alimentaire en raison de son imperméabilité à l'oxygène)...

Nous avons utilisé pour ce travail des films de PVA commercialisés sous la marque BOVLON produits par la firme japonaise NIPPON GOHSEI Films Co. Limited et commercialisés en France par la société CASTEL FILS. Il s'agit de films bi-orientés possédant un taux de cristallinité voisin de 60% (que nous avons déterminé à partir de la relation (2)⁽¹⁰²⁾) et dont l'épaisseur mesurée est de 13,6µm. La figure 1.1 représente le spectre IR (ATR) de ce PVA et le tableau 1.2 regroupe les attributions des différentes bandes d'absorption observées.

Bandes d'absorption IR (cm ⁻¹)	Attributions
3292	ν(O-H)
2938, 2905	ν(C-H)
1450	δ(C-H + O-H)
1419	δ(CH ₂)
1373	γ _ω (CH ₂)
1321	δ(C-H + O-H)
1235	γ _ω (C-H)
1142	ν(C-O + C-C)
1085	ν(C-OH) + δ(O-H)
913	γ _t (CH ₂)
844	ν(C-C)

Tableau 1.2

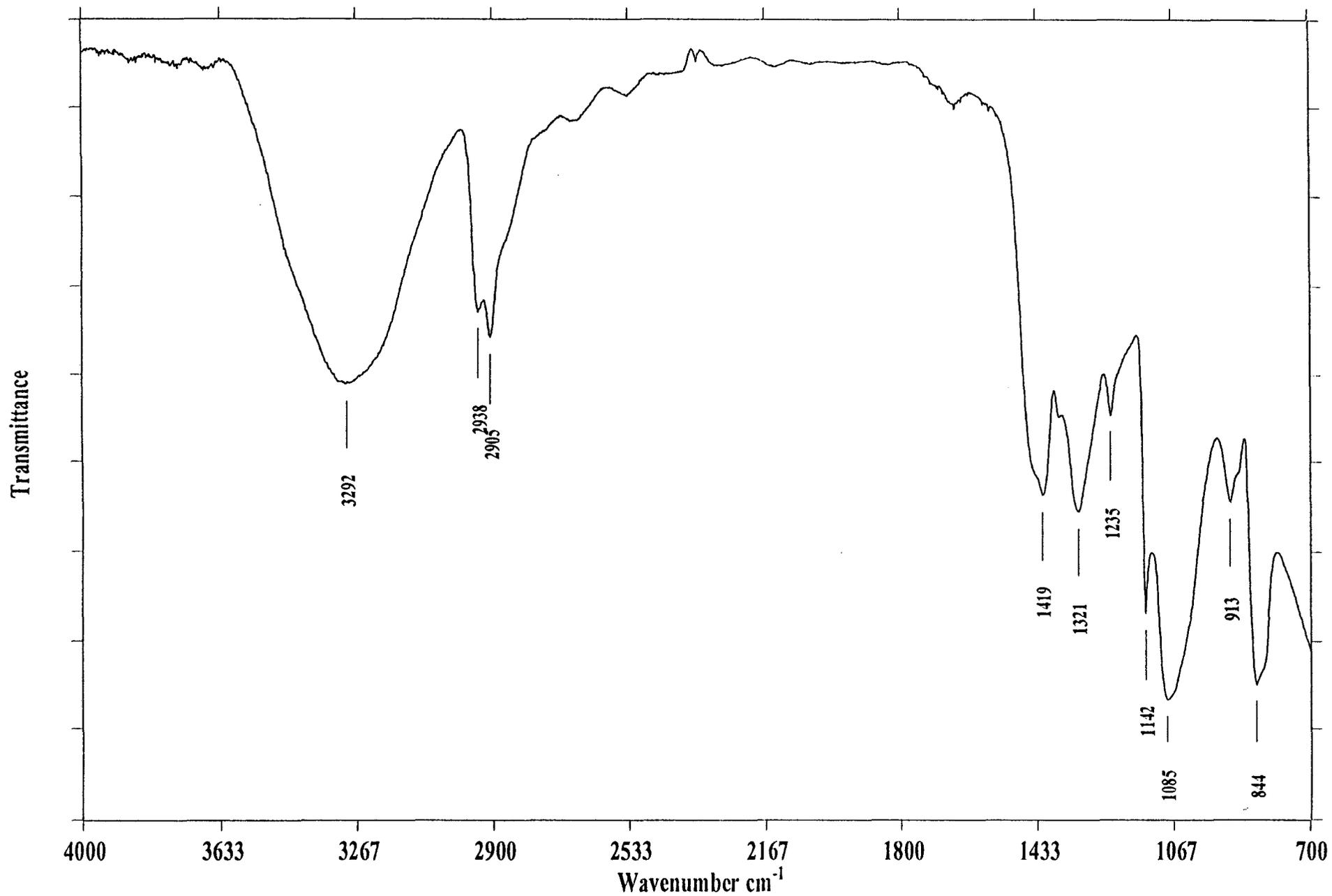
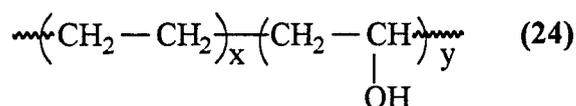


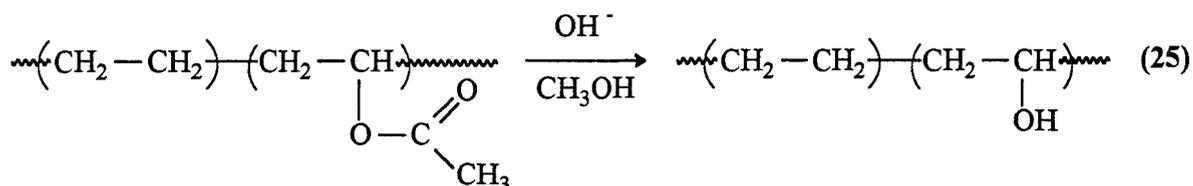
Figure 1.1 Spectre IR (ATR) du Poly(vinyl alcool) (PVA)

1.4 COPOLYMERE ETHYLENE-VINYL ALCOOL (EVOH)

Il lui correspond la structure (24) dans laquelle le rapport x/y peut être extrêmement variable.



Il est obtenu par saponification du copolymère (éthylène-acétate de vinyle) selon (25)



La synthèse se déroule en deux étapes : copolymérisation en solution et sous pression de l'éthylène et de l'acétate de vinyle puis saponification à l'aide d'une solution méthanolique de soude.

La mise en oeuvre de l'EVOH est plus facile et sa résistance à l'humidité est supérieure à celle du PVA en raison de l'introduction des séquences éthylène dans la macromolécule.

Les copolymères EVOH commercialisés se différencient par leur teneur respective en séquences éthylène et vinyl alcool. On distingue les produits utilisés en tant que matériaux barrières (à l'oxygène et à la vapeur d'eau) dont la teneur en vinyl alcool varie de 66 à 82% molaire et ceux utilisés pour leurs propriétés d'adhésivité. Dans ce dernier cas, il s'agit de copolymères (éthylène-vinyl alcool) ou de terpolymères (éthylène-acétate de vinyl-vinyl alcool) contenant environ 10% molaire en vinyl alcool.

L'existence des fonctions hydroxyles permet, comme pour le PVA, de nombreuses modifications chimiques.

Les propriétés barrières aux gaz et à la vapeur d'eau des copolymères EVOH (66 à 82% d'alcool vinylique) représentent un compromis entre celles du polyéthylène (imperméable à la vapeur d'eau mais perméable à l'oxygène et au CO₂) et celles du PVA (imperméable aux gaz mais sensible à l'humidité). La présence des séquences éthylène, en diminuant l'importance des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, favorise la mobilité des chaînes et augmente la perméabilité.

Les films d'EVOH utilisés nous ont été fournis par la société ATOCHEM. Ils sont commercialisés sous la dénomination SOARNOL A, et possèdent 56% molaire de séquences alcool vinylique. Leur épaisseur est de 100 μ m. Les caractéristiques infrarouge (obtenues en ATR) sont regroupées dans la figure 1.2 et le tableau 1.3.

Bandes d'absorption IR (cm^{-1})	Attributions
3318	$\nu(\text{O-H})$
2929, 2854	$\nu(\text{C-H})$
1462	$\delta(\text{C-H} + \text{O-H})$
1436	$\delta(\text{CH}_2)$
1328	$\delta(\text{C-H} + \text{O-H})$
1142	$\nu(\text{C-O} + \text{C-C})$
1089	$\nu(\text{C-OH}) + \delta(\text{O-H})$
893	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
845	$\nu(\text{C-C})$

Tableau 1.3

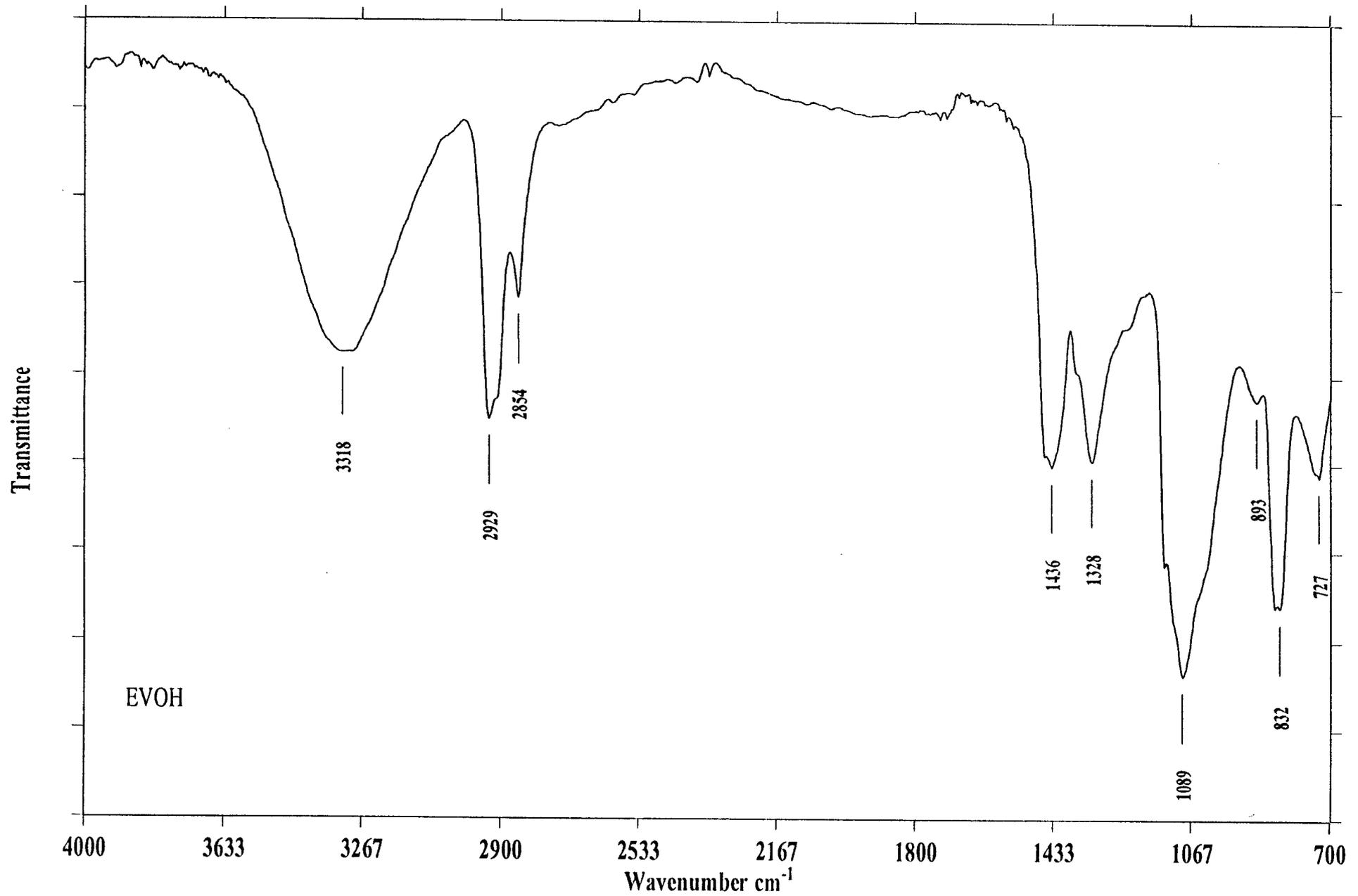


Figure 1.2 Spectre IR (ATR) du copolymère (éthylène-vinyl alcool) (EVOH)

1.5 BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. R. Allcock, *Chem. Eng. News*, 63, 22 (1985)
- (2) D. R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press : New York (1978)
- (3) R. H. Neilson, P. Wisian Neilson, *Chem. Rev.*, 541-562 (1988)
- (4) H. R. Allcock, R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4216 (1965)
- (5) H. R. Allcock, R. L. Kugel, *Inorg. Chem.*, 5, 1016 (1966)
- (6) C. H. Honeyman, I. Manners, C.T. Morrissey, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7035 (1995)
- (7) M. Heloui, R. De Jaeger, E. Puskaric, J. Heubel, *Makromol. Chem.*, 183, 1137 (1982)
- (8) K. Matyjaszewski, M. Cypryk, J. Dauth, R. A. Montague, M. White, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 54/55, 13 (1992)
- (9) K. Matyjaszewski, R. A. Montague, J. Dauth, O. Nuyken, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 30, 813-818 (1992)
- (10) R. A. Montague, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6721 (1990)
- (11) P. Wisian-Nelson, R. H. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2848 (1980)
- (12) P. E. Austin, J. H. Riding, H. R. Allcock, *Macromolecules*, 16, 719 (1983)
- (13) S. H. Rose, *Polym. Lett.*, 6, 837 (1968)
- (14) H. R. Allcock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16, 147 (1977)
- (15) H. R. Allcock, M. S. Connolly, J. T. Sisko, S. Al-Shali, *Macromolecules*, 21, 323 (1988)
- (16) M. Gleria, F. Minto, F. Flamigni, *Italian patent n° 21293* (1989)
- (17) F. Minto, F. Flamigni, P. Bortolus, M. Gleria, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1, 53 (1991)
- (18) M. Gleria, F. Minto, F. Flamigni, P. Bortolus, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2, 329 (1992)
- (19) S. H. Rose, *Polym. Lett.*, 6, 837 (1968)
- (20) G. S. Kyker, T. A. Antkowiak, A. F. Halassa, *U. S. Patent N°3970533* (1975)
- (21) J. C. Vicic, K. A. Reynard, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3185 (1977)
- (22) A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini, M. Gleria, F. Minto, *Macromolecules*, 25, 2569 (1992)
- (23) M. Gleria, S. Lora, F. Minto, L. Busilini, G. Paolucci, *Chem. Ind. (Milan)*, 63, 719 (1981)
- (24) K. Inoue, H. Nitta, T. Tanigaki, *Makromol. Chem. Rapid. Commun*, 11, 467 (1990)
- (25) H. R. Allcock, S. Kwon, *Macromolecules*, 21, 1980 (1988)
- (26) J. J. Beres, N. S. Schneider, C. R. Desper, R. E. Singler, *Macromolecules*, 12, 566 (1979)

- (27) H. R. Allcock, K. B. Visscher, *Chem. Mater.*, 4, 1182 (1992)
- (28) M. Gleria, F. Minto, P. Bortolus, W. Porzio, S. V. Meille, *Eur. Polym. J.*, 26, 315 (1990)
- (29) Y. W. Chen-Yang, T. T. Wu, *Polym. prep.* (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 34(1), 272 (1993)
- (30) C. J. T. Landry, W. T. Ferrar, D. M. Teegarten, B. K. Coltrain, *Macromolecules*, 26, 35 (1993)
- (31) C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, D. M. Teegarten, W. T. Ferrar, *Macromolecules*, 26, 5543 (1993)
- (32) H. R. Allcock, *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press New York (1972)
- (33) S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, M. Dekker : New York, p122 (1982)
- (34) Ph. Potin, R. De Jaeger, *Eur. Polym. J.*, 27, 341 (1991)
- (35) G.D'Halluin, R.De Jaeger, J.P.Chambrette, Ph.Potin, *Macromolecules*, 25, 1254 (1992)
- (36) F. Minto, M. Gleria, P. Bortolus, S. Daolio, B. Facchin, C. Pagura, A. Bolognesi, *Eur. Polym. J.*, 25, 49 (1989)
- (37) M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1392 (1988)
- (38) S. Datta, D. J. Lohse, *Macromolecules*, 26, 2064 (1993)
- (39) F. Minto, M. Scoponi, L. Fambri, M. Gleria, P. Bortolus, F. Pradella, *Proceedings of the International Meeting on grafting processes onto polymeric fibers and surfaces : Scientific and technological aspects*, p315 Milan (1990)
- (40) M. Gleria, F. Minto, M. Scoponi, F. Pradella, V. Carassiti, *Chem Mater*, vol 4, N°5, p1027 (1992)
- (41) H. R. Allcock, F. W. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, Prentice Hall, New York (1981)
- (42) R. E. Singler, N. S. Schneider, G. L. Hagnauer, *Poly. Eng. and Sci.*, 15, 321 (1975)
- (43) R. E. Singler, G. L. Hagnauer N. S. Schneider , *Polymer News*, 5(1), 9 (1978)
- (44) H. R. allcock, *Contemp. Top. Polymer. Chem.*, 3, 55 (1979)
- (45) D. Bougeard, C. Bremard, R. De Jaeger, Y. Lemmouchi, *J. Phys. Chem.*, 96, 8850 (1992)
- (46) R. W. Allen, H. R. Allcock, *Macromolecules*, 9, 956 (1976)
- (47) A. H. Di Edwardo, F. Zitomer, D. Stuetz, R. E. Singler, D. Macaione, *Org. Coat. Prep*, 36, 737 (1976)
- (48) E. J. Quinn, R. L. Dieck, *J. Fire Flammability*, 7, 5 (1976)

- (49) E. J. Quinn, R. L. Dieck, *J. Fire Flammability*, 7, 348 (1976)
- (50) Voir comme exemple E. Montoneri, M. Gleria, G. Ricca, G. C. Pappalardo, *Makromol. Chem.*, 190, 191 (1989)
- (51) P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, H. R. Allcock
- *ACS Polym. Mat. Sci. Eng.*, 53, 118 (1985)
- *Solid State Ionics*, 18-19, 258 (1986)
- (52) K. M. Abraham, M. Alamgir, R. K. Reynolds, *J. Electrochem*, 136, 3576 (1989)
- (53) R. C. Haddon, V. S. Chichester-Hicks, *Macromolecules*, 22, 1027 (1989)
- (54) T. N. Bowmer, S. V. Chichester, R. C. Haddon, *ACS Symp. Ser. 360* (Inorg. organomet. Polym. Chem. of Synth. High Polym.) 296 (1988)
- (55) H. R. Allcock, J. A. Dodge, L. S. Van Dyke, C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 4, 780 (1992)
- (56) P. G. Di Marco, G. Giro, S. Lora, M. Gleria, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, 439 (1985);
Thin Layer Films, 135, 157 (1986)
- (57) H. R. Allcock in "*Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems*", M. Chasin, R. Langer, 5, 163, Eds : M. Dekker, New York (1990)
- (58) H. R. Allcock, J. Mark, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series (1992)
- (59) C. W. R. Wade, S. Gourlay, R. Rice, A. Hegyeli, R. Singler, J. White, *Biocompatibility of eight poly(organophosphazenes) in organometallic polymers* (Eds C. E. Carralher, J. E. Sheats, C. U. Pittman) Academic Press, New York, p. 289 (1978)
- (60) T. X. Neenan, H. R. Allcock, *Biomaterials*, 3, 78 (1982)
- (61) H. R. Allcock, S. Kwon, *Macromolecules*, 19, 1502 (1986)
- (62) H. R. Allcock, W. C. Hymer, P. E. Austin, *Macromolecules*, 16, 1401 (1983)
- (63) C. W. J. Grolleman, A. C. de Visser, J. G. C. Wolke, C. P. A. T. Klein, H. Van der Groot, H. Timmerman, *J. Control. Rel.*, 3, 143 (1986); 4, 119 (1986); 4, 133 (1986)
- (64) R. W. Allen, J. P. O'Brien, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3987 (1977)
- (65) H. R. Allcock, M. N. Mang, A. A. Dembeck, K. J. Wynne, *Macromolecules*, 22, 4179 (1989)
- (66) M. Kojima, J. H. Magill, *Makromol. Chem.*, 186, 649 (1985) et *Polymer*, 26, 1971 (1985)
- (67) D. Roizard, M. Pineau, P. Lochon, *Membranes Processes*, 6(21), 425 (1992)
- (68) N. Kajiwara, *Jap. Pat.* 60/87829 (1985)
- (69) K. Meisetsu, *Phosphorus Sulfur*, 30, 835 (1987)

- (70) E. S. Peterson, M. L. Stone, R. R. Mc Caffrey, D. G. Cummings, *Sep. Sci. Technol.*, 28 (1-3), 423 (1993)
- (71) C. A. Allen, R. R. Mc Caffrey, D. G. Cummings, A. E. Grey, *Sep. Sci. Technol.*, 22, 873 (1987)
- (72) F. Suzuki, K. Onozato, H. Yaegashi, T. Masuko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 2197 (1987)
- (73) H. R. Allcock, M. Gebura, S. Kwon, T. X. Neenan, *Biomaterials*, 19, 500 (1988)
- (74) H. R. Allcock, T. J. Fuller, T. L. Evans, *Macromolecules*, 13, 1325 (1980)
- (75) H. R. Allcock, K. D. Lavin, N. M. Tollefson, T. L. Evans, *Organometallics*, 2, 267 (1983)
- (76) H. R. Allcock, M. N. Mang, G. S. Mc Donnell, M. Parvez, *Macromolecules*, 20, 2060 (1987)
- (77) H. R. Allcock, J. L. Desorcie, G. H. Riding, *Polyhedron*, 6, 2, 119 (1987)
- (78) H. R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules*, 22, 2596 (1989)
- (79) J. A. Dodge, I. Manners, H. R. Allcock, G. Renner, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1268 (1990)
- (80) H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, *Macromolecules*, 26, 11 (1993)
- (81) I. Manners, G. Renner, O. Nuyken, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5478 (1989)
- (82) I. Manners, *Polym. News*, 18, 133 (1993)
- (83) H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, K. B. Visscher, M. Parvez, *Inorg. Chem.*, 32, 5088 (1993)
- (84) I. Manners, *Coord. Chem. Rev.*, 137, 109 (1994)
- (85) Y. Ni, A. Stammer, M. Liang, J. Massey, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules*, 25, 7119 (1992)
- (86) D. Kumar, G. M. Fohlen, J. A. Parker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 3155 (1983)
- (87) H. R. Allcock, A. A. Dembek, C. Kim, R. L. S. Devine, Y. Shi, W. H. Steier, C. W. Spangler, *Macromolecules*, 24, 1000 (1991)
- (88) A. A. Dembek, C. Kim, H. R. Allcock, R. L. S. Devine, W. H. Steier, C. W. Spangler, *Chem. Mater.*, 2, 97 (1990)
- (89) D. M. Brevis, *Surface and Pretreatment of Plastics and materials*, Applied Science Publishers, London (1982)
- (90) H. Yasuda, *Plasma polymerization*, Academic Press, Orlando, F. L. (1985)

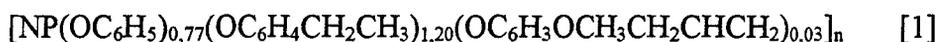
- (91) *Plasma surface modification of polymers : relevance to adhesion*, M. Strobel, C. S. Lyons, K. L. Mittal Eds, VSP, Utrecht (1994)
- (92) Z. P. Yao, B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1469 (1990)
- (93) A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley New York (1962)
- (94) G. M. Whitesides, G. S. Ferguson, *Chemtracts*, 1, 171 (1988)
- (95) S. R. Holmes-Farley, C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 4, 921 (1988)
- (96) G. M. Whitesides, P. E. Laibimia, *Langmuir*, 6, 87 (1990)
- (97) K. Lee, T. J. Mc Carthy, *Macromolecules*, 21, 309 (1988)
- (98) F. Minto, M. Gleria, P. Bortolus, S. Daolio, B. Facchin, C. Pagura, A. Bolognesi, *Eur. Polym. J.*, 25, 49 (1989)
- (99) H. R. Allcock, R. J. Fitzpatrick, K. Visscher, *Chem. Mater.*, 4, 775 (1992)
- (100) W. Haehnel, W. O. Herrmann, *Ger. Pat.* 450, 286 (1924)
- (101) H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, John Wiley & Sons, New York (1989)
- (102) I. Sakurada, *Poly(vinyl alcohol)* Kobunshi Kagaku, 10, 277 (1959)
- (103) S. Noma, *Poly(vinyl alcohol)*, First Osaka Symposium, Kobunshi Gakkai Tokyo, 81 (1955)
- (104) C. A. Finch, *Poly(vinyl alcohol)*, John Wiley & Sons Inc. London, p183 (1973)
- (105) I. E. Muskat, F. Strain, *U. S. Pat.* 2, 592, 058 (1952)
- (106) A. M. Paquin, *Z. Naturforsch*, 1, 518 (1946)
- (107) I. Sakurada, A. Nakajima, K. Shibatani, *J. Polym. Sci. Part A*, 2, 3545 (1964)
- (108) C. C. Unruh, D. A. Smith, *U. S. Pat.*, 2, 887, 469 (1959)
- (109) L. Alexandru, M. Opris, A. Ciocanel, *J. Polym. Sci.*, 59, 129 (1962)
- (110) R. W. Roth, L. J. Patella, B. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1083 (1965)
- (111) M. K. Lindemann, *U. S. Pat.* 3, 505, 303 (1970)
- (112) K. Billig, *Ger. Pat* 738, 869 (1943)

CHAPITRE 2

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) PAR VOIE RADICALAIRE

Pour illustrer ce type de réaction, par analogie aux travaux d'Allcock⁽¹⁾ (Chapitre 1 p.19), nous avons choisi de greffer en surface de films de poly(vinyl alcool), un copolymère phosphazène [1] que nous nommerons dans la suite de ce travail POPZ I.

Dans cette macromolécule, les atomes de phosphore sont porteurs de substituants phénoxy et 4-éthyl phénoxy ainsi que d'un faible pourcentage de fonctions allyliques apportées par les substituants 2-méthoxy 4-allylphénoxy (La composition a été déterminée par RMN ¹H).



Ce copolymère dont le mode de synthèse est rappelé en annexe a été caractérisé par RMN ³¹P, ¹H, ¹³C et spectrométrie infrarouge. Les données correspondantes, ainsi que quelques autres caractéristiques fournies par la société Atochem, sont rassemblées dans le tableau 2.1 et les figures 2.1, 2.2 et 2.3.

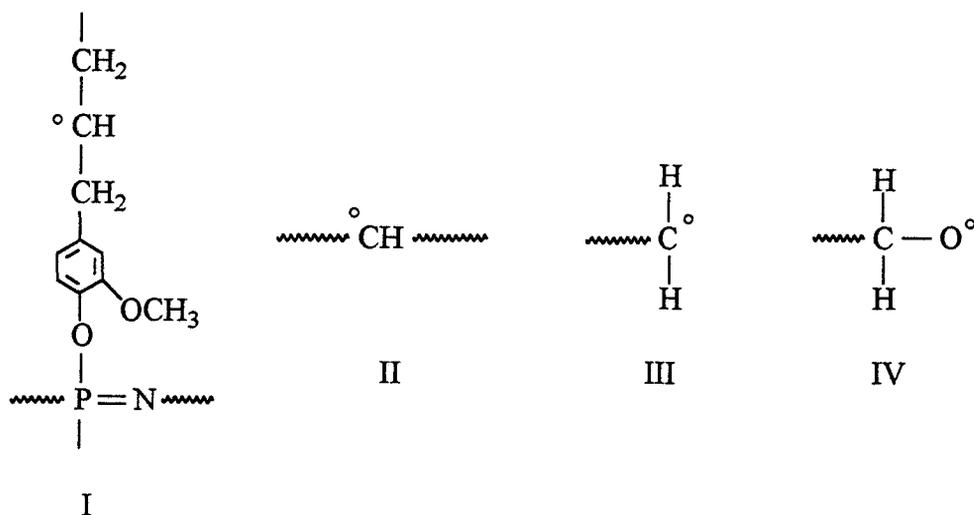
Ce POPZ a été choisi en raison du caractère hydrophobe que présentent les films correspondants et de sa réticulation en présence de peroxyde rendue possible par la présence des fonctions allyliques.

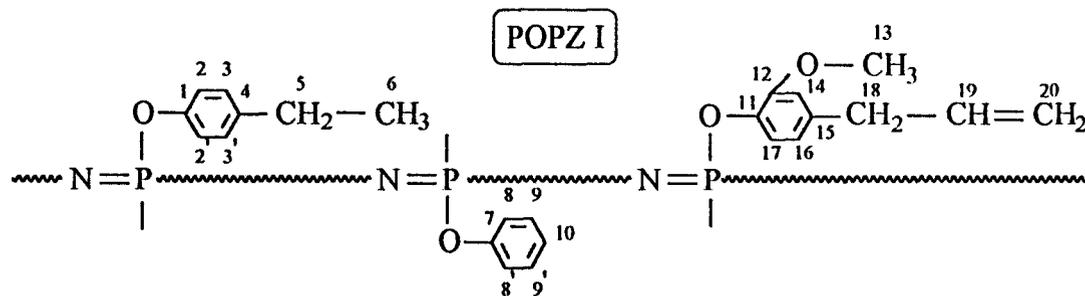
Après avoir décrit la réaction et le mode opératoire utilisés pour réaliser ce greffage, nous passerons en revue les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des films de PVA modifiés, ainsi que l'influence de quelques paramètres expérimentaux.

2.1 REACTION

La réaction de greffage initiée par la décomposition du peroxyde de dibenzoyle nécessite la formation de macroradicaux polyphosphazènes et poly(vinyl alcool).

Ceux-ci peuvent être de type I à IV :



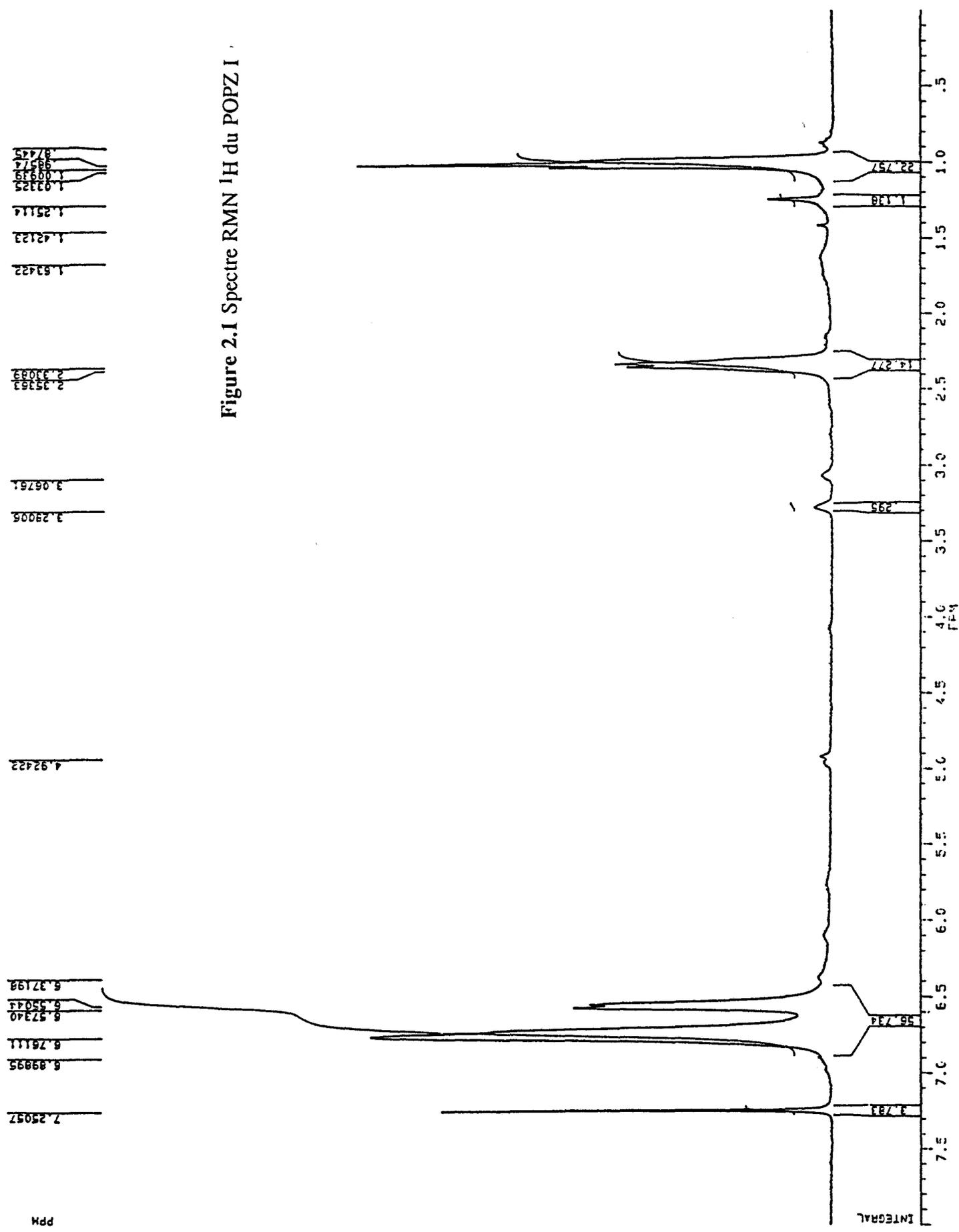


34

RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C (δ ppm)	RMN ³¹ P (δ ppm)	IR (cm ⁻¹)	Autres caractéristiques	
1 (t, CH ₃ (6))	151,8 (s, arom(7))	-19,2	3050 f υ(C-H) arom	<u>Masse absolue</u>	1240000
2,36 (q, CH ₂ (5))	150 (s, arom(1))		2964 m, 2871 f υ(C-H)aliph	<u>Masse spécifique réelle (kg/m³)</u>	1210
3,28 (s, CH ₃ (13))	139 (s, arom(4))		1593 m, 1507 F υ(C-C) arom	<u>Taux de gel (%)</u>	<1
3,09 (s, CH ₂ (18))	128,7 (s, arom(9,9'))		1455 f δ(C-H)aliph	<u>Viscosité intrinsèque réduite (ml/g)</u>	99
4,92 (s, CH ₂ (20))	127,9 (s, arom(3,3'))		1206 TF (ep) υ _{as} (P=N)	<u>Chromatographie de Perméation de Gel</u>	
5,72 (s, CH(19))	123,2 (s, arom(10))		1019 f δ(C-H) arom	Mw	665000
6,55 (m, arom)	121,3 (s, arom(8,8'))		943 TF(ep) υ(P-O-Ph), υ(P-N)	Mn	48000
6,76 (m, arom)	121 (s, arom(2,2'))		835 F δ(C-H) arom	Polydispersité (Mw/Mn)	
	28 (s, CH ₂ (5))		756 m δ(C-H) arom	<u>Taux de petites masses (%)</u>	
	15,5 (s, CH ₃ (6))		688 m δ(C-C) arom	<u>Taux d'insaturation (%)</u>	
			526 F(ep) δ(PNP), δ(NPN)	<u>Indice Limite d'Oxygène</u>	
				<u>Indice Mooney à 100°C ML(1+8)</u>	
				<u>Température de transition vitreuse (°C)</u>	

Tableau 2.1 Caractéristiques du POPZ I

Figure 2.1 Spectre RMN ¹H du POPZ I



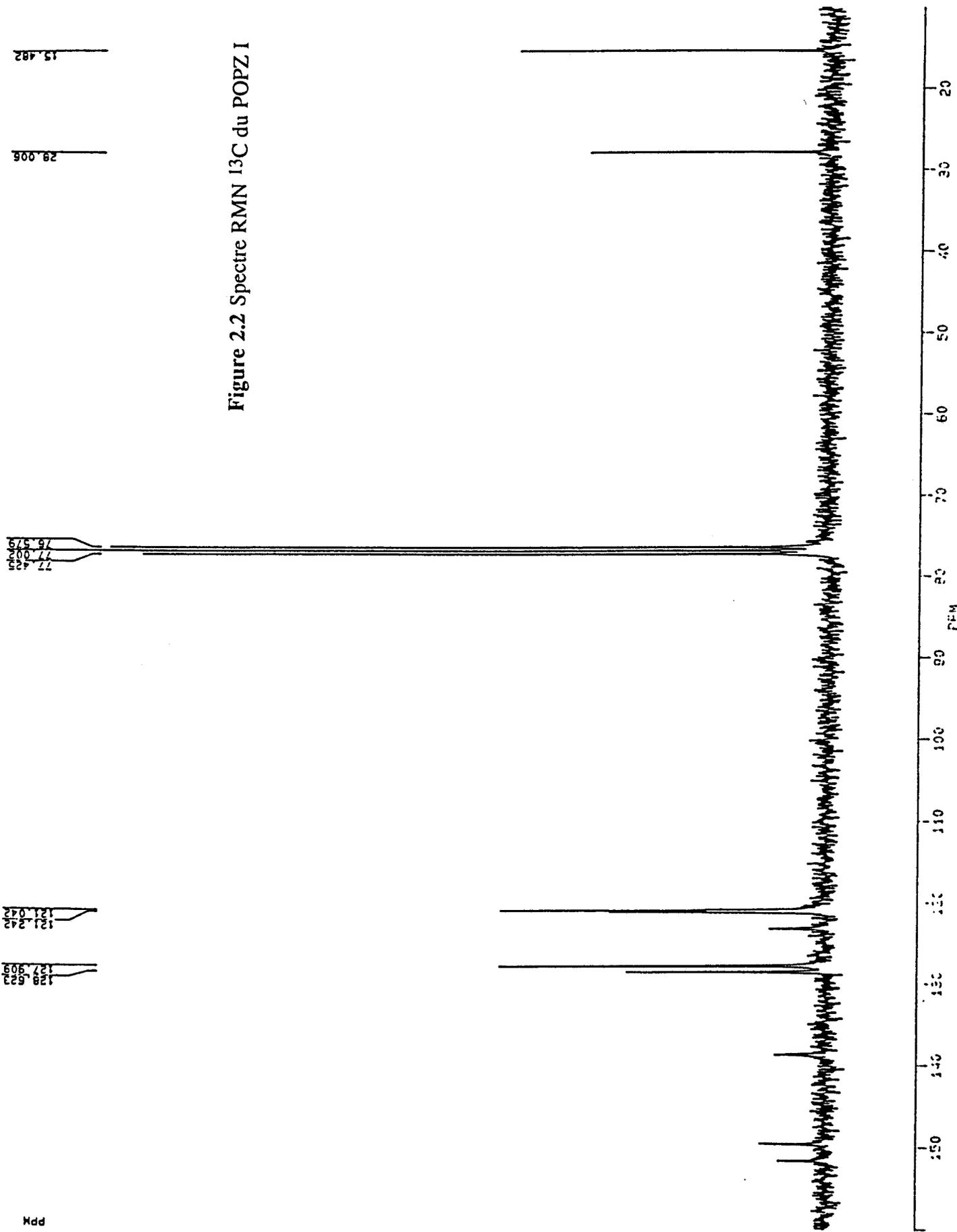


Figure 2.2 Spectre RMN ^{13}C du POPZ I

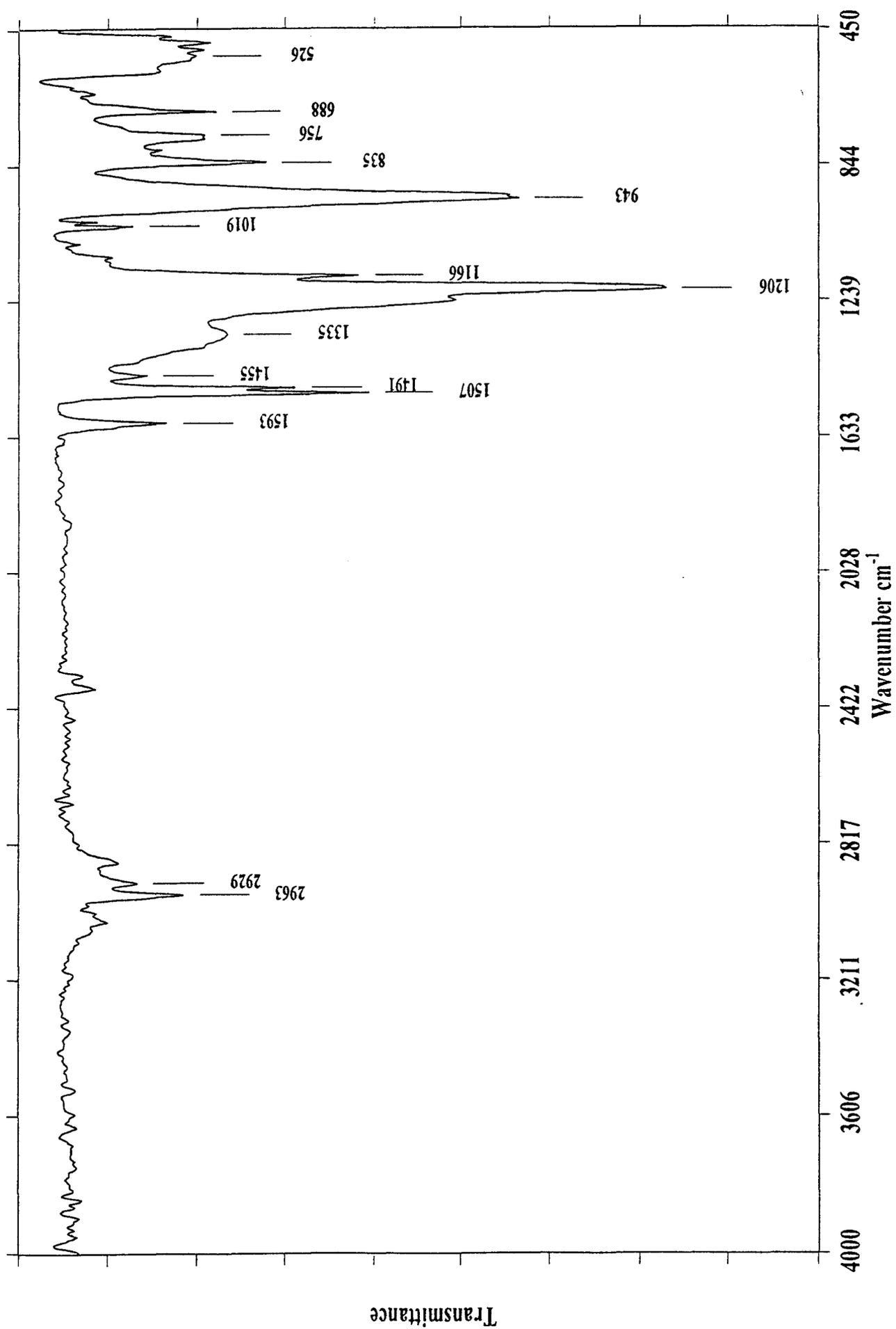
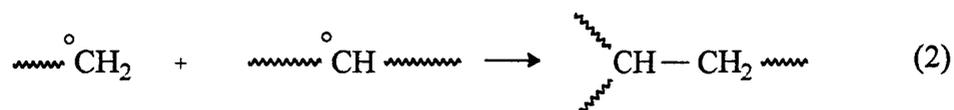
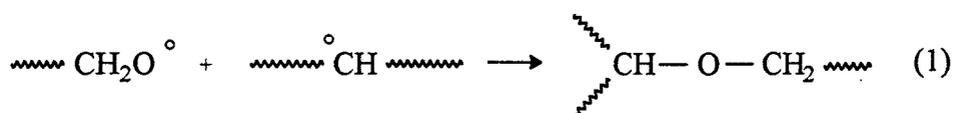


Figure 2.3 Spectre IR du POPZ I

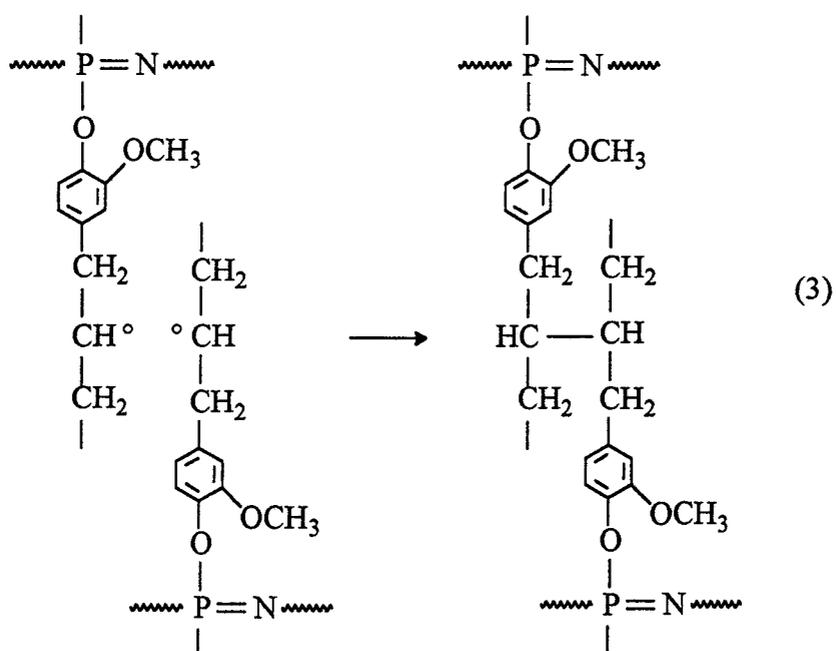
Les macroradicaux III et IV sont issus d'une scission des chaînes de PVA. Ils se forment par exemple lors de leur irradiation par rayonnement $\gamma^{(2)}$.

De la recombinaison de ces espèces radicalaires peuvent résulter trois réactions différentes:

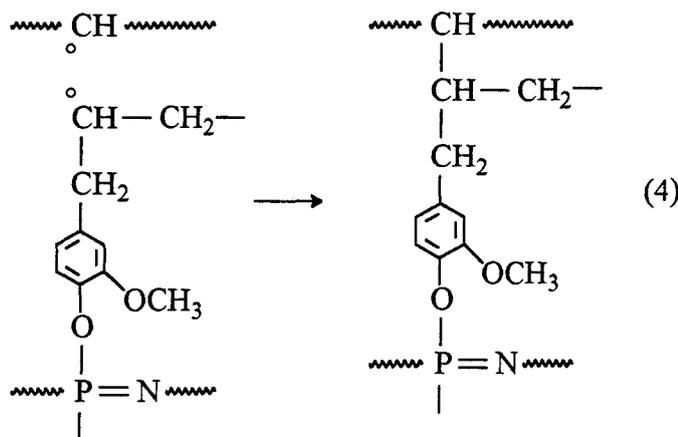
- Une réticulation superficielle du poly(vinyl alcool) selon (1) et (2)



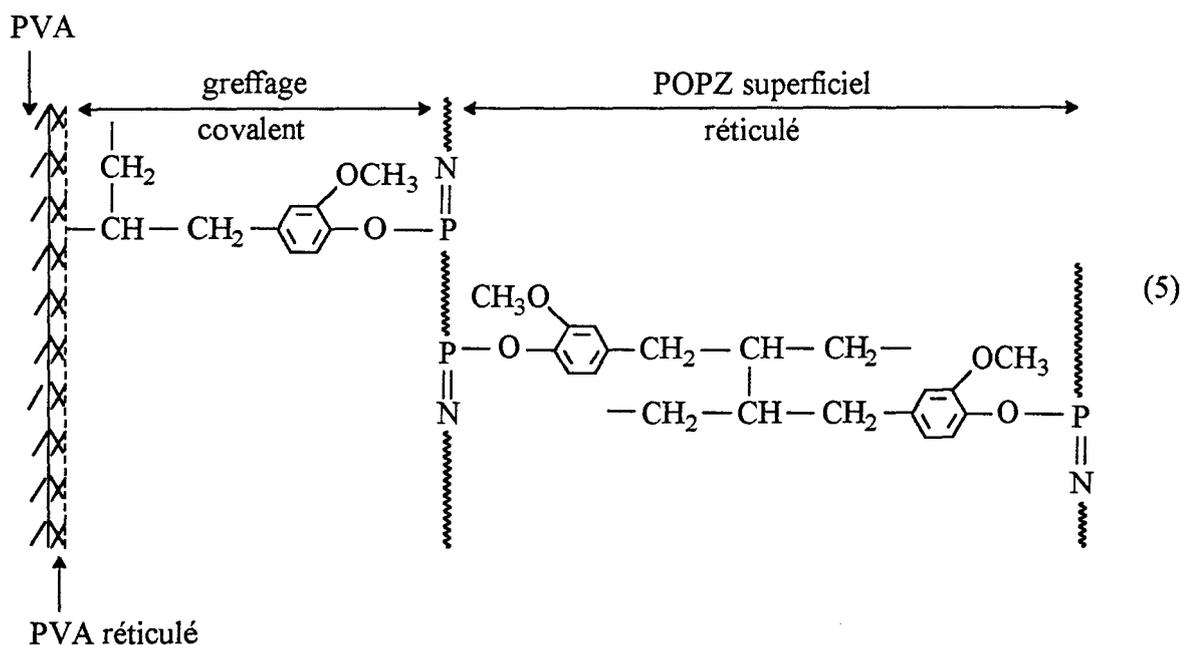
- Une réticulation de POPZ selon (3)



- Un greffage covalent POPZ - PVA résultant de la réaction d'un radical PVA sur le radical POPZ selon par exemple (4)



Ces trois réactions nous conduisent à supposer une structure de type (5) pour l'interface existant entre la couche de POPZ et le substrat PVA.



2.2 MODE OPERATOIRE

Pour le traitement, les films de PVA, tous de même surface ($2 \times 4,5$) cm^2 , sont maintenus dans des cadres en Téflon. Après séchage à $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures, ils sont imprégnés à température ambiante pendant 15 heures d'une solution de POPZ I dans le toluène contenant du peroxyde de dibenzoyle. Différentes concentrations en POPZ I ont été utilisées comprises entre 2,5 et 100 g/l, le pourcentage massique en initiateur étant de 3 % en masse par rapport au POPZ. Après imprégnation, les films sont introduits dans une étuve maintenue à $80\text{ }^\circ\text{C}$ ou $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 7 heures, puis lavés dans le toluène pendant 20 heures pour éliminer

l'excès d'initiateur et le POPZ non greffé. Ils sont finalement séchés à 110 °C pendant 2 heures (Schéma (1)). Une expérience ne se différenciant des précédentes que par l'absence de peroxyde de dibenzoyle a également été réalisée.

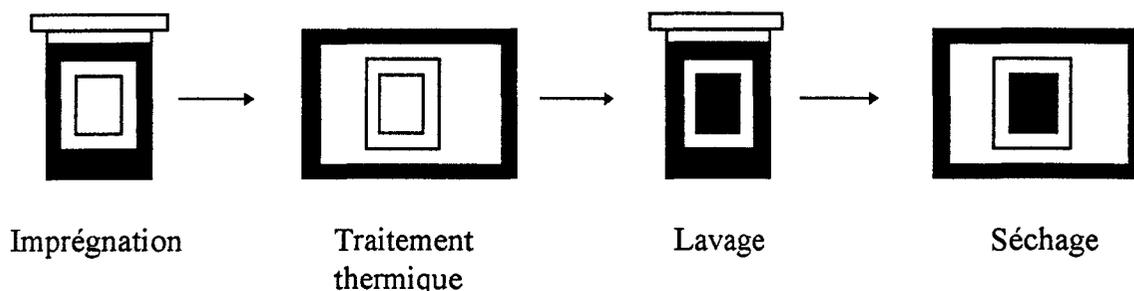


Schéma (1)

2.3 RESULTATS

Nous avons représenté dans la figure 2.4, les spectres obtenus en IR (ATR) (Réflexion Totale Atténuée) de films traités par une solution de POPZ dans le toluène ([POPZ] = 25g/l) en présence (spectre (c)) ou non (spectre (b)) d'initiateur et celui d'un film de poly(vinyl alcool) non traité (spectre (a)).

Leur comparaison permet les remarques suivantes :

- le spectre du film traité en absence de peroxyde et celui du film de PVA non traité sont identiques. Cela suggère que l'adsorption du POPZ (hydrophobe) à la surface du PVA (hydrophile) est très faible, en raison de l'absence d'affinité entre le PVA et le toluène (le taux de gonflement du PVA vis à vis du toluène est inférieur à 1% après 48 heures⁽³⁾)

- sur le spectre du film traité en présence de peroxyde, apparaissent en plus des bandes d'absorption caractéristiques du PVA, des bandes situées à $\nu = 1593, 1507, 1196$ et 947 cm^{-1} . Ces dernières sont attribuables respectivement aux vibrations d'élongation $\nu\text{C}=\text{C}(\text{aromatique})^{(4)}$ (1593 et 1507 cm^{-1}), $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{O}-(\text{C})$ dans le POPZ⁽⁵⁾.

Ayant ainsi montré qu'il était possible de fixer un polyphosphazène en surface de films de poly(vinyl alcool) par l'intermédiaire d'une réaction radicalaire, il était intéressant d'examiner plus en détail le rôle joué par certains paramètres expérimentaux :

- la concentration en POPZ de la solution d'imprégnation
- le lavage des films après traitement thermique
- la température de traitement

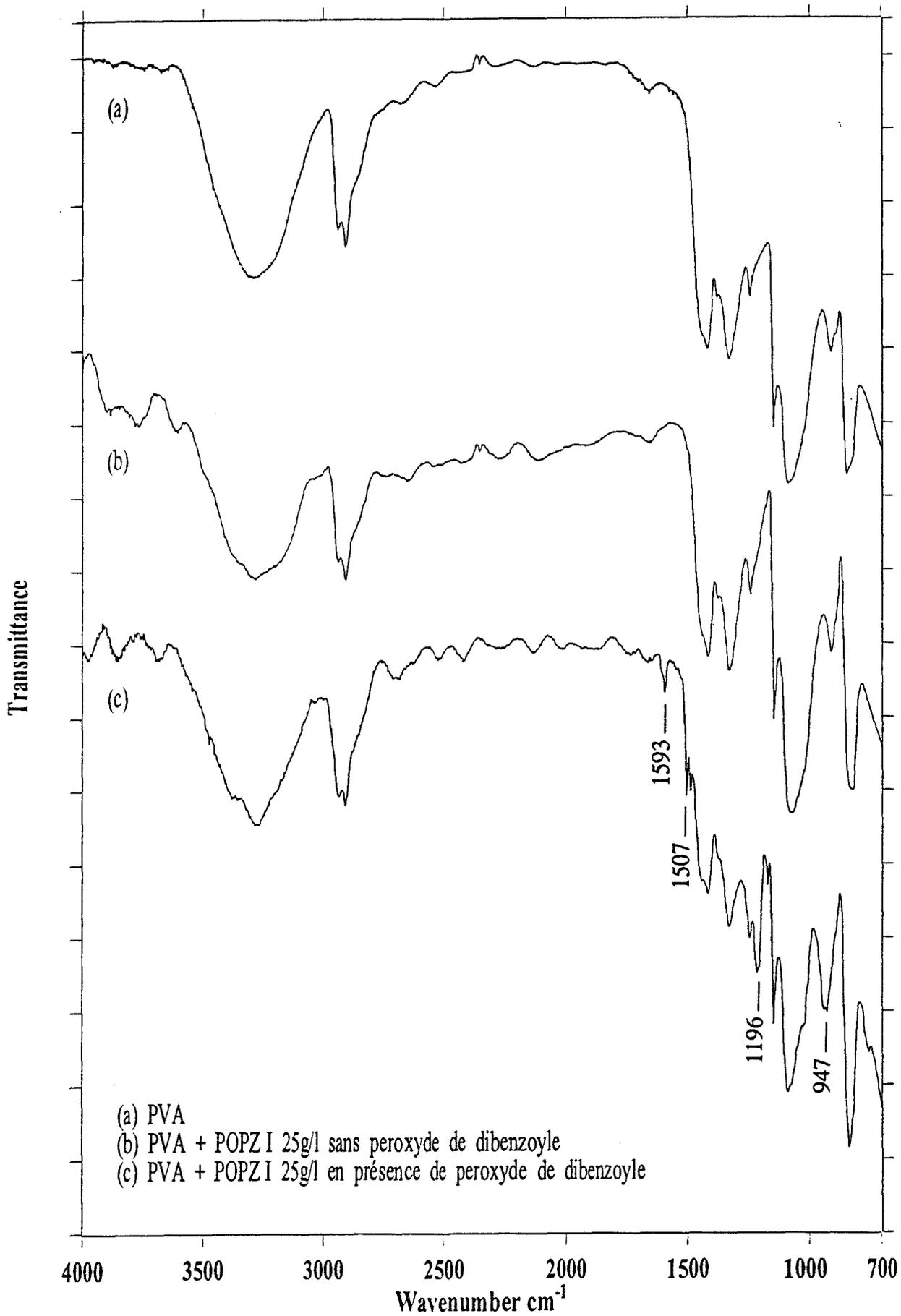


Figure 2.4 Greffage PVA-POPZ I : spectres IR (ATR) avec ou sans peroxyde

2.3.1 Effet de la concentration en polyphosphazène.

Cet effet a été étudié par spectrométrie IR et de fluorescence X, ainsi que par pesée de la quantité de POPZ déposée.

2.3.1.1 Spectrométrie infrarouge

Nous avons regroupé dans la figure 2.5 les spectres IR(ATR) de films traités à partir de solutions de POPZ de concentrations variant de 25 à 85g/l. Nous nous sommes assurés de leur reproductibilité en traitant simultanément deux films pour chaque concentration.

On remarque que les intensités des bandes citées précédemment ($\nu_{C=C}$, $\nu_{P=N}$ et $\nu_{P-O-(C)}$) augmentent avec la concentration en POPZ. Cette augmentation s'accompagne d'une disparition progressive de la large bande à $\nu = 3292 \text{ cm}^{-1}$ représentative de la vibration d'élongation de la liaison hydroxyle dans le PVA (à partir d'une concentration égale à 70g/l, le spectre devient pratiquement identique à celui du POPZ seul figure 2.5(d)).

L'évolution de la réaction de greffage peut être suivie par le calcul du rapport d'intensité R entre la bande à $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{C=C}$ aromatique dans le POPZ) et celle à $\nu = 837 \text{ cm}^{-1}$ représentative à la fois de la vibration d'élongation ν_{C-C} dans le PVA et de la vibration de déformation δ_{C-H} hors plan dans les aromatiques di ou trisubstitués ⁽⁶⁾ (dans le POPZ). En effet, aussi longtemps que le substrat reste accessible à l'analyse IR(ATR), la bande vers $\nu = 837 \text{ cm}^{-1}$ est la superposition de celles relevées à $\nu = 844 \text{ cm}^{-1}$ dans un PVA non traité (ν_{C-C}) et à $\nu = 833 \text{ cm}^{-1}$ dans le POPZ (δ_{C-H}). Ceci est bien mis en évidence par la figure 2.6 qui représente les variations de cette fréquence en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle de POPZ (on se reportera au paragraphe 2.3.6 pour la mesure des épaisseurs).

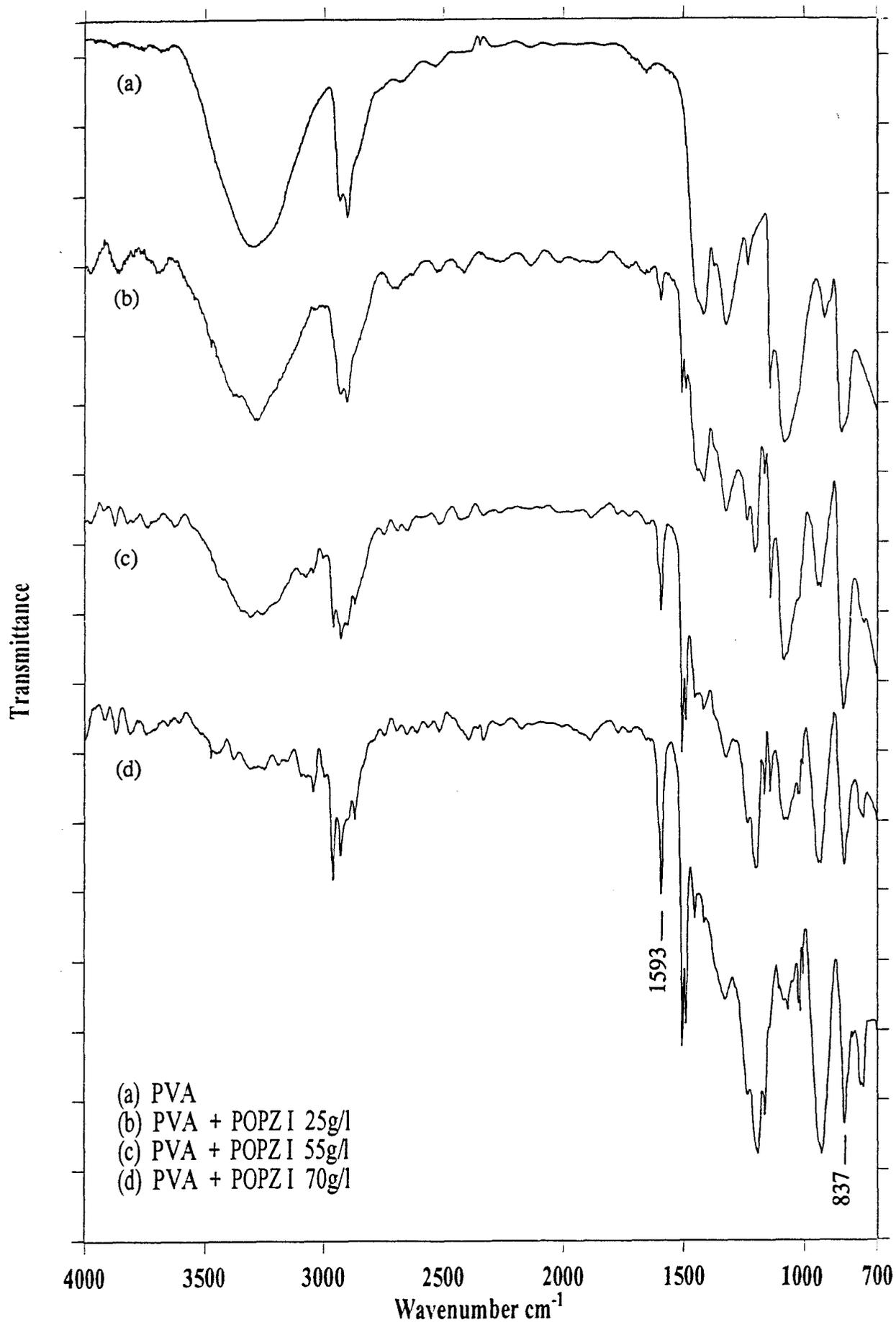


Figure 2.5 Evolution des spectres IR (ATR) en fonction de la concentration de POPZI

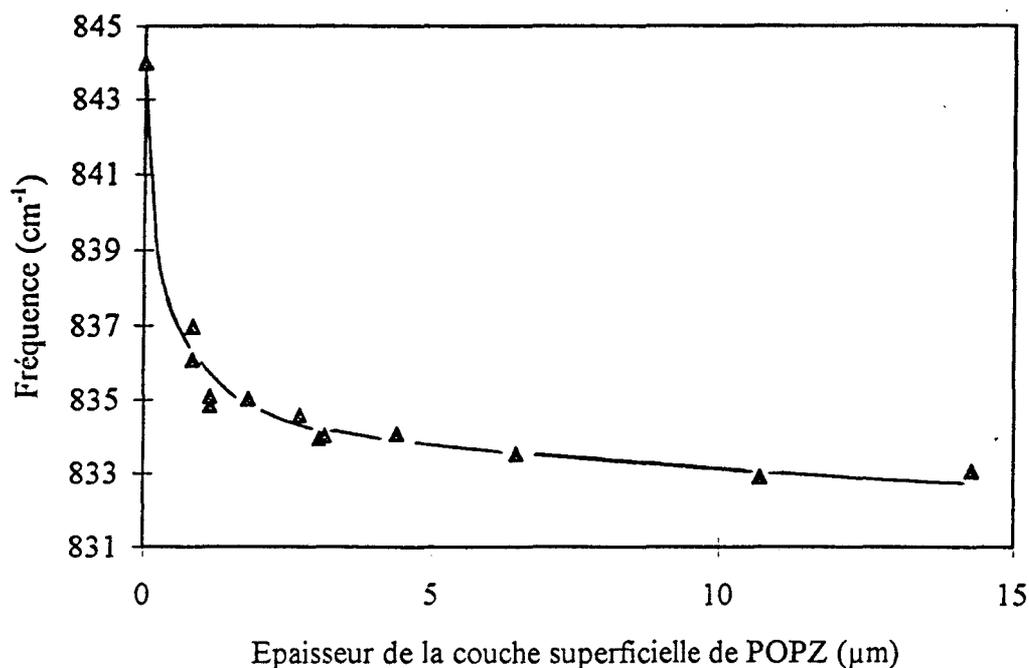


Figure 2.6 Variations de la fréquence ν_{C-C} (PVA) + δ_{C-H} (arom POPZ) en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle de POPZ

Le rapport R qui est nul dans le cas d'un film vierge de PVA doit augmenter avec la quantité de POPZ greffé et tendre vers une valeur représentative du rapport d'intensité $I_{\nu(C=C) \text{ aromatique}} / I_{\delta(C-H) \text{ aromatique}}$ dans un POPZ réticulé. Son évolution en fonction de la concentration en POPZ (25-85g/l) est représentée figure 2.7.

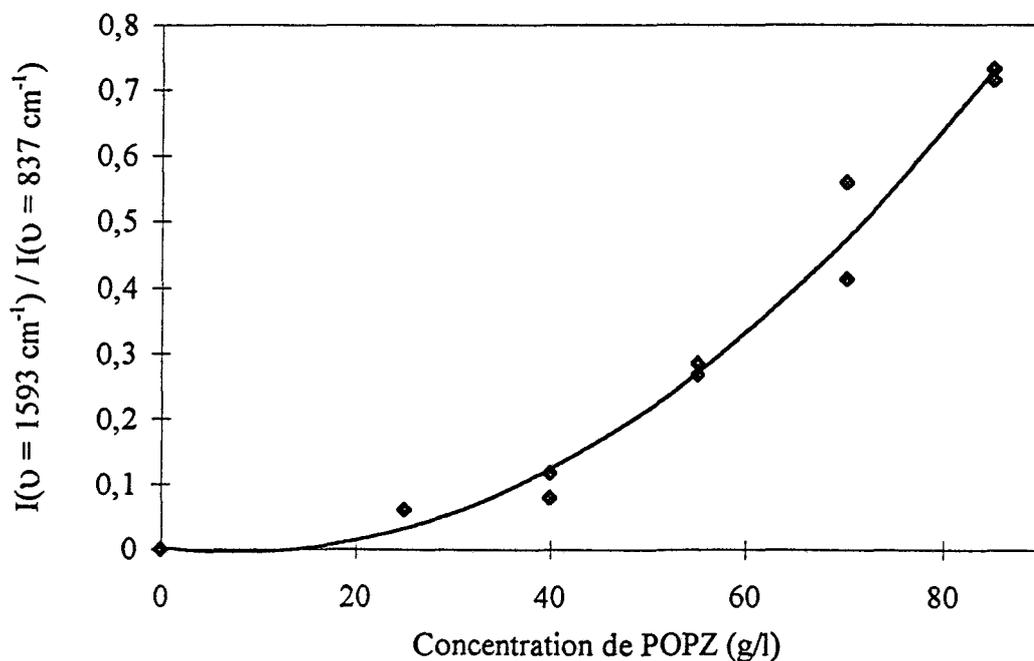


Figure 2.7 Variations du rapport d'intensité des bandes infrarouge à $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 837 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la concentration de POPZ

2.3.1.2 Spectrométrie de fluorescence X

L'augmentation du taux de phosphazène fixé avec la concentration en POPZ a également été mise en évidence par utilisation de la Spectrométrie de fluorescence X. Cette technique est particulièrement adaptée pour l'identification et le dosage des éléments situés au delà du magnésium dans la classification périodique. Son principe repose sur l'irradiation de l'échantillon par un rayonnement primaire, d'énergie supérieure à celle correspondant à la radiation X que l'on souhaite exciter, en l'occurrence dans notre cas , la radiation $K\alpha$ émise par le phosphore (cf. annexe).

Etant données la composition de la matrice (composée d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène), l'épaisseur des films utilisés et la profondeur analysée, le signal obtenu est représentatif de la totalité des atomes de phosphore présents à la surface des films. Plusieurs échantillons de même surface ont donc été analysés et l'intensité de la raie $PK\alpha$ mesurée. La variation de l'intensité en fonction de la concentration en POPZ (de 2,5 à 100g/l) représentée figure 2.8 confirme les résultats obtenus en spectrométrie infrarouge.

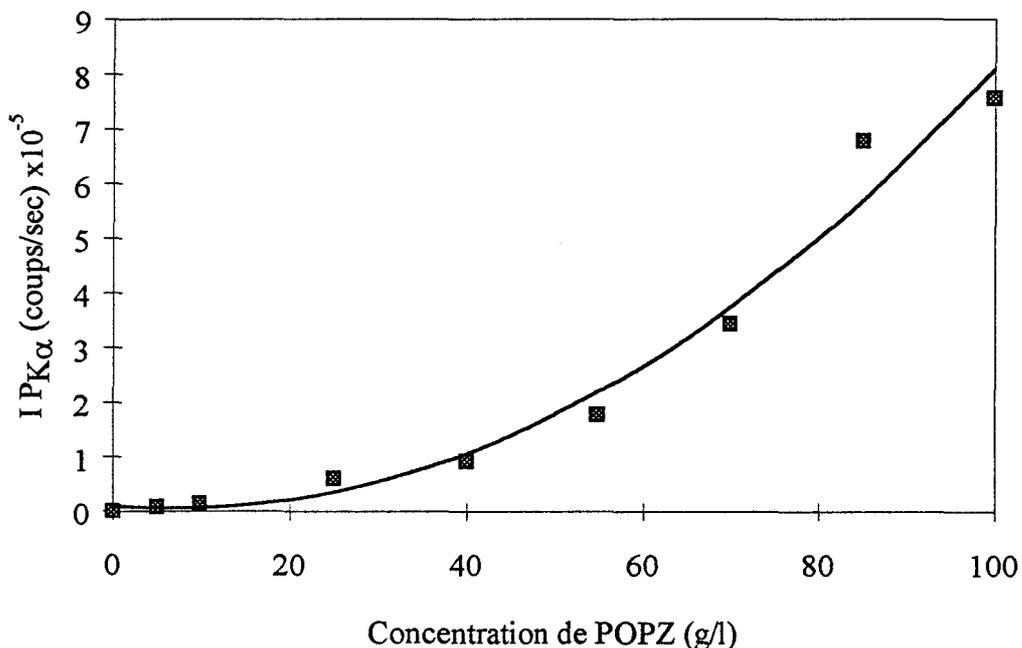


Figure 2.8 Fluorescence X : variations de l'intensité de la radiation $P_{K\alpha}$ en fonction de la concentration de POPZ

2.3.1.3 Analyse pondérale

La pesée des films avant et après traitement, bien que n'étant guère appropriée pour les faibles concentrations, permet d'obtenir un ordre de grandeur de la quantité de polyphosphazène présente en surface des films. La figure 2.9 donne les variations du taux de greffage pour des concentrations en POPZ de 10 à 60 g/l. Ce taux de greffage est donné par le rapport $[(\text{Masse du film greffé} - \text{Masse initiale}) / (\text{Masse initiale})] \times 100$. Son augmentation continue ainsi que sa valeur soutiennent l'intervention d'une réaction de réticulation.

De plus, si on suppose le recouvrement de la surface de PVA par un film homogène de POPZ, l'épaisseur de ce film peut être évaluée, connaissant la densité du POPZ, la surface des films et les quantités déposées. Les épaisseurs trouvées sont 0,5 et 1,5 μm pour des concentrations en POPZ respectivement égales à 20 et 60 g/l. Une mesure réalisée à l'aide d'une jauge électronique d'épaisseur, précise à $\pm 0,1 \mu\text{m}$, a donné pour résultat 0,6 μm pour une concentration de 25g/l.

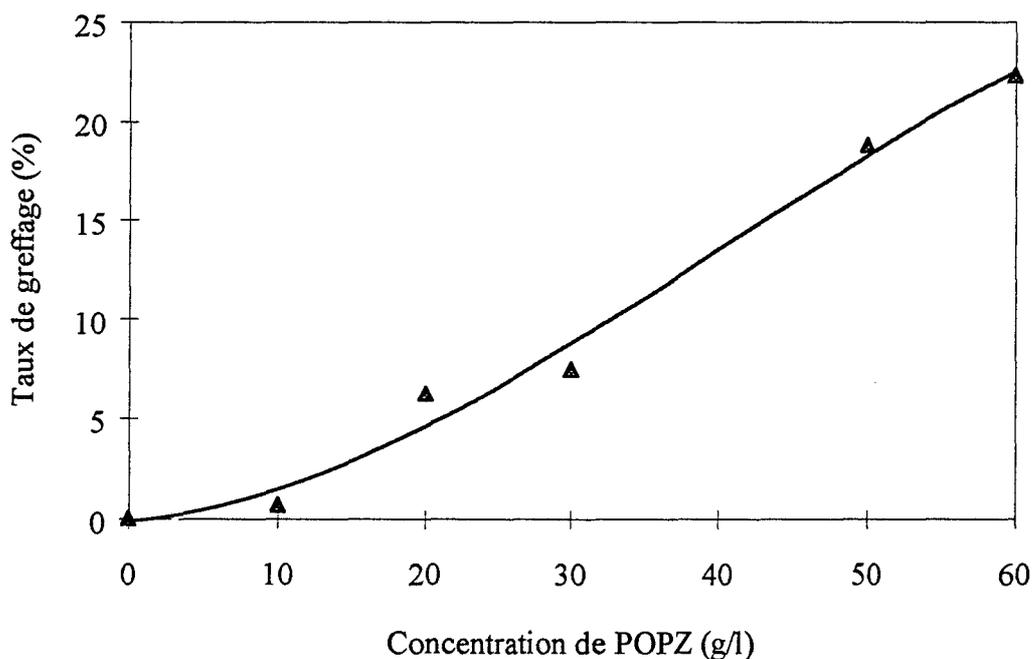


Figure 2.9 Variations du taux de greffage en fonction de la concentration de POPZ

2.3.2 Effet du temps de lavage

Comme nous l'avons mentionné précédemment, après le traitement thermique les films greffés sont lavés dans le toluène afin d'éliminer le POPZ n'ayant pas réagi. L'effet de ce lavage a été suivi par IR-ATR. Pour cela, un film de PVA a tout d'abord été imprégné d'une solution toluène - POPZ (50 g/l) - peroxyde de dibenzoyl (3% en masse par rapport au POPZ), traité à 110°C puis lavé dans le toluène pendant 20 heures à température ambiante. Le même film a ensuite été soumis à un soxhlet dans le toluène pendant 20 heures supplémentaires. Les spectres IR-ATR qui précèdent et succèdent ce dernier lavage ont été comparés (figure 2.10) et les rapports d'intensités (précédemment définis) déterminés. Les valeurs obtenues (0,11 et 0,10) qui peuvent être considérées comme identiques, nous confortent dans l'idée que le polyphosphazène est lié par covalence au poly(vinyl alcool) et non simplement réticulé à sa surface.

2.3.3 Effet de la température

L'effet de cette température a été étudié en prenant les spectres IR (ATR) de deux films de PVA imprégnés dans la même solution (toluène - POPZ (60 g/l) - peroxyde de dibenzoyl 3% en masse par rapport au POPZ) et traités thermiquement à 80°C dans le premier cas et 110°C dans le deuxième cas. La détermination des rapports d'intensité $I(1593\text{ cm}^{-1})/I(837\text{ cm}^{-1})$ montrent une augmentation de la quantité de POPZ greffé avec la température : Rapport à 110°C / Rapport à 80°C = 1,6.

2.3.4 Homogénéité des surfaces du poly(vinyl alcool) modifié

Lors du traitement thermique, les cadres en téflon dans lesquels sont insérés les films imprégnés de la solution de POPZ, sont suspendus dans une étuve maintenue à la température souhaitée. Il en résulte un écoulement de la solution d'imprégnation à leur surface d'autant plus lent que la viscosité et la température sont élevées. Il était donc intéressant d'examiner l'uniformité de la couche de POPZ.

Nous avons pour cela fait appel à la spectroscopie UV. En effet, les spectres UV des poly(aryloxyphosphazènes) étant caractéristiques des substituants portés par les atomes de phosphore⁽⁷⁾ (dans notre cas les chromophores phénoxy), cette technique constitue un bon moyen d'identification du POPZ.

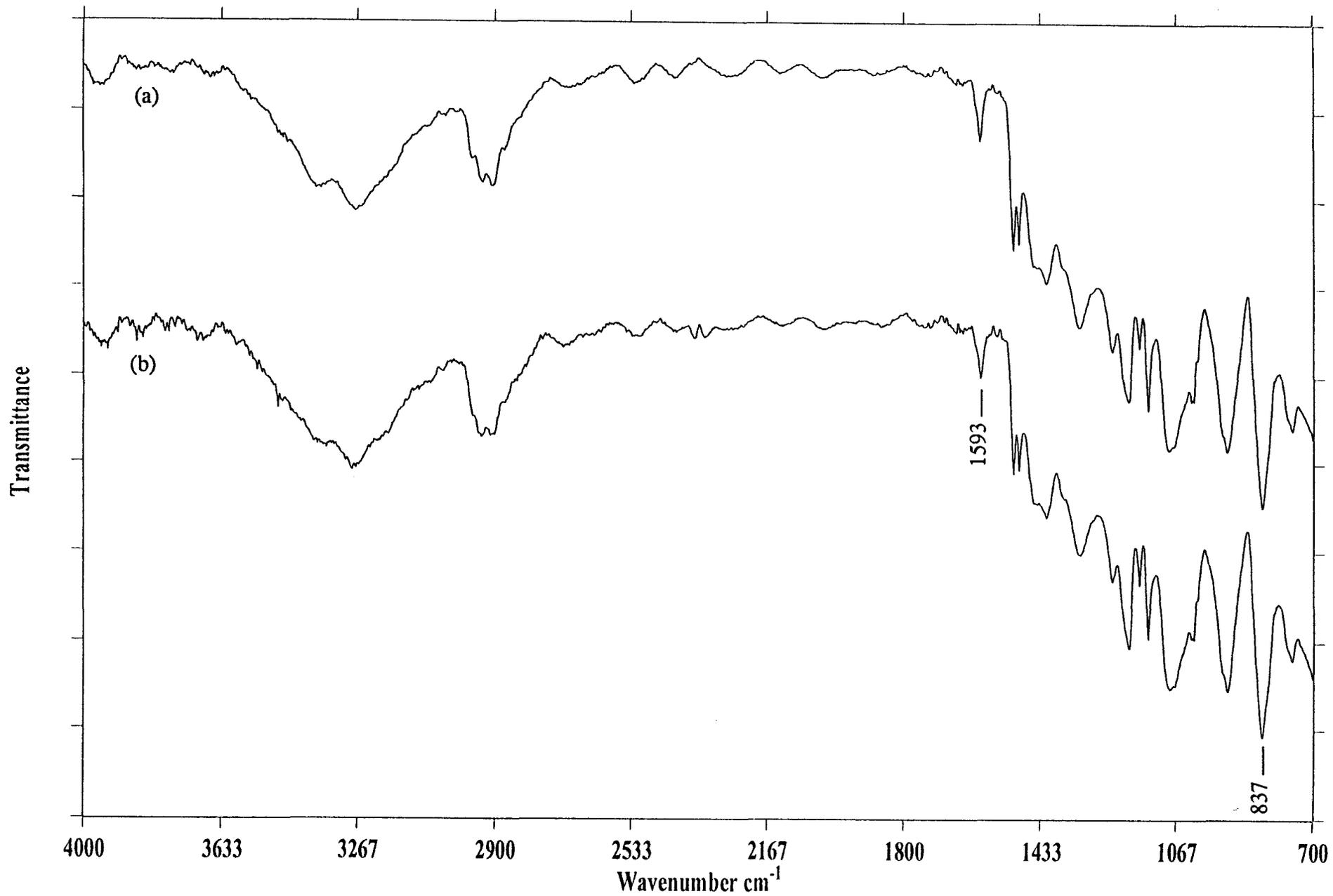


Figure 2.10 Spectres IR (ATR) avant (a) et après (b) soxhlet

Nous avons utilisé un spectrophotomètre à double faisceau et étudié par transmission les films insérés dans leurs cadres de téflon, la référence étant constituée d'un film de PVA non traité. La surface utile du faisceau ($1 \times 0,2$) cm^2 étant petite par rapport à celle des films ($2 \times 4,5$) cm^2 , il était possible d'observer successivement les parties supérieures et inférieures des films.

Des films traités avec des solutions de POPZ de concentrations variant de 10 à 100 g/l ont donc été analysés. Les spectres UV relevés pour un même endroit de la surface pour chaque concentration sont représentés figure 2.11. Ils présentent un maximum d'absorbance à $\lambda=267$ nm caractéristique des liaisons insaturées dans les radicaux phénoxy (dans le cas du poly(bisphénoxyphosphazène), le maximum est situé à $\lambda=264$ nm⁽⁸⁾).

Dans la figure 2.12, nous avons représenté les variations de cette absorbance en fonction de la concentration de POPZ pour le haut (a) et pour le bas (b) des films. On remarque que la quantité de POPZ déposée est en effet plus importante dans le bas des films, la différence augmentant avec la concentration et donc avec la viscosité de la solution d'imprégnation.

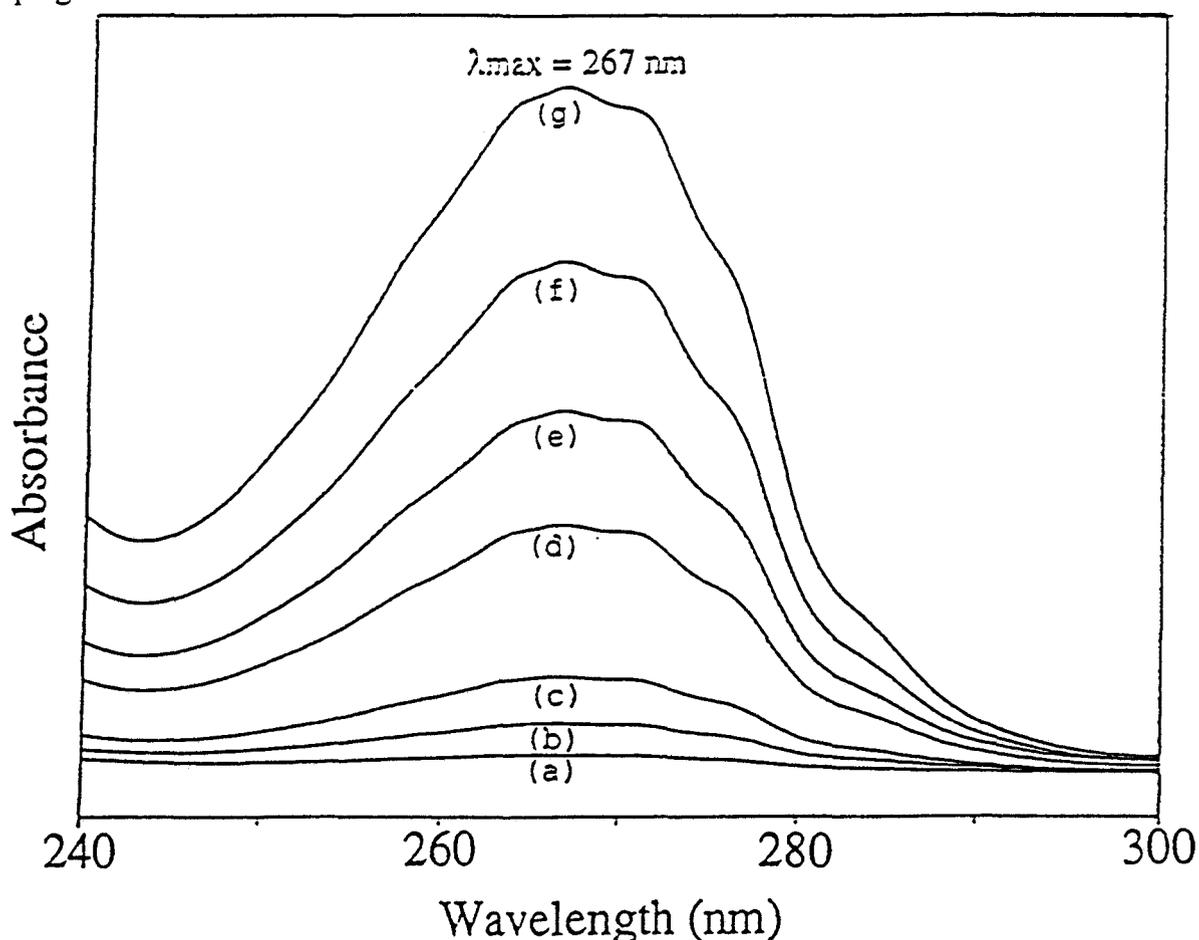


Figure 2.11 Spectres UV des films de PVA greffés en fonction de la concentration de POPZ :

(a) 10g/l, (b) 25g/l, (c) 40g/l, (d) 55g/l, (e) 70g/l, (f) 85g/l, (g) 100g/l

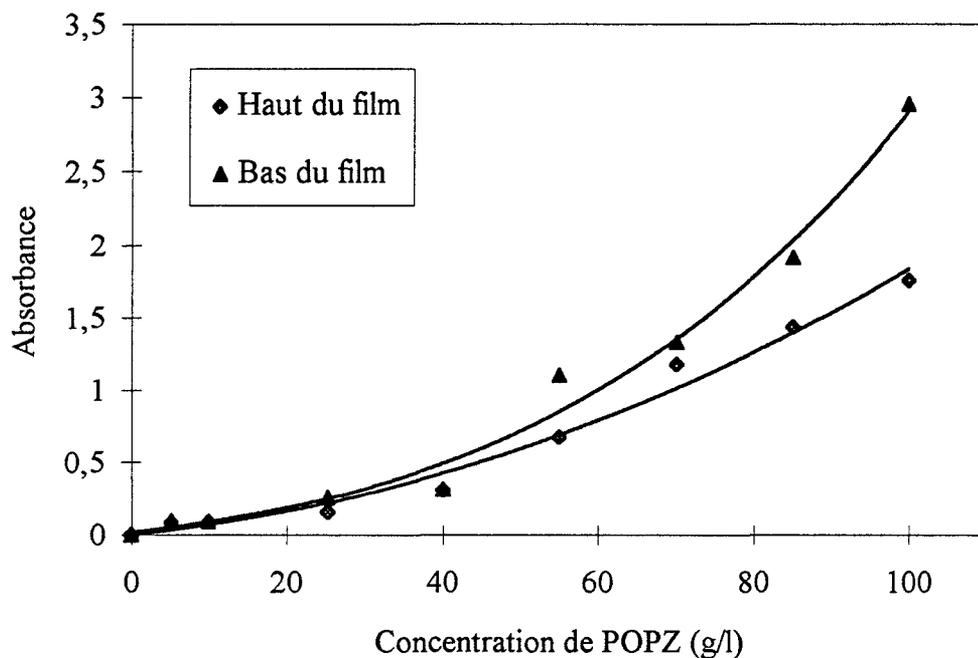


Figure 2.12 Variations de l'absorbance UV à 267 nm en fonction de la concentration de POPZ pour le haut et le bas des films

2.3.5 Analyse de la surface des films par spectroscopie XPS. Comparaison poly(vinyl alcool) - poly(tétrafluoroéthylène)

Comme nous l'avons mentionné précédemment, deux réactions peuvent intervenir lors du traitement thermique du système POPZ - PVA - Péroxyde : le greffage covalent du POPZ à la surface du film de PVA et la réticulation du POPZ. Ces deux réactions ne peuvent résulter que de la création de radicaux au niveau du PVA et du POPZ et de leur recombinaison pour former des liaisons covalentes.

On peut cependant supposer que seule la réticulation du POPZ intervienne à la surface du film et que malgré les lavages le polyphosphazène ainsi réticulé et insoluble reste en surface. Si en présence de peroxyde et quelque soit le support, cette réticulation du POPZ est inévitable, par contre la probabilité de greffage du POPZ sur le poly(vinyl alcool) est évidemment beaucoup plus grande que sur un polymère ne possédant pas de liaisons sensibles aux réactions radicalaires. Le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) en est un exemple. Il était donc intéressant pour confirmer ou infirmer cette hypothèse de traiter simultanément un film de PVA et un film de PTFE.

La technique Infrarouge (ATR) ou même la spectrométrie de fluorescence X appliquée à l'élément phosphore n'étant utilisables que dans le cas d'épaisseurs déposées relativement importantes, nous nous sommes tournés pour faire cette comparaison vers la spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) (cf. Annexe) beaucoup plus sensible.

Un film de PVA et un film de PTFE ont donc été simultanément traités avec la même solution diluée de POPZ - peroxyde (la concentration de POPZ étant égale à 0,5 g/l) puis analysés. Sur le spectre obtenu avec le PVA, on observe les pics P_{2p} et N_{1s} à respectivement 134,2 et 397,9 eV avec un rapport stoechiométrique $nN/nP = 1$ caractéristique du POPZ. Ces pics sont absents dans le spectre du PTFE. La réticulation du POPZ ne peut donc pas, seule, expliquer le dépôt de POPZ en surface du PVA et ce résultat constitue un indice supplémentaire en faveur d'un greffage de nature covalente.

2.3.6 Influence de la réticulation du POPZ sur l'épaisseur déposée

Deux réactions interviennent donc dans le processus permettant de fixer du POPZ en surface du PVA : une réaction de greffage et une réaction superficielle de réticulation du POPZ.

Dès lors, il était tentant d'utiliser la seconde pour faire varier l'épaisseur de la couche de POPZ déposée. Cela peut se concevoir en réalisant sur un même film une série de traitements successifs à partir de la même solution d'imprégnation.

Un série de films ont donc été traités, selon la procédure décrite précédemment de une à douze fois par une même solution de concentration en POPZ égale à 25g/l (un ajout de POPZ et de peroxyde a été effectué entre le sixième et le septième traitement). A chaque traitement thermique, le sens de suspension des films a été inversé de manière à permettre une meilleure répartition superficielle du POPZ (cf 2.3.4).

L'épaisseur moyenne des films a ensuite été déterminée par l'intermédiaire d'une jauge électronique d'épaisseur (précision 0,1 μm entre 0 et 100 μm). Sept mesures ont été systématiquement réalisées sur chaque film. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 2.2 et les variations de l'épaisseur moyenne en fonction du nombre de traitements dans la figure 2.13. On remarque que cette épaisseur varie relativement peu jusqu'à 6 traitements puis plus rapidement au delà. Cette augmentation correspond à l'ajout de peroxyde et de POPZ dans la solution d'imprégnation.

Nombre de traitements	Epaisseur moyenne des films (μm)
1	15,3
2	15,9
3	17,2
4	19
5	19,7
6	19,9
7	22,4
8	26,6
10	35
12	42,2

Tableau 2.2 Epaisseur moyenne des films en fonction du nombre de traitements

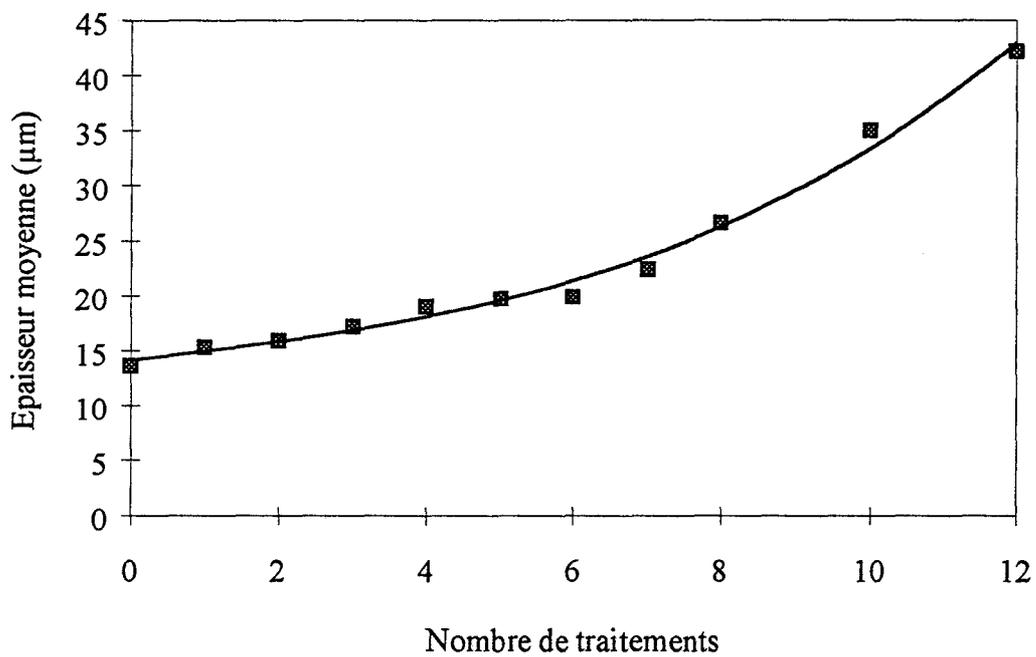


Figure 2.13 Variations de l'épaisseur moyenne en fonction du nombre de traitements

2.3.7 Mesures des angles de contact

La mesure des angles de contact constitue une technique sensible qui permet facilement de mettre en évidence un changement d'état de surface. C'est la raison qui nous a poussé à étudier une série de films traités avec des solutions de POPZ de différentes concentrations (2,5 - 60 g/l). Dix mesures ont été réalisées pour chaque concentration, de manière à analyser toute la surface des films.

La variation de ces angles en fonction de la concentration est représentée sur la figure 2.14. La courbe obtenue montre une augmentation de la valeur $\theta = 35^\circ$ pour un film de PVA à $\theta = 92^\circ$ pour les films de PVA traités. Cette dernière valeur est très proche de celle obtenue pour un film de POPZ déposé sur une plaque de verre ($\theta = 99^\circ$). Il peut être noté que l'angle de contact augmente rapidement et atteint sa valeur maximale pour une concentration de POPZ de 20 g/l, suffisante pour rendre la surface du film de PVA hydrophobe. Pour chaque concentration, les angles mesurés ne diffèrent jamais de plus de $\pm 4^\circ$, ce qui atteste d'un recouvrement uniforme du film de PVA.

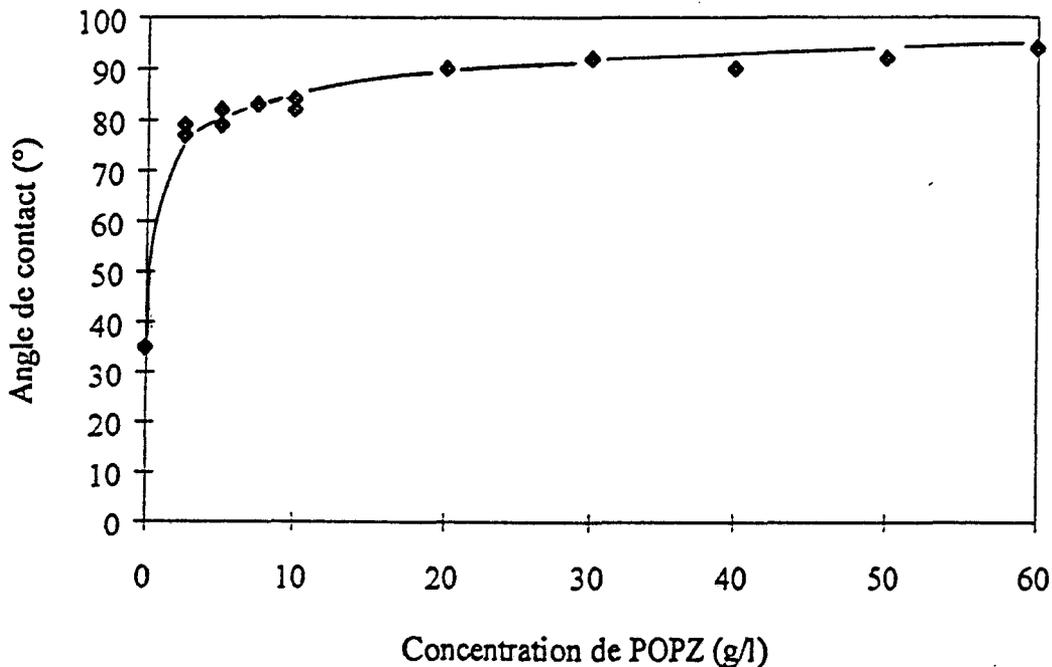
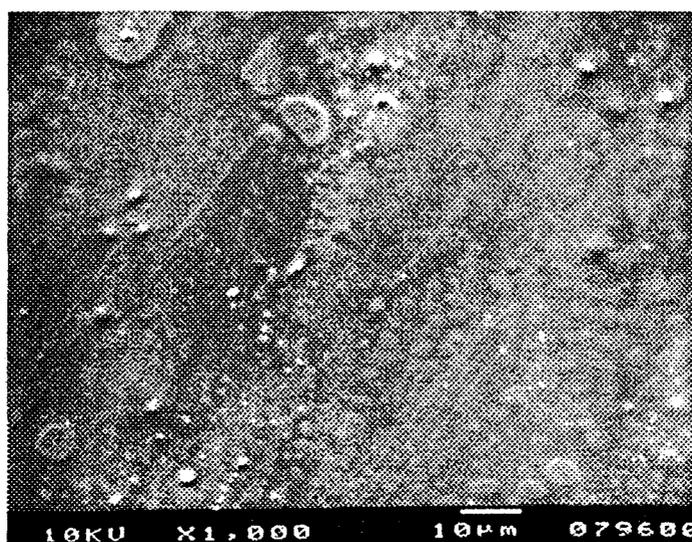


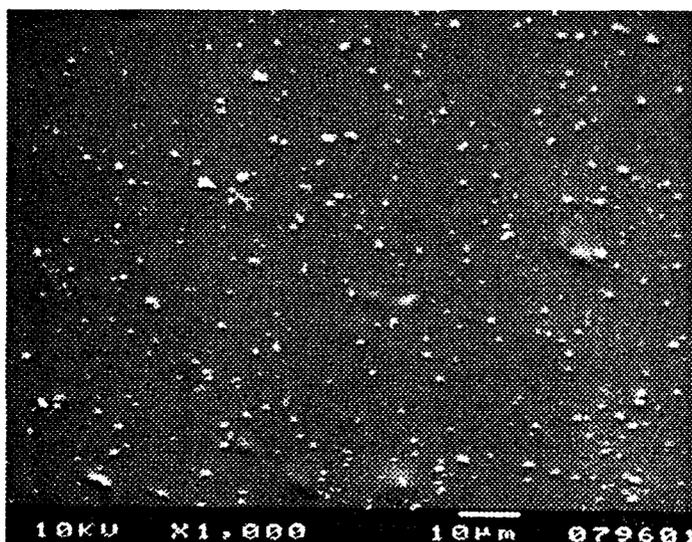
Figure 2.14 Variations des mesures d'angle de contact en fonction de la concentration de POPZ

2.3.8 Microscopie électronique à balayage (MEB)

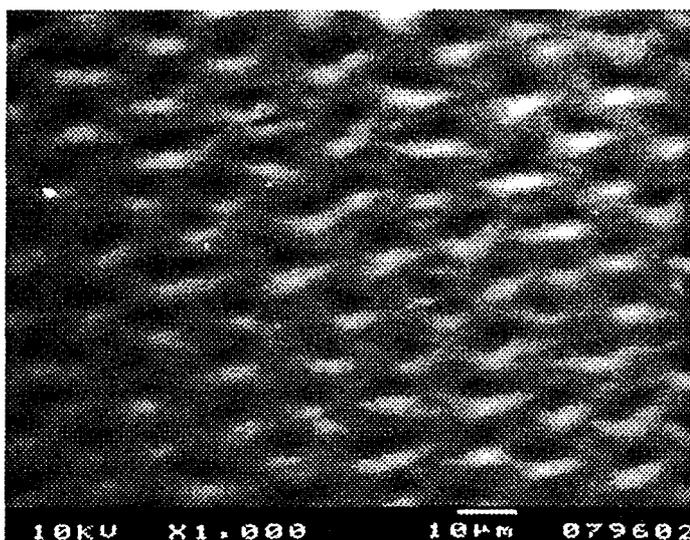
Des clichés en MEB ont été réalisés pour le film de PVA initial et deux films traités par le POPZ I à des concentrations de 25 et 100g/l. Ils font bien apparaître un recouvrement progressif des films d'autant plus important que la concentration est grande. La surface des films traités à partir de la solution la plus concentrée, est caractérisée par une succession régulière de cratères. L'évaporation du solvant, d'autant plus difficile que la viscosité de la solution de POPZ I est grande, pourrait expliquer leur présence.



PVA



PVA + POPZ 25g/l



PVA + POPZ 100g/l

2.4 CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre, qu'il est possible de greffer un polyorganophosphazène porteur de fonctions insaturées sur un film de poly(vinyl alcool), par voie radicalaire.

La méthodologie utilisée permet en raison de l'intervention simultanée de la réaction de greffage POPZ-PVA et de la réticulation du POPZ, d'obtenir des dépôts d'épaisseurs modulables en fonction du nombre de traitements effectués sur un même film et de la concentration de la solution d'imprégnation des films.

La persistance du dépôt malgré des lavages répétés à l'aide d'un solvant du POPZ, et son absence à la surface d'un film de polytétrafluoroéthylène traité de manière identique, plaident en la faveur d'un greffage de nature covalente.

L'hydrophilie des surfaces de PVA ainsi modifiées, diminue considérablement ce qui à priori devrait permettre de préserver leurs propriétés barrières à l'oxygène en présence d'humidité.

Ce résultat acquis, nous avons ensuite testé une autre voie de greffage qui repose sur la synthèse et l'utilisation d'un polyphosphazène porteur de groupements réactifs vis-à-vis des fonctions hydroxyles du PVA. Cette étude est décrite dans le chapitre suivant.

2.5 BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. R. Allcock, R. J. Fitzpatrick, K. Visscher, *Chem. Mater.*, 4, 775 (1992)
- (2) J. G. Pritchard, *Poly(vinyl alcohol) Basic properties and uses*, Mac Donald & Co. (Publishers) Ltd London p. 86 (1970)
- (3) S. Tazuke, T. Matoba, H. Kimura, T. Okada, *ACS Symp. Ser.*, 121, 15 (1980)
- (4) R. M. Silverstein, C. G. Bassler, T. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley, London (1974)
- (5) L. C. Thomas, *Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds*, Heyden, London (1974)
- (6) A. B. F. Duncan W. Gordy, R. N. Jones, F. A. Matsen, C. Sandorfy, W. West, *Chemical applications of spectroscopy*, Interscience Publishers, London (1956)
- (7) H. R. Allcock, *Phosphorus Nitrogen compounds*, Academic Press New York (1972)
- (8) H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, *J. Inorg. Chem.*, 5, 1709 (1966)

CHAPITRE 3

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) PAR L'INTERMEDIAIRE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Dans le premier chapitre, nous avons montré que le greffage par voie radicalaire d'un poly(organophosphazène), contenant des substituants phénoxy, 4-éthyl phénoxy et 2-méthoxy 4-allylphénoxy, sur la surface de films de PVA permettait de leur procurer un caractère hydrophobe.

Ce deuxième chapitre décrit une alternative à ce procédé, il met en jeu la réaction entre des groupements anhydrides succiniques greffés sur un polyphosphazène et les groupements hydroxyles du PVA.

Cette réaction avait déjà été utilisée lors d'un premier travail réalisé au laboratoire pour greffer un polyphosphazène en surface du copolymère Ethylène-alcool vinylique (EVOH) et d'un polyéthylène haute densité, hydroxylé par traitement plasma oxygène basse pression⁽¹⁾. Il paraissait donc logique de l'étendre au cas du poly(vinyl alcool) qui possède une plus grande densité superficielle en fonctions hydroxyles.

Le copolymère utilisé ([1]) que nous nommerons POPZ II, a été caractérisé par RMN ³¹P, ¹H, ¹³C et spectroscopie infrarouge (le mode de synthèse est décrit en annexe). Ces données, ainsi que les caractéristiques fournies par Atochem, sont rassemblées dans le tableau 3.1 et les figures 3.1, 3.2 et 3.3 .



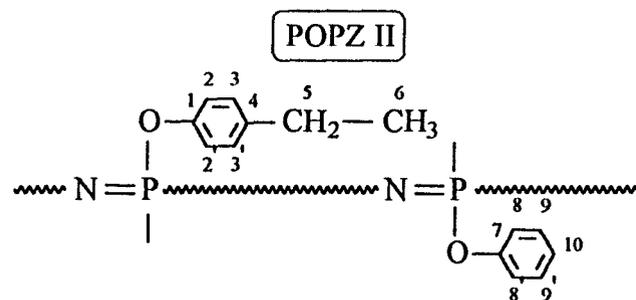
Nous détaillerons successivement sa réaction de fonctionnalisation par l'anhydride maléique, la réaction de greffage et les caractérisations par analyse XPS, spectroscopie IR-ATR et mesures d'angles de contact des polyphosphazènes utilisés et des films de PVA avant et après réaction. Pour les analyses XPS, une comparaison sera faite entre les résultats obtenus avec le PVA et avec le copolymère EVOH.

3.1 FONCTIONNALISATION DU POPZ II

3.1.1 Réaction

Nous nous sommes référés pour cette réaction :

- d'une part aux travaux déjà réalisés dans le cas des polyoléfines^(2,3) pour la préparation, par exemple, de copolymères blocs ou greffés (éthylène-polypropylène)/(polyamide 6) destinés à l'amélioration de la miscibilité des constituants copolymère (éthylène-polypropylène) et polyamide 6 dans le mélange correspondant⁽³⁾.



RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C (δ ppm)	RMN ³¹ P (δ ppm)	IR (cm ⁻¹)	Autres caractéristiques	
1 (t, CH ₃ (6))	151,8 (s, arom(7))	-19,3	3050 f υ(C-H) arom	<u>Masse absolue</u>	347000
2,35 (q, CH ₂ (5))	150 (s, arom(1))		2963 m, 2870 f υ(C-H)aliph	<u>Masse spécifique réelle (kg/m³)</u>	1140
6,55-6,77 (m, arom)	139 (s, arom(4))		1592 m, 1507 F υ(C-C) arom	<u>Taux de gel (%)</u>	<1
	128,7 (s, arom(9,9'))		1454 f δ(C-H)aliph	<u>Viscosité intrinsèque réduite (ml/g)</u>	49
	127,9 (s, arom(3,3'))		1201 TF (br) υ _{as} (P=N)	<u>Chromatographie de Perméation de Gel</u>	
	123,2 (s, arom(10))		1024 f δ(C-H) arom	Mw	173500
	121,2 (s, arom(8,8'))		941 TF(ep) υ(P-O-Ph), υ(P-N)	Mn	27700
	121 (s, arom(2,2'))		835 F δ(C-H) arom	Polydispersité (Mw/Mn) 7	
	28 (s, CH ₂ (5))		756 m δ(C-H) arom	<u>Taux de petites masses (%)</u> 15	
	15,5 (s, CH ₃ (6))		688 m δ(C-C) arom	<u>Taux d'insaturation (%)</u> 0	
			509 F(ep) δ(PNP), δ(NPN)	<u>Indice Limite d'Oxygène</u> 27,8	
				<u>Indice Mooney à 100°C ML(1+8)</u> 25	
				<u>Température de transition vitreuse (°C)</u> -16,2	

Tableau 3.1 Caractéristiques du POPZ II

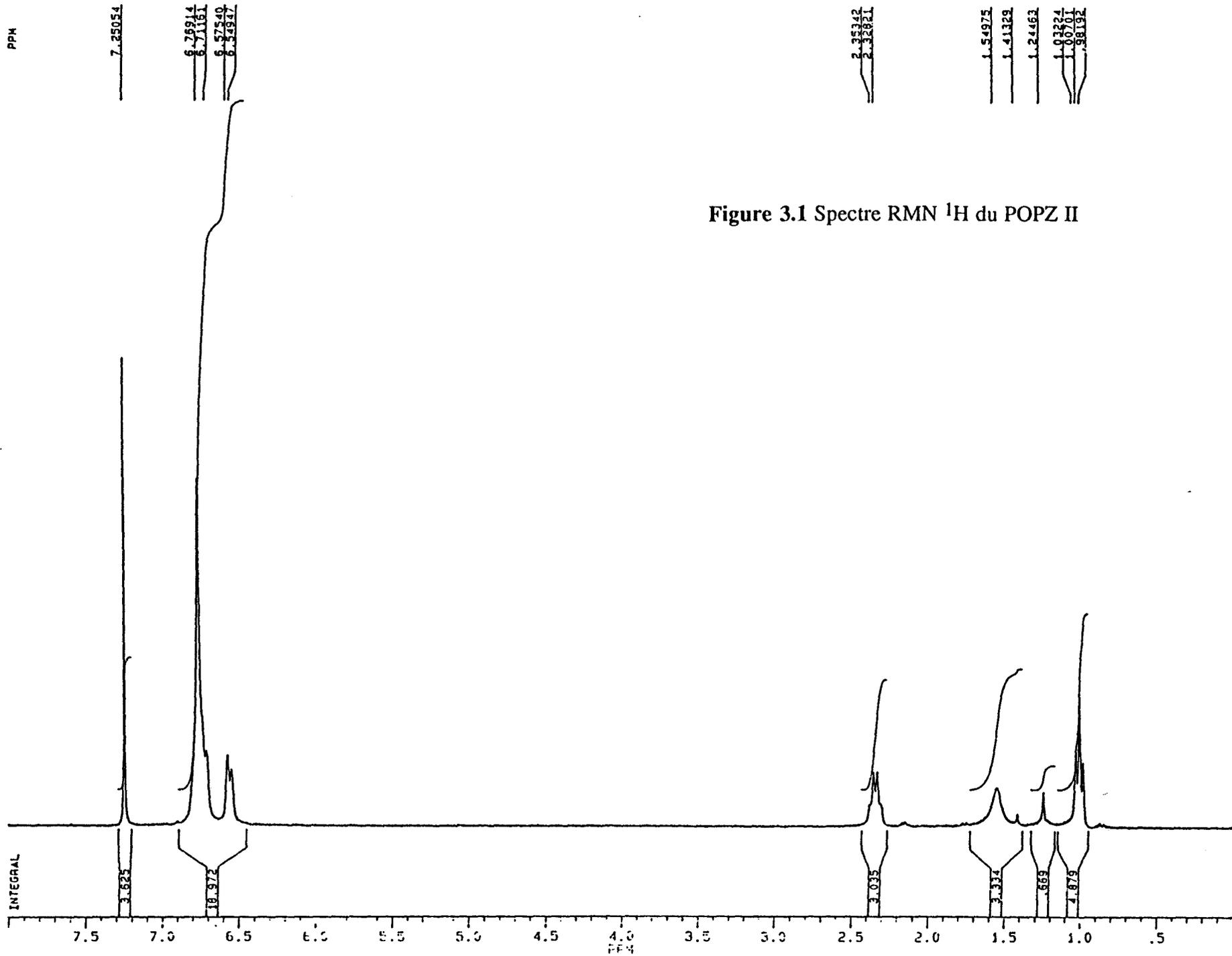


Figure 3.1 Spectre RMN ¹H du POPZ II

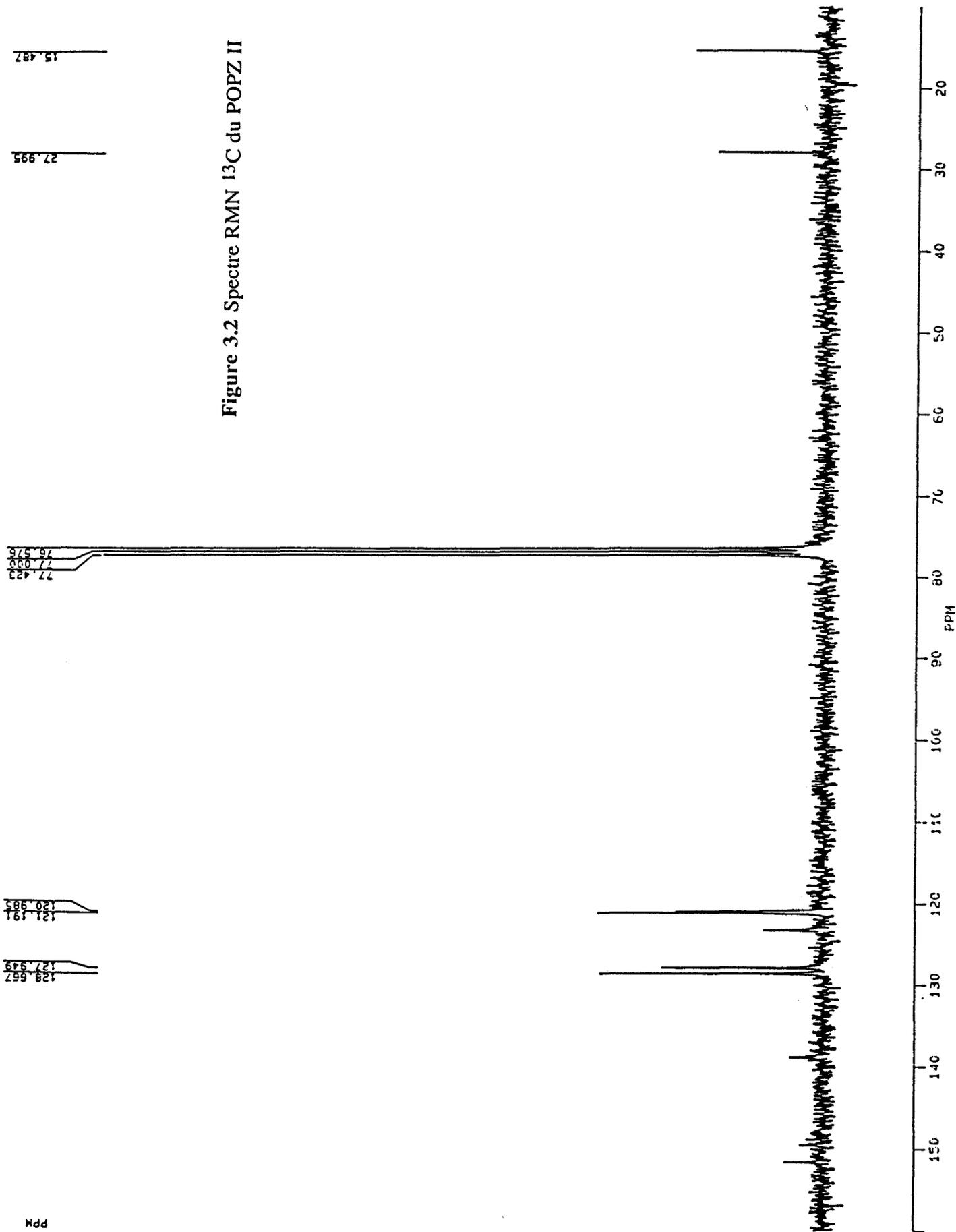


Figure 3.2 Spectre RMN ^{13}C du POPZ II

Mdd

Transmittance

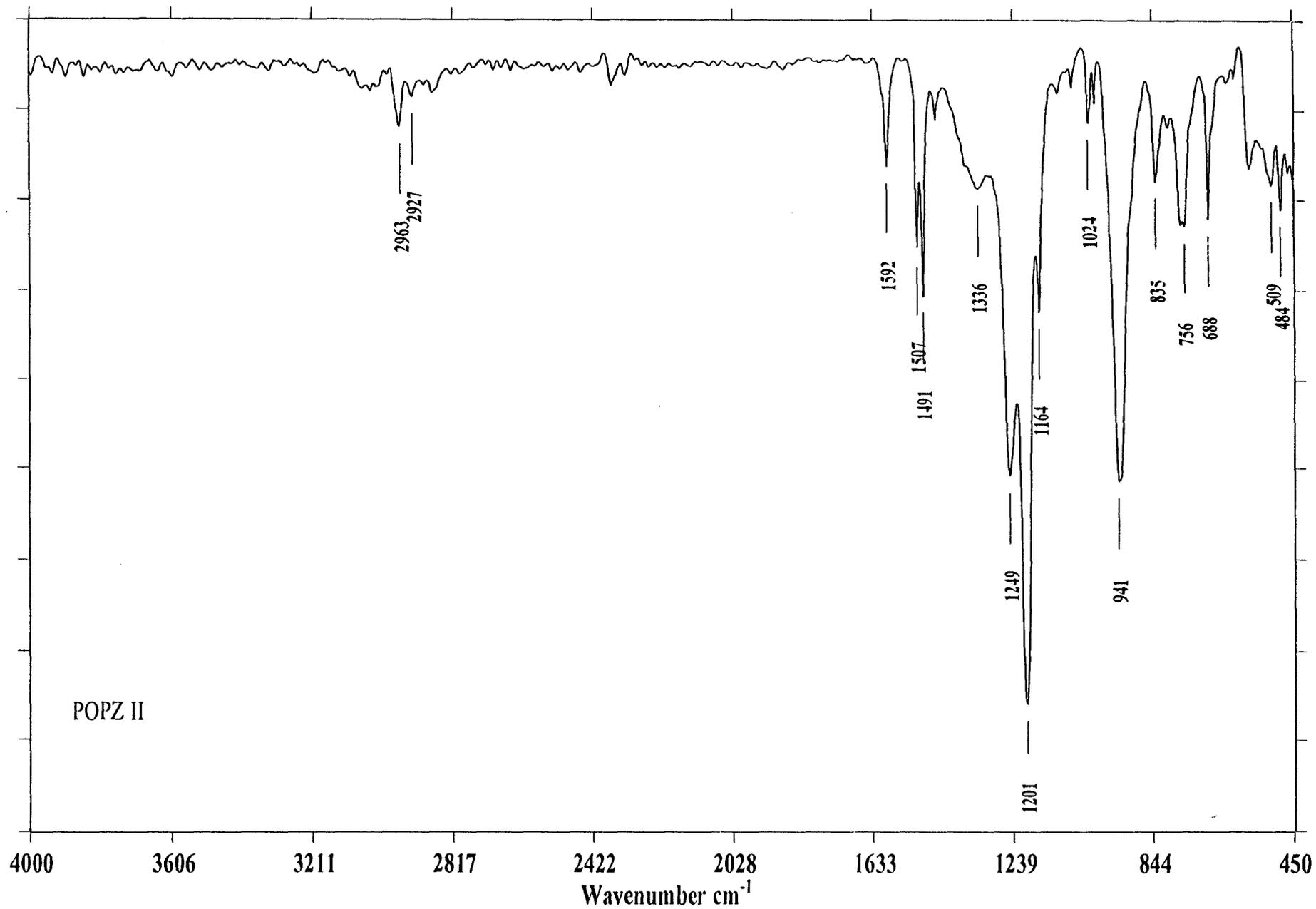


Figure 3.3 Spectre IR (ATR) du POPZ II

- d'autre part aux travaux réalisés par Gléria et Coll. qui concernent le greffage d'anhydride maléique sur l'homopolymère poly[bis(4-sec-butylphénoxy)phosphazène]⁽⁴⁾.

Selon De Vito et coll.⁽²⁾, la réaction du copolymère amorphe polyéthylène-polypropylène avec l'anhydride maléique se déroule en solution dans le xylène à 135°C en présence du peroxyde de dibenzoyle comme initiateur de radicaux selon le schéma réactionnel (1).

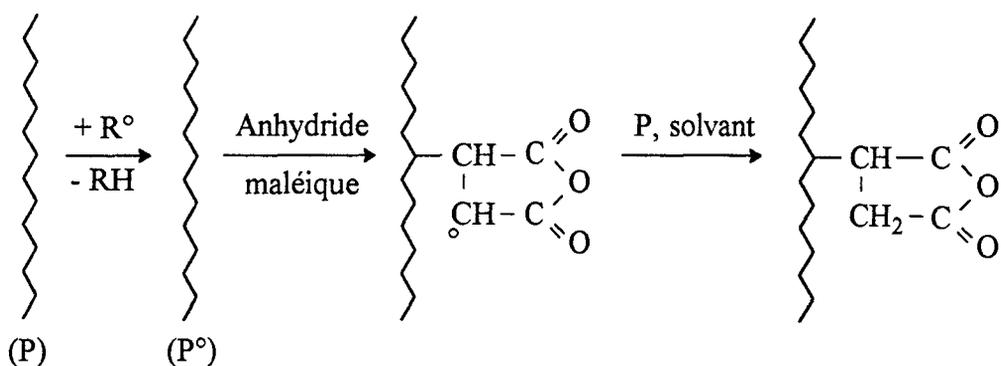


Schéma (1)

La quantité de groupements anhydride succinique (AS) ainsi greffés dépend de la température, de la durée et des concentrations respectives en anhydride maléique, en copolymère et en peroxyde. Les auteurs signalent qu'il est possible avec ce procédé d'atteindre un taux de fonctionnalisation correspondant à la fixation d'un motif AS pour cent atomes de carbone⁽³⁾.

La transposition de cette réaction au copolymère POPZ II conduit au schéma réactionnel (2) (Le mode opératoire utilisé est décrit en annexe).

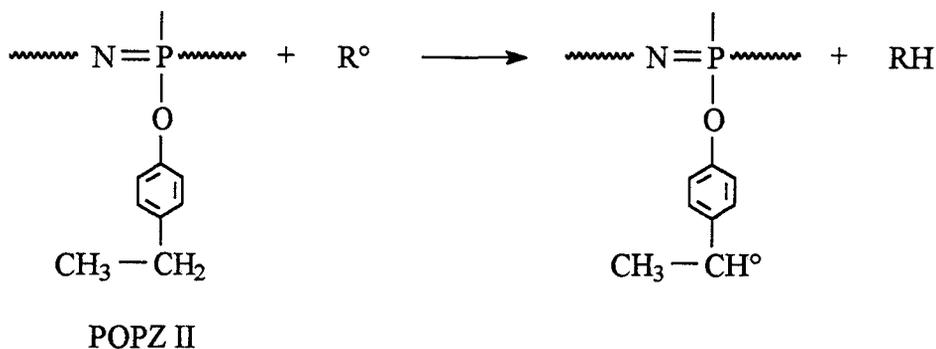


Schéma (2)

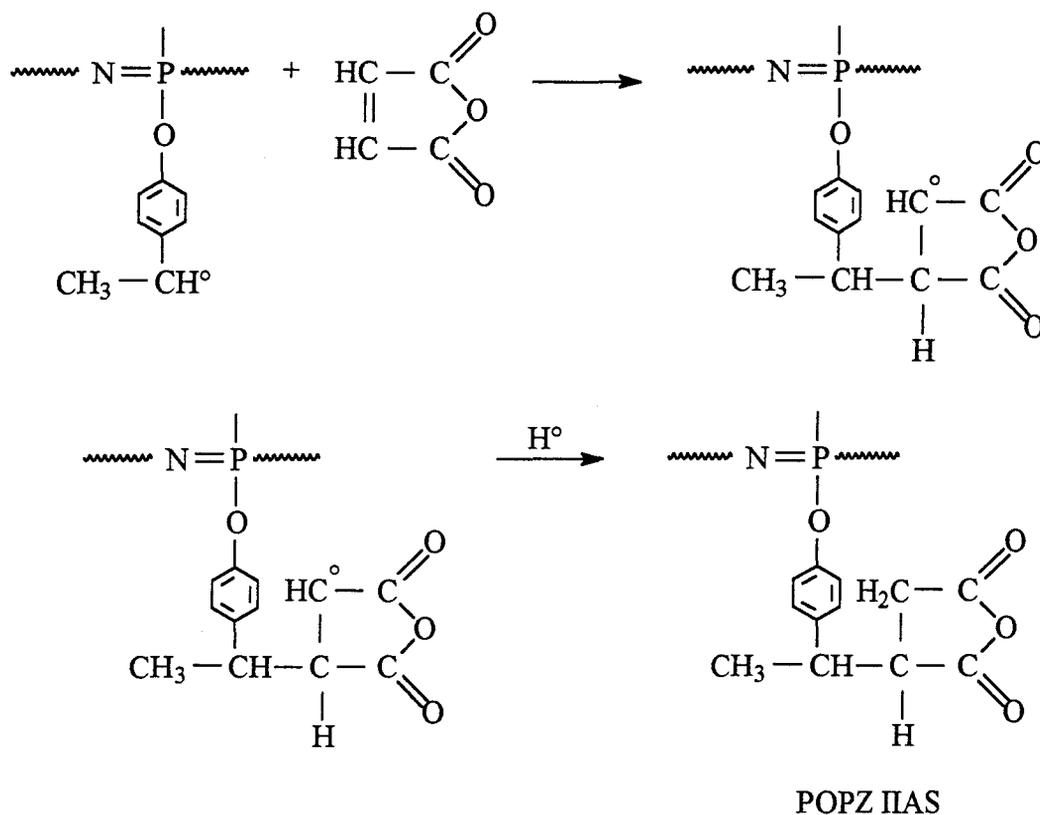


Schéma (2) (suite)

Il implique la formation de macroradicaux phosphazène lesquels provoquent l'ouverture de la double liaison C=C dans l'anhydride maléique. La faible tendance de l'anhydride maléique à polymériser permet d'arrêter la réaction au stade du POPZ IIAS^(2,4-7). Même si elle n'est pas certaine, l'intervention des hydrogènes du groupement méthylène dans le POPZ II est cependant vraisemblable, étant données les énergies requises pour la rupture des liaisons CH dans -CH₃- et CH dans -CH₂-⁽⁸⁾, et les résultats obtenus pour la même réaction faite à partir de l'éthylbenzène⁽⁹⁾.

La formation de POPZ IIAS est en accord avec les travaux de Gleria et Coll. qui ont publié peu après nos premiers essais une étude détaillée de la réaction de l'anhydride maléique avec l'homopolymère poly(di(4-éthylphénoxyphosphazène))⁽¹⁰⁾. Les auteurs montrent que selon les conditions opératoires utilisées, la quantité de groupements anhydrides succiniques introduite peut varier d'environ 1 à 14% en masse.

3.1.2 Caractérisation du POPZ IIAS

Etant donnée la faible quantité de fonctions anhydride succinique introduite sur le phosphazène, seule la spectroscopie infrarouge permet de confirmer le schéma réactionnel (1), ceci en raison de la forte intensité des bandes d'absorption liées au groupement carbonyle.

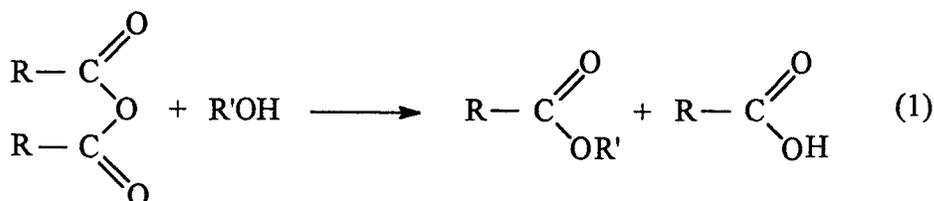
Dans la figure 3.4, nous avons superposé les spectres des phosphazènes de départ (POPZ II) et fonctionnalisé (POPZ IIAS). Le premier présente toutes les bandes caractéristiques du polyphosphazène à 1592-1508 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$ aromatique), 1199 cm^{-1} ($\nu_{\text{P=N}}$) et 933 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-O(C)}}$). Sur le second on observe en plus des précédentes, deux bandes d'absorption situées à $\nu = 1784$ et 1861 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons C=O dans le groupement anhydride⁽¹¹⁾ (la concentration de ces dernières étant faible, la bande $\nu = 1861 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas toujours visible).

Après réaction, le polymère modifié doit être rapidement récupéré par précipitation dans le méthanol maintenu à -5°C . Cette rapidité d'exécution et cette température sont nécessaires pour éviter l'estérification des fonctions anhydride qui se traduit au niveau des spectres infrarouge par la disparition des bandes d'absorption à $\nu = 1785$ et 1861 cm^{-1} et l'apparition de celles à $\nu = 1735$ et 1710 cm^{-1} respectivement caractéristiques des vibrations d'élongation $\nu(\text{C=O})$ dans les groupements ester (C(O)OCH_3) et acide carboxylique (C(O)OH) (réaction (1)). Cette transformation est mise en évidence dans la figure 3.5 qui représente les spectres obtenus après une, deux et trois précipitations.

3.2 GREFFAGE DU POLYPHOSPHAZENE FONCTIONNALISE ANHYDRIDE SUCCINIQUE SUR LE POLY(VINYL ALCOOL) PVA ET LE COPOLYMERE ETHYLENE-ALCOOL VINYLIQUE EVOH

Le procédé de greffage repose sur la réaction entre les anhydrides et les alcools selon

(1)



Sa généralité nous a permis de considérer son application au greffage du POPZ IIAS sur le PVA et l'EVOH. Le schéma réactionnel attendu est représenté schéma (3).

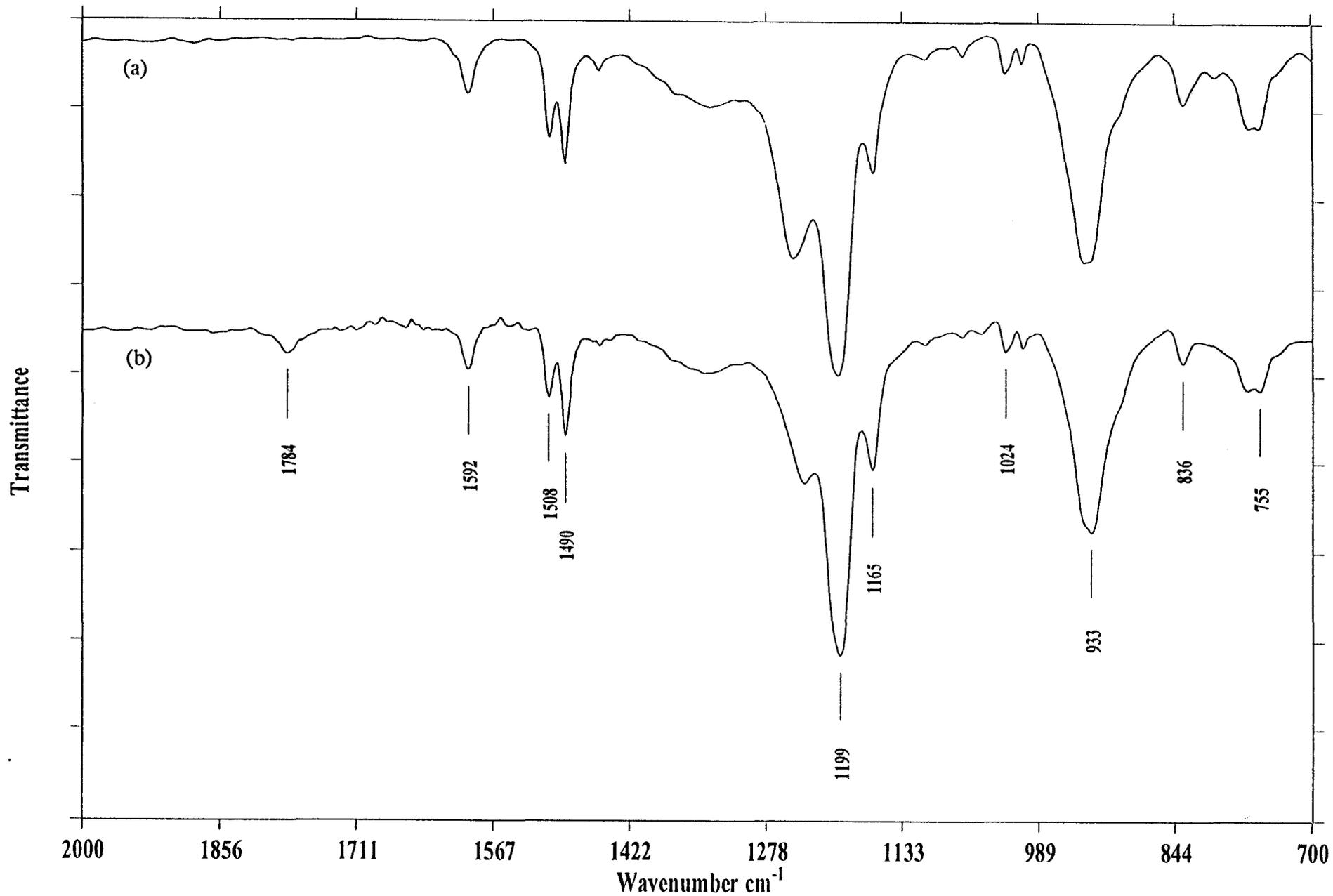
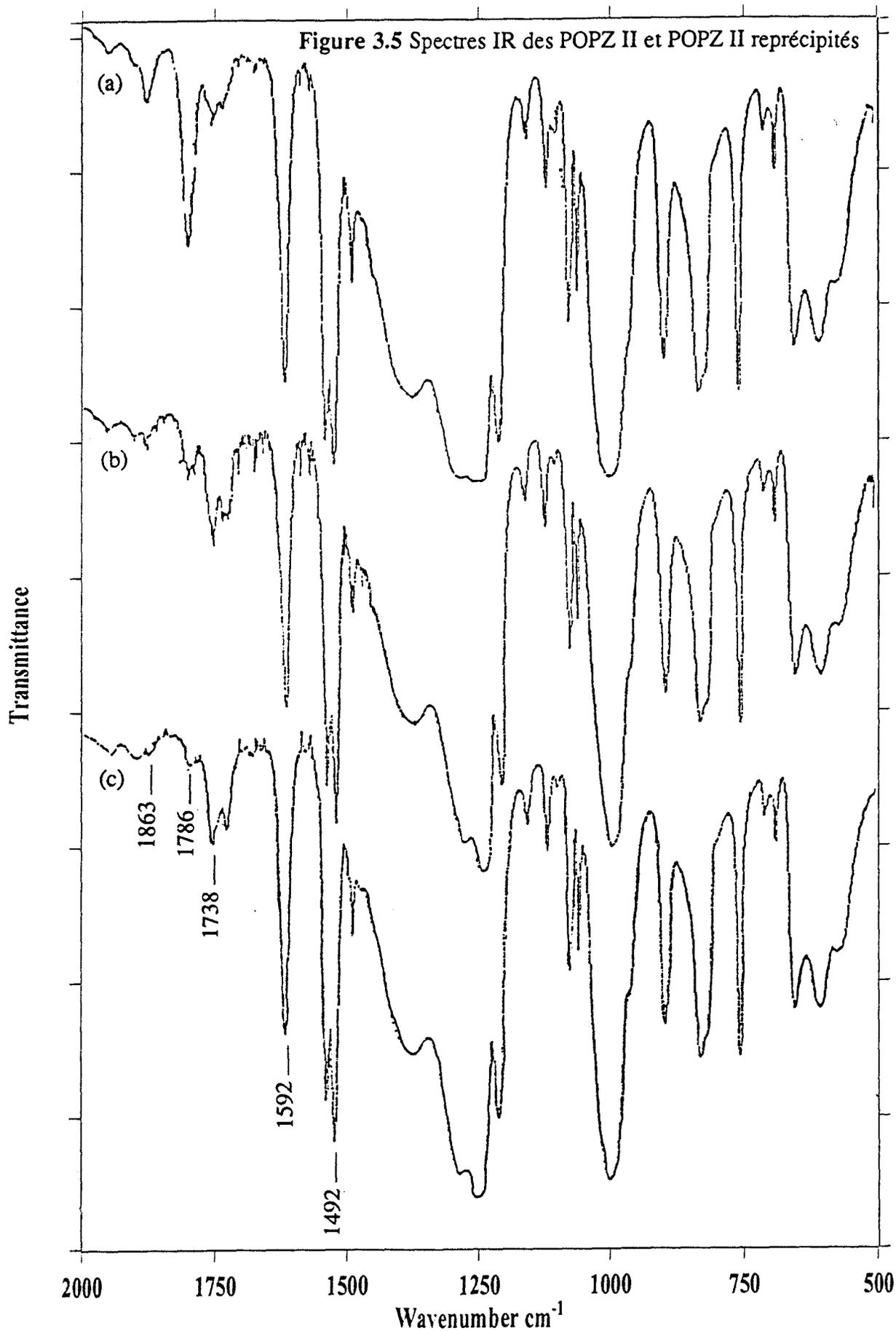


Figure 3.4 Spectre IR (ATR) du POPZ II (a) et du POPZ IIAS (b)

Figure 3.5 Spectres IR des POPZ II et POPZ II reprécipités



- (a) POPZ IIAS précipité une fois dans le méthanol à 0°C
- (b) POPZ IIAS précipité deux fois dans le méthanol à 20°C pendant 20 minutes
- (c) POPZ IIAS précipité trois fois dans le méthanol à 20°C pendant 20 minutes

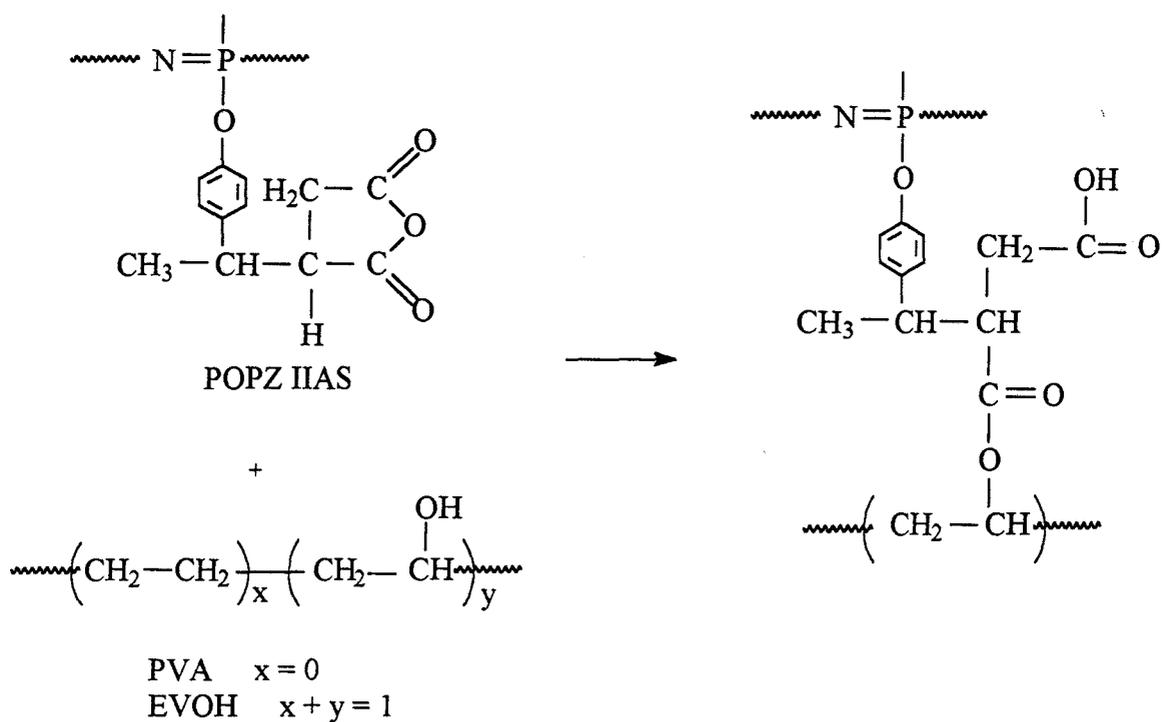


Schéma (3)

Cette réaction se traduit par la coupure du pont anhydride avec formation d'une fonction ester, qui assure le greffage, et d'une fonction acide carboxylique.

3.2.1. Mode opératoire

Le protocole expérimental qui a été utilisé est le même que dans le cas du greffage du POPZ I sur le PVA par voie radicalaire (chapitre 2 paragraphe 2.2). Des imprégnations de films de PVA et d'EVOH ont été réalisées à partir de solutions de POPZ II et de POPZ IIAS dans le xylène, leur concentration variant de 0,1 à 40g/l dans le cas du PVA et de 0,5 à 10g/l pour l'EVOH.

3.2.2 Résultats

Trois techniques ont été utilisées pour la mise en évidence de la réaction de greffage : l'analyse XPS, la spectrométrie infrarouge et les mesures d'angles de contact.

3.2.2.1 Analyse XPS

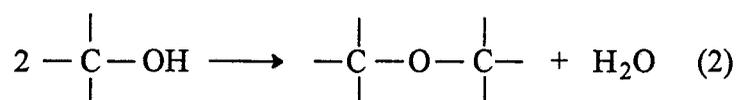
Pour cette étude , nous avons successivement :

- réalisé l'analyse des films supports de PVA et d'EVOH ainsi que celle des films de POPZ II et POPZ IIAS
- analysé les films de PVA et d'EVOH après greffage
- étudié l'influence de la concentration en POPZ IIAS sur le taux de greffage.

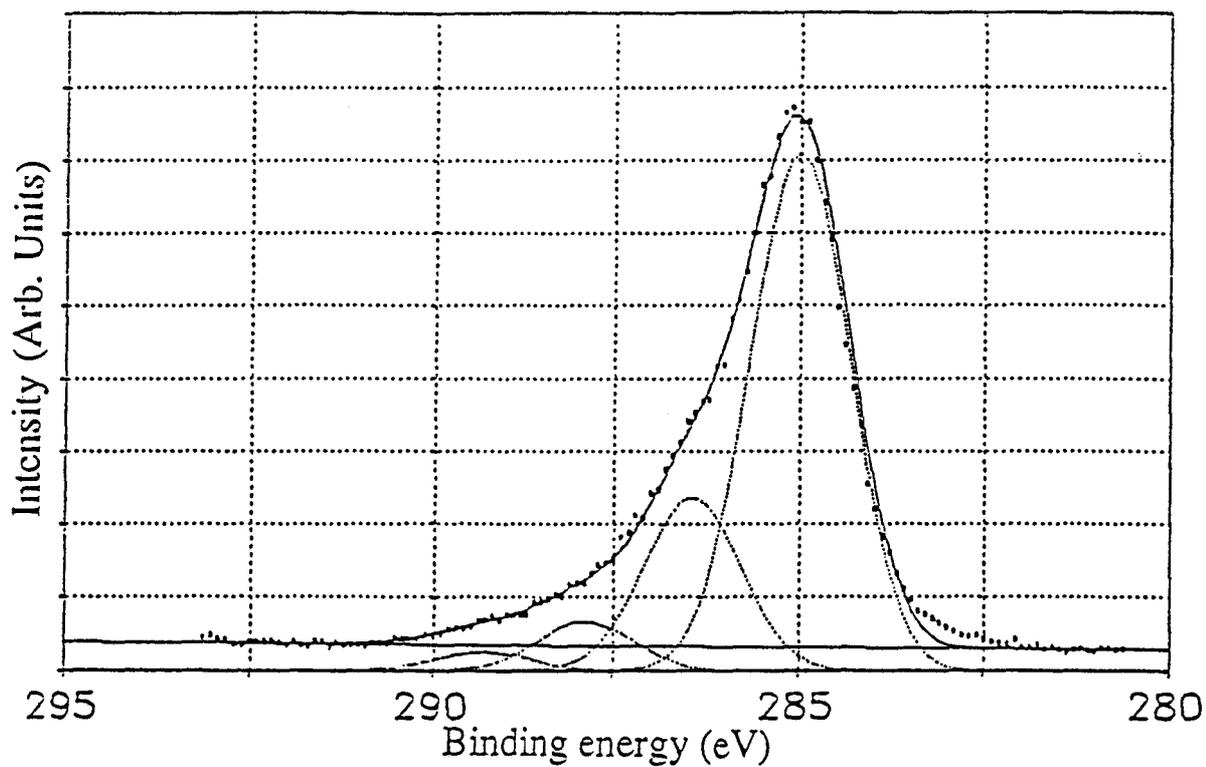
3.2.2.1.1 Caractérisation des supports PVA et EVOH

Les spectres photoélectroniques C_{1s} expérimentaux et simulés des supports EVOH et PVA sont représentés figure 3.6(a) et 3.6(b) respectivement.

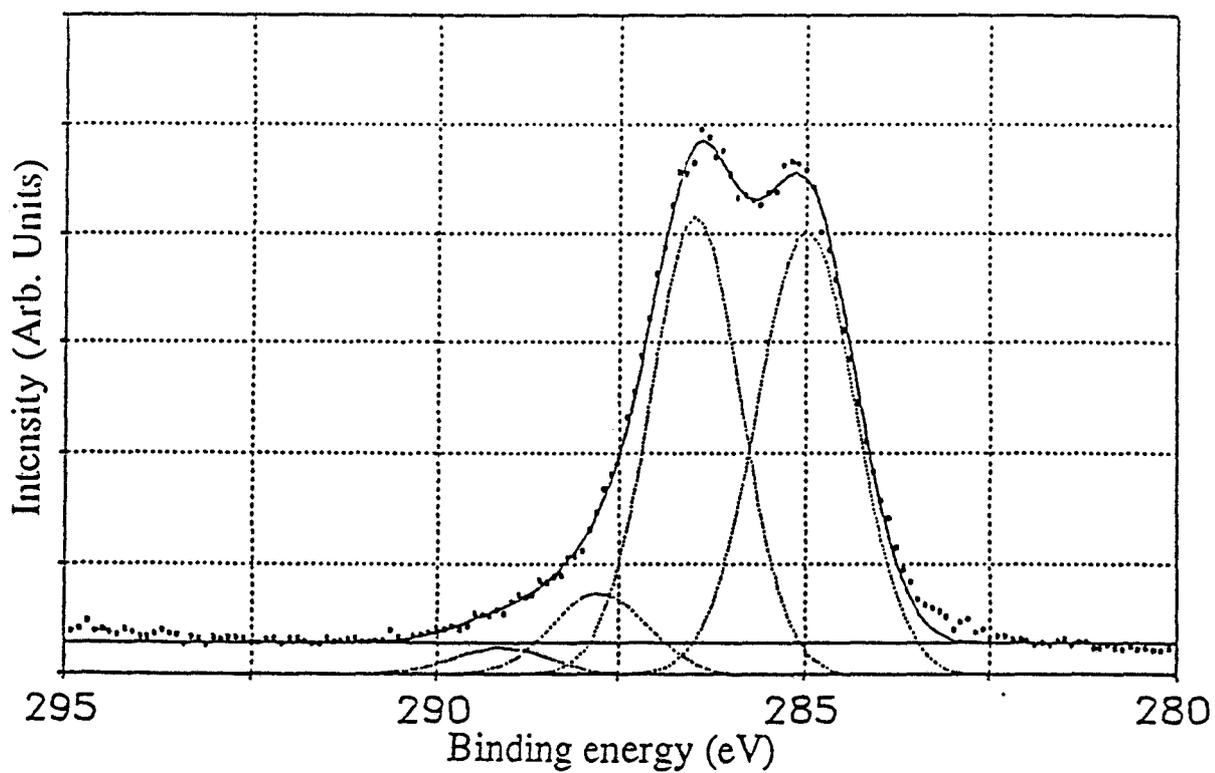
Dans les deux cas, les spectres comprennent quatre composantes. La première à 285 eV est attribuée au groupement $-CH_2-$ et la deuxième à 286,5 eV au carbone de la fonction alcool^(12,13) $-CHOH-$. Les troisième et quatrième composantes à 287,9 eV et 289,2 eV dans le cas de l'EVOH et à 287,7 eV et 289 eV dans celui du PVA sont de plus faible amplitude et peuvent être attribuées à des fonctions cétone et acide ou ester respectivement (la somme de leurs intensités relatives est de 8% dans le cas de l'EVOH et de 11% dans celui du PVA). Elles pourraient provenir d'une dégradation des fonctions alcool sous l'action de la source de rayons $X^{(14)}$. Cela est cependant peu vraisemblable puisqu'il a été vérifié que leurs intensités relatives n'évoluent pas en fonction de la durée d'exposition (de 5 à 120 min). (Le seul fait marquant lors de cette exposition prolongée est , dans le cas du PVA, une sensible diminution d'intensité de la composante à 286,5 eV ($-CHOH$) liée vraisemblablement à une réaction d'élimination selon (2) à laquelle peut correspondre une réticulation superficielle).



En fait, la présence de ces deux composantes minoritaires est certainement liée, en partie, à l'existence de groupements acétate résiduels, le PVA et l'EVOH dérivant du poly(vinylacétate) et du copolymère (éthylène-vinyl acétate) (cf chapitre 1).



(a)



(b)

Figure 3.6 Photopics C_{1s} de l'EVOH (a) et du PVA (b)

Le pic O_{1s} du PVA et de l'EVOH est positionné à 532,8 eV, valeur conforme à celle donnée dans la bibliographie ⁽¹⁸⁾ pour la fonction alcool. Il présente un profil étroit (largeur à mi-hauteur 1,8-2eV), et seule une légère asymétrie peut être relevée à sa base vers 534 eV probablement liée à la présence de l'oxygène dans les fonctions acide ou ester $-C(O)OH(R)$ ou dans de l'eau physisorbée.

La répartition des différentes fonctions présentes dans les couches accessibles à l'analyse XPS ainsi que les rapports stoechiométriques nO/nC sont reportés dans le tableau 3.2. Les valeurs obtenues sont en accord avec les structures du PVA et de l'EVOH utilisés (pour l'EVOH 50% molaire de séquences vinyl alcool).

Pic	EVOH			PVA			
	Energie de liaison (±0,2eV)	Aire (%)	nO/nC	Energie de liaison (±0,2eV)	Aire (%)	nO/nC	
C(1s) {	$-CH_2-$	285	68	0,22	285	44	0,49
	$\begin{array}{c} \\ -C-O \\ \end{array}$	286,5	24		286,5	45	
	$>C=O$	287,9	6		287,7	7	
	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ O \end{array}$	289,2	2		289	4	
O(1s)	532,8			532,8			

Tableau 3.2

3.2.2.1.2 Caractérisation des polyphosphazènes fonctionnalisés (POPZ IIAS) et non fonctionnalisés (POPZ II)

Dans les deux cas, leurs caractéristiques photoélectroniques (photopics P_{2p} , C_{1s} , O_{1s} et N_{1s}) ont été obtenues à partir de films infiniment épais (pour l'analyse XPS) déposés sur feuille d'or. Ces films sont faits à partir de solutions de POPZ dans le xylène de concentration 100g/l.

Nous avons représenté dans la figure 3.7, les spectres obtenus dans le cas du POPZ fonctionnalisé par l'anhydride succinique, et reporté dans le tableau 3.3 la répartition des

différentes fonctions ainsi que les stoechiométries atomiques nO/nC, nN/nC, nP/nC et nP/nN calculées pour les deux POPZ.

	Pic				Stoechiométries atomiques de surface		Stoechiométries atomiques massiques	
	POPZ II		POPZ IIAS		POPZ II	POPZ IIAS	POPZ II	
	Energie de liaison (±0,2eV)	Aire (%)	Energie de liaison (±0,2eV)	Aire (%)				
C _{1s}	285*		285*		nO/nC	17 x10 ⁻²	16 x10 ⁻²	15,0x10 ⁻²
O _{1s}	533,6		533,5		nN/nC	6,5 x10 ⁻²	6,5 x10 ⁻²	7,62x10 ⁻²
N _{1s}	398	84	398	85	nP/nC	7,8 x10 ⁻²	7,3 x10 ⁻²	7,45x10 ⁻²
	399,8	16	400	15				
P _{2p}	134,5		134,1		nP/nN	1,2	1,12	0,97

* Pics principaux, pour les autres voir le texte.

Tableau 3.3

L'examen de la figure 3.7 permet les remarques suivantes :

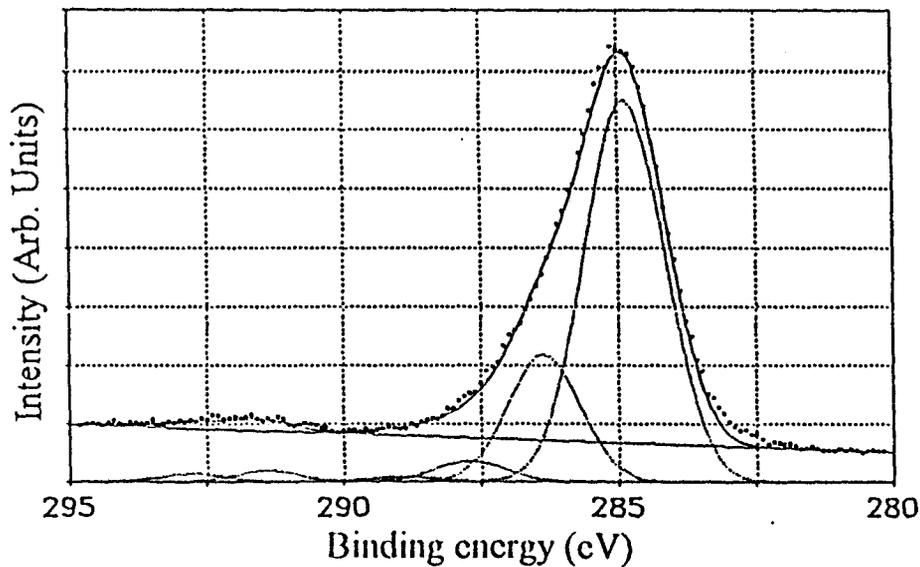
- Le photopic C_{1s} présente un profil à quatre composantes.

Nous attribuons la composante à 285eV (75% de l'intensité totale) aux atomes de carbone de type C-H (aliphatiques et aromatiques) des substituants du POPZ, et celle à 286,7eV (18%) aux carbones C-O-P.

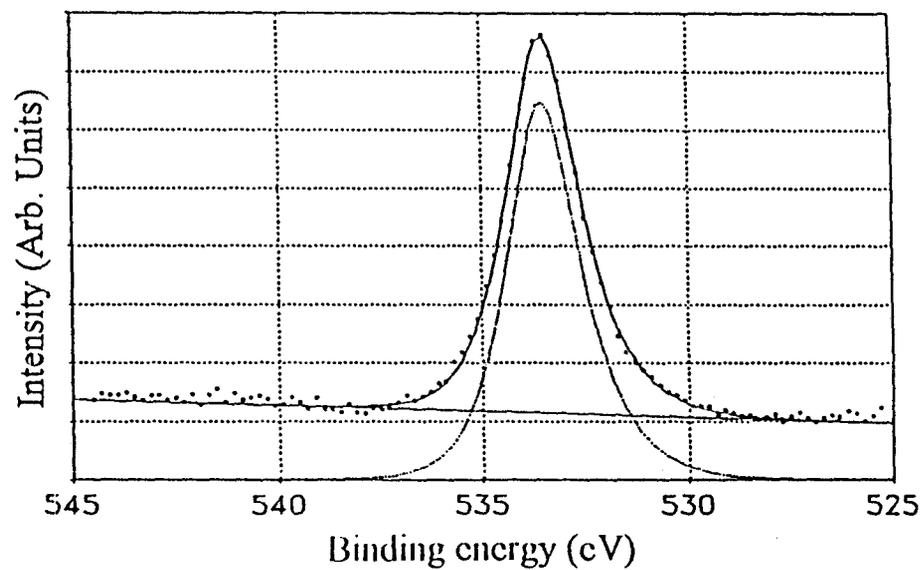
Les deux autres composantes sont d'intensités relatives beaucoup plus faibles environ 2% pour 288,9eV et environ 5% pour 291,5eV. La dernière est représentative de la structure satellite de type shake-up de la transition $\Pi-\Pi^*$ des noyaux aromatiques.

- Les énergies de liaison correspondant aux atomes de phosphore P_{2p} et d'azote N_{1s} de la chaîne -P=N-P= du POPZ sont respectivement de 134,1eV et 398eV.

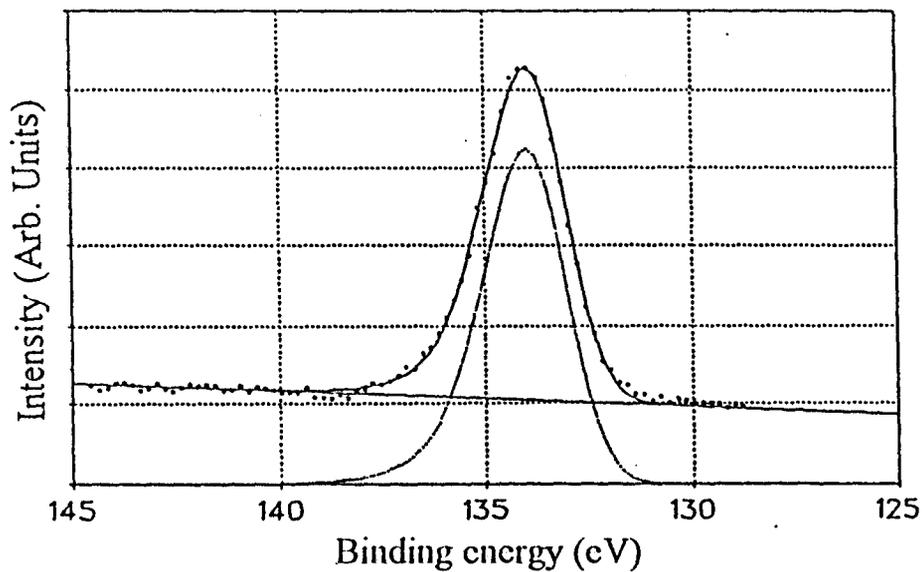
Le profil du photopic P_{2p} présente une légère asymétrie vers les hautes énergies de liaison qui peut être due à la présence d'atomes de phosphore plus oxygénés. Ces derniers peuvent



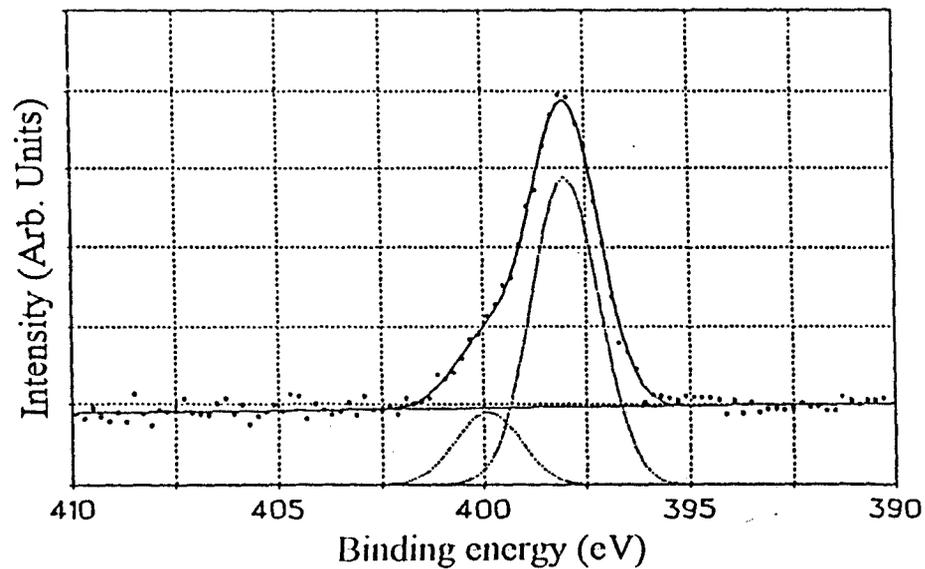
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.7 Photopics C_{1s} (a), O_{1s} (b), P_{2p} (c), N_{1s} (d) du POPZ IIAS

correspondre aux phosphores terminaux $=P-(OR)_3-$ ou $P(O)(OR)_2$ d'espèces de bas poids moléculaires.

Le profil du photopic N_{1s} présente quant à lui une asymétrie plus prononcée à 400eV (~15%). Elle peut être attribuée à l'existence d'atomes d'azote protonés ⁽¹⁶⁾. Nous reviendrons sur ce point dans la suite du travail.

- une très légère asymétrie vers les faibles énergies de liaisons est également observée pour le photopic O_{1s} (531,5 - 532 eV).

Les caractéristiques photoélectroniques obtenues dans le cas du POPZ non fonctionnalisé sont tout à fait identiques quant à la position des photopics. Les largeurs à mi-hauteur sont sensiblement plus étroites, de l'ordre de 0,3 eV.

Dans les deux cas POPZ II et POPZ IIAS, les stoechiométries atomiques sont également identiques (à la précision des mesures près). Elles sont en accord avec la stoechiométrie atomique massique du POPZ II (tableau 3.2) sauf en ce qui concerne le rapport nP/nN qui est légèrement supérieur à 1 en raison d'un défaut en azote dans les couches superficielles analysées. Les mesures XPS ne permettent donc pas de différencier le polyphosphazène fonctionnalisé en raison du trop faible pourcentage de fonctions anhydride succinique.

3.2.2.1.3 Analyse des films de PVA et d'EVOH après greffage du POPZ

Pour cette étude, une série de films ont été traités selon le procédé décrit précédemment avec des solutions de POPZ fonctionnalisé (POPZ IIAS) et non fonctionnalisé (POPZ II). Les concentrations étaient de 0,5g/l pour le POPZ II, et de 0,5 et 0,1g/l pour le POPZ IIAS.

Dans tous les cas, les spectres globaux prouvent, de part la présence des photopics P_{2p} et N_{1s} , la présence superficielle de POPZ. Les données de l'analyse XPS sont reportées dans les tableaux 3.4 et 3.5

L'étude des photopics C_{1s} ne permet pas de mettre en évidence le rôle joué par les groupements anhydride. D'une part en raison de leur faible pourcentage et d'autre part parce que le schéma réactionnel (2) n'induit pas de modification suffisamment importantes au niveau des fonctionnalités faisant intervenir leurs atomes de carbone (deux carbones anhydride avant greffage, un carbone acide et un carbone type ester ensuite). De plus qu'il s'agisse du PVA, de

l'EVOH ou du POPZ, aux composantes des pics C_{1s} , correspondent des énergies de liaison sensiblement équivalentes.

Pic	EVOH-POPZ II		EVOH-POPZ IIAS		PVA-POPZ II		PVA-POPZ IIAS	
	Energie de liaison	Aire (%)						
	($\pm 0,2$ eV)							
O_{1s}	532,7		533,5		532,8		533,6	
N_{1s}	398	28	398	70	397,8	78	398	86
	400	72	400	30	399,7	22	400,1	14
P_{2p}	134,1		133,8		134,1		134	

Tableau 3.4

La réaction d'estérification provoque au niveau de l'énergie de liaison du photopic O_{1s} , une variation de $532,8 \pm 0,2$ eV (pour le PVA et l'EVOH) à $533,6$ (PVA-POPZ IIAS) et $533,5 \pm 0,2$ eV (EVOH-POPZ IIAS) après greffage du POPZ IIAS. Cette valeur est équivalente à celle relevée pour l'oxygène P-Q-C dans le POPZ. Il n'est donc pas possible de différencier les oxygènes de type P-Q-C des oxygènes de type ester dont la concentration est par ailleurs très faible.

Seule la détection des photopics P_{2p} et N_{1s} atteste de la présence de polyphosphazène à la surface des films.

Stoechiométries atomiques de surface				
	EVOH/POPZ II	EVOH/POPZ IIAS	PVA/POPZ II	PVA/POPZ IIAS
	0,5g/l	0,5g/l	0,5g/l	0,1g/l
nO/nC	0,19	0,19	0,38	0,31
nN/nC	$2,4 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-2}$
nP/nC	1×10^{-2}	$4,8 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$
nP/nN	0,4	0,93	1	1,03

Tableau 3.5

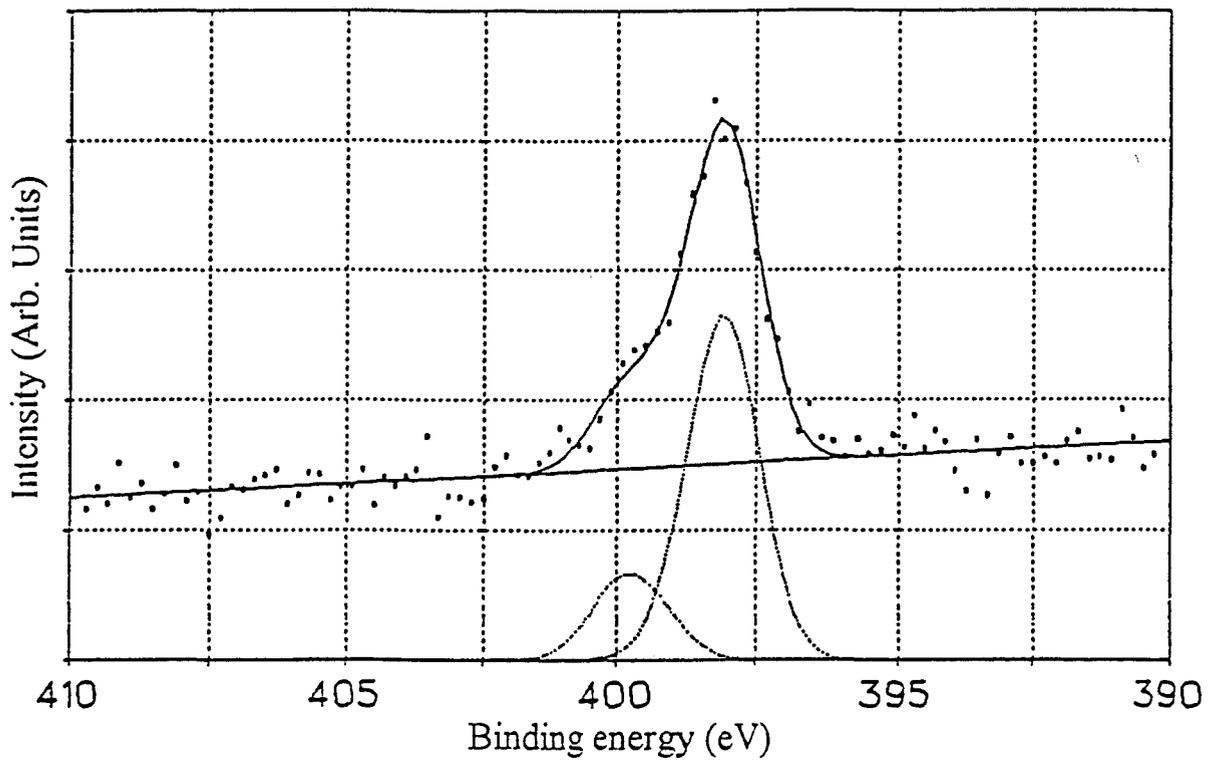
L'examen des rapports stoechiométriques nN/nC et nP/nC reportés dans le tableau 3.5 permet les remarques suivantes :

- Dans le cas du système EVOH-POPZ IIAS, les rapports nN/nC et nP/nC sont respectivement de $5,2 \times 10^{-2}$ et $4,8 \times 10^{-2}$ ce qui conduit à un rapport $nP/nN = 0,93$ légèrement inférieur à celui relevé pour le POPZ IIAS seul (1,12).

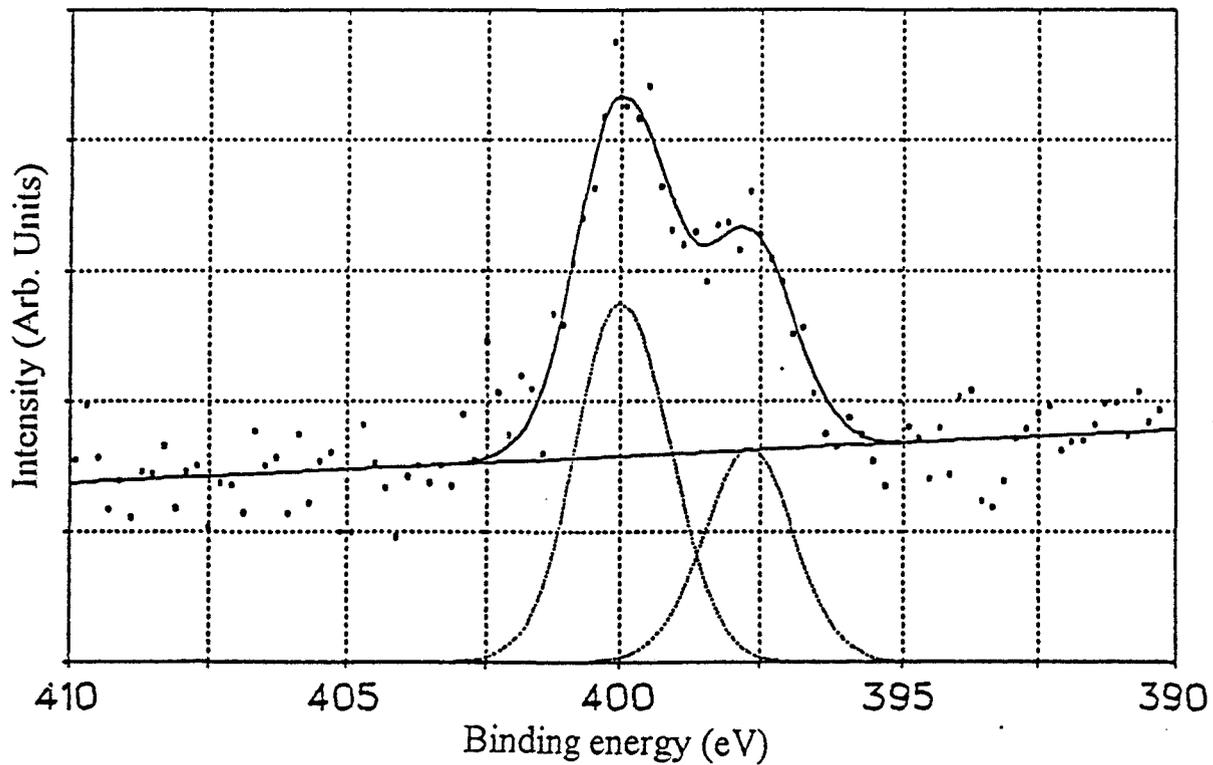
- Le système EVOH-POPZ II se comporte différemment, puisque dans ce cas les rapports nN/nC et nP/nC sont nettement inférieurs $2,4 \times 10^{-2}$ et 1×10^{-2} respectivement ce qui correspond à un rapport $nP/nN=0,4$.

- Ce comportement différent se traduit aussi par une modification importante du photopic N_{1s} figure 3.8. En effet, la composante à 398 eV qui représente 82% du signal N_{1s} dans le POPZ II en couche infime épaisse, décroît sensiblement jusque 70% pour le système EVOH-POPZ IIAS, et de manière drastique jusque 28% pour le système EVOH-POPZ II. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation concomitante de la composante à 400eV. Ces variations ne sont pas observées pour les systèmes PVA-POPZ II et PVA-POPZ IIAS. Pour ces derniers, en effet, les rapports nP/nN et les intensités relatives des composantes N_{1s} à 398 et 400 eV sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus à partir d'un film de POPZ II.

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'intervention d'un phénomène de protonation de l'atome d'azote de la chaîne phosphazène par les fonctions hydroxyles du support ⁽¹⁶⁾, cette protonation étant donc plus importante dans le cas de l'EVOH que dans celui du PVA. On peut relier cette différence de comportement au nombre de fonctions hydroxyles, lesquelles sont à l'origine de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (schéma (4))^(17,18). Dans le cas du copolymère EVOH, la probabilité pour les groupements alcool vinylique d'être à proximité les uns des autres (comme dans le PVA) est d'autant plus faible que leur densité est faible. Les liaisons intramoléculaires dans l'EVOH sont donc beaucoup moins importantes que dans le PVA, et par contre-coup les fonctions hydroxyles sont donc plus disponibles pour des liaisons intermoléculaires avec la chaîne phosphazène. Cette protonation semble être à l'origine de la diminution du rapport stoechiométrique nP/nN dans le système EVOH-POPZ II, laquelle ne peut s'expliquer que par une dégradation avec coupure de la chaîne polyphosphazène.

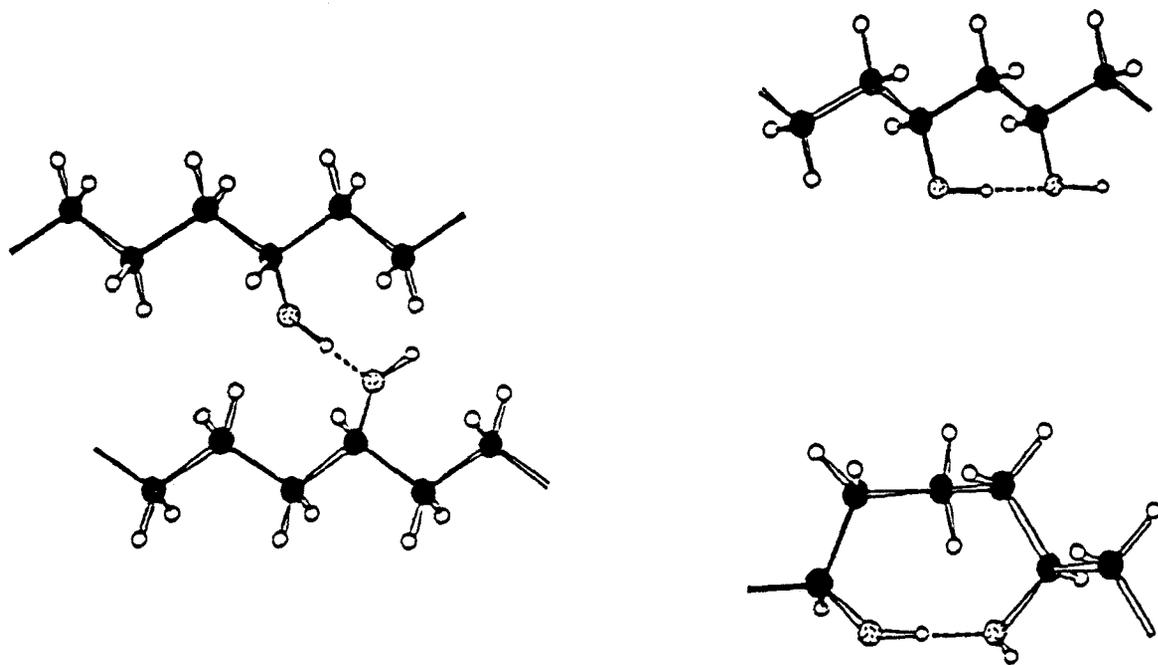


(a)

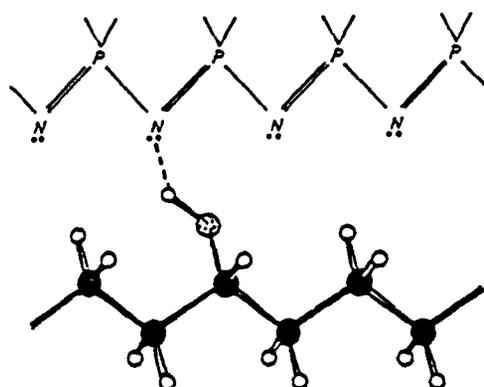


(b)

Figure 3.8 Photopics N_{1s} des systèmes PVA-POPZ II (a) et EVOH-POPZ II (b)



Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans le copolymère EVOH



Liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'EVOH et le POPZ

Schéma (4)

Nous n'avons pas à ce jour d'explication satisfaisante pour ce phénomène, mais il est à rapprocher de la même dégradation qui survient dans le cas de polyalkylphosphazènes N-protonés ou N-silylés ⁽¹⁹⁾, ou de certains polyalkoxyphosphazènes dans leurs réactions avec le tribromure de bore BBr_3 ^(20,21). Dans le premier cas, Neilson et Coll. signalent dans certains cas (réaction avec Me_3SiBr) une dégradation complète de la chaîne polymère et dans le second, on note une importante diminution de la masse moléculaire ($2500 \cdot 10^3$ à $120 \cdot 10^3$) ⁽²⁰⁾.

- La quantité de POPZ II déposée en surface des films de PVA et d'EVOH est très faible, puisque dans les deux cas, l'énergie de liaison relevée pour le photopic O_{1s} est la même que celle de l'oxygène des supports, et de plus les transitions $\Pi-\Pi^*$ relatives au pic C_{1s} ne sont pas visibles. Cela est en accord avec la valeur faible du rapport nN/nC .

- Dans le cas des systèmes faisant intervenir le phosphazène porteur de fonctions anhydride, le phénomène de protonation de l'azote est peu important (le photopic N_{1s} protoné représente 14 et 30 % de l'intensité totale du pic N_{1s} pour le PVA et l'EVOH respectivement (tableau 3.4) contre 15% dans le POPZ IIAS (tableau 3.3).

Le rapport nN/nC qui est de $2,5 \cdot 10^{-2}$ pour le système PVA-POPZ II avec une concentration utilisée en POPZ II de 0,5g/l passe à $5,7 \cdot 10^{-2}$ dans le cas du système PVA-POPZ IIAS avec une concentration en POPZ IIAS de seulement 0,1g/l. Ce résultat, qui montre clairement que le taux de greffage dépend de la quantité de groupements anhydride succinique mise en jeu, nous a incité à étudier également par analyse XPS l'influence de la concentration en POPZ IIAS.

3.2.2.1.4 Analyse par XPS de l'influence de la concentration en phosphazène fonctionnalisé anhydride succinique

Cette influence a été mise en évidence par une série d'expériences menées selon les protocoles expérimentaux précédents à partir de solutions de POPZ IIAS dans le xylène, les concentrations variant de 0,1g/l à 10g/l. Dans chaque cas, l'analyse XPS des films greffés a été réalisée.

Quel que soit le substrat analysé, PVA ou EVOH, les énergies de liaison O_{1s} , N_{1s} et P_{2p} caractéristiques du POPZ sont obtenues pour les solutions les plus diluées soit 0,1g/l pour le PVA et 0,5g/l pour l'EVOH. Dans le tableau 3.6, nous avons reporté les différents rapports

atomiques calculés pour chaque support et chaque concentration. Les valeurs obtenues démontrent que le greffage du POPZ IIAS est plus facile sur le PVA que sur l'EVOH. Les rapports nN/nC et nP/nC caractéristiques du POPZ sont en effet atteints pour une concentration de 1g/l dans le cas du PVA contre 3g/l dans celui de l'EVOH.

Concentration de POPZ IIAS (g/l)	nO/nC		nN/nC x 10 ²		nP/nC x 10 ²		nP/nN	
	EVOH	PVA	EVOH	PVA	EVOH	PVA	EVOH	PVA
0	0,22	0,49						
0,1	-	0,31	-	5,7	-	5,9	-	1,03
0,5	0,19	-	5,2	-	4,8	-	0,93	-
1	0,16	0,20	5,8	6,7	5,5	7,1	0,95	1,06
3	0,16	0,18	6,7	6,7	6,5	7,5	0,98	1,11
10	0,16	0,18	6,8	7,1	7,0	8,3	1,03	1,16
POPZ IIAS	0,16		6,5		7,3		1,12	

Tableau 3.6

La mesure de l'épaisseur de POPZ IIAS déposée à la surface des films permet de confirmer ce résultat, même si pour cela nous sommes amenés à supposer un recouvrement du substrat par un film homogène de polyphosphazène et à négliger sa possible diffusion à travers la matrice d'EVOH ou de PVA. Pour des concentrations de POPZ IIAS inférieures à celles citées précédemment (1g/l pour le PVA et 3g/l pour l'EVOH), les rapports nN/nC et nP/nC sont plus faibles que ceux obtenus pour une couche infiniment épaisse (pour l'analyse XPS) de POPZ IIAS. Cela signifie que pour ces concentrations, la couche de POPZ IIAS a une épaisseur finie inférieure à la profondeur analysée, et que le photopic C_{1s} comporte une contribution issue du substrat. L'écart par rapport à la stoechiométrie du POPZ induit par cette contribution permet alors d'estimer l'épaisseur moyenne du film déposé. Celle-ci peut être calculée à partir de la relation (1)

$$\frac{I(P)}{I(C)} = \frac{I(P)_{POPZ}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda_P^{POPZ}}} \right)}{I(C)_{POPZ}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{d}{\lambda_C^{POPZ}}} \right) + I(C)_{EVOH(PVA)}^{\infty} e^{-\frac{d}{\lambda_C^{POPZ}}}} \quad (1)$$

dans laquelle

- le numérateur représente l'intensité du photopic P_{2p} obtenu à partir d'un film de POPZ d'épaisseur d
- le dénominateur, l'intensité du photopic C_{1s} , issu à la fois du film de POPZ et du substrat
- I^{∞} les intensités obtenues à partir de films épais de POPZ, d'EVOH et de PVA
- λ_p, λ_c les longueurs d'onde d'atténuation des photoélectrons P_{2p} et C_{1s} , dans les polymères⁽²²⁾.

Nous avons rassemblé dans le tableau 3.7, les valeurs calculées pour chaque concentration et pour les deux substrats EVOH et PVA. On remarque que l'épaisseur qui est de 60 Å dans le cas du PVA et une concentration de POPZ de 0,1g/l, n'est que de 39 Å dans celui de l'EVOH pour une concentration de 0,5g/l. De même l'épaisseur maximale mesurable en XPS atteinte dès la concentration de 1g/l pour le PVA, ne l'est pas encore à une concentration de 10g/l dans celui de l'EVOH. Ce taux de greffage plus élevé pour le PVA s'explique par sa plus grande densité superficielle en fonctions hydroxyles par rapport au copolymère EVOH.

concentration de POPZ IAS g/l	Epaisseur (Å)	
	EVOH	PVA
0,1	-	60
0,5	39	-
1	52	130
3	85	130
10	120	130

Tableau 3.7

3.2.2.2 Spectrométrie infrarouge (ATR)

Le suivi par infrarouge nécessitant des dépôts plus importants que pour l'analyse XPS, nous avons traité une série de films de PVA par des solutions de concentration en POPZ IIAS variant cette fois de 3 à 40g/l.

L'évolution des spectres est représentée dans la figure 3.9. Elle est caractérisée par l'apparition des bandes d'absorption à $\nu = 1592, 1507, 1198$ et 941 cm^{-1} respectivement attribuables aux vibrations d'élongation C-C(aromatiques) (1592 et 1507 cm^{-1}), P=N et P-O-(C) dans le POPZ ^(11,23). Leurs intensités augmentent avec la concentration en POPZ. Parallèlement, on note la progressive disparition de la large bande à $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$ représentative des groupements hydroxyles dans le PVA.

Il est possible de suivre l'évolution de la réaction de greffage en mesurant le rapport entre les intensités des bandes à $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 836 \text{ cm}^{-1}$, cette dernière étant caractéristique à la fois de la vibration $\delta(\text{C-H})$ aromatique dans le POPZ et $\nu(\text{C-C})$ dans le PVA. La variation de ce rapport en fonction de la concentration en POPZ est représentée figure 3.10. La croissance continue de ce rapport peut s'expliquer par l'intervention, en plus du greffage covalent du POPZ IIAS, de sa réticulation superficielle. Il a été vérifié que celle-ci intervient avec le temps à température ambiante à partir d'une solution de POPZ IIAS.

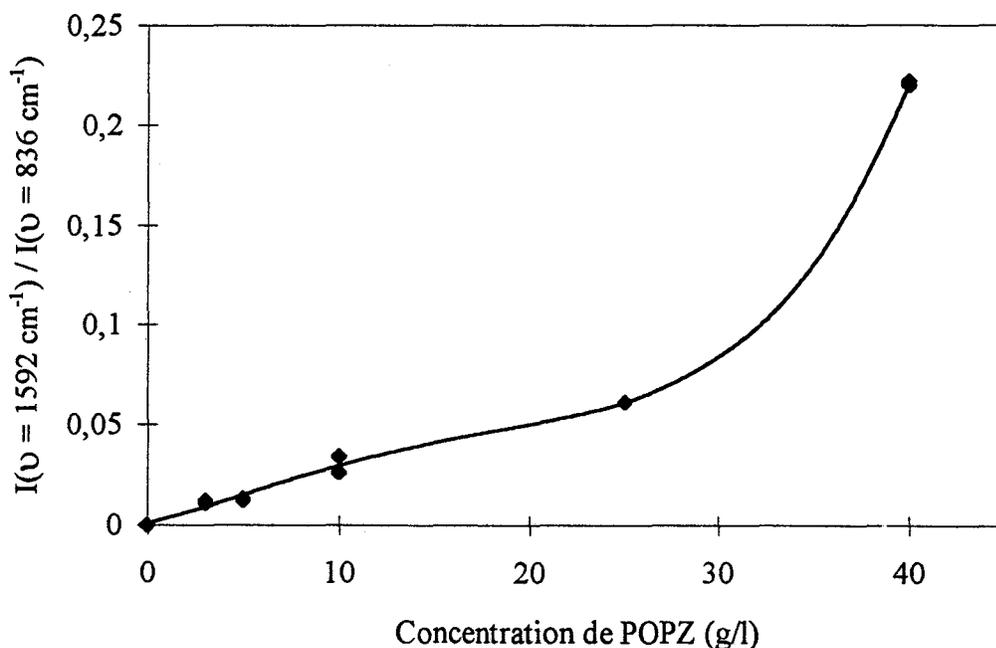


Figure 3.10 Variations du rapport d'intensité des bandes infrarouges à $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 837 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la concentration de POPZ

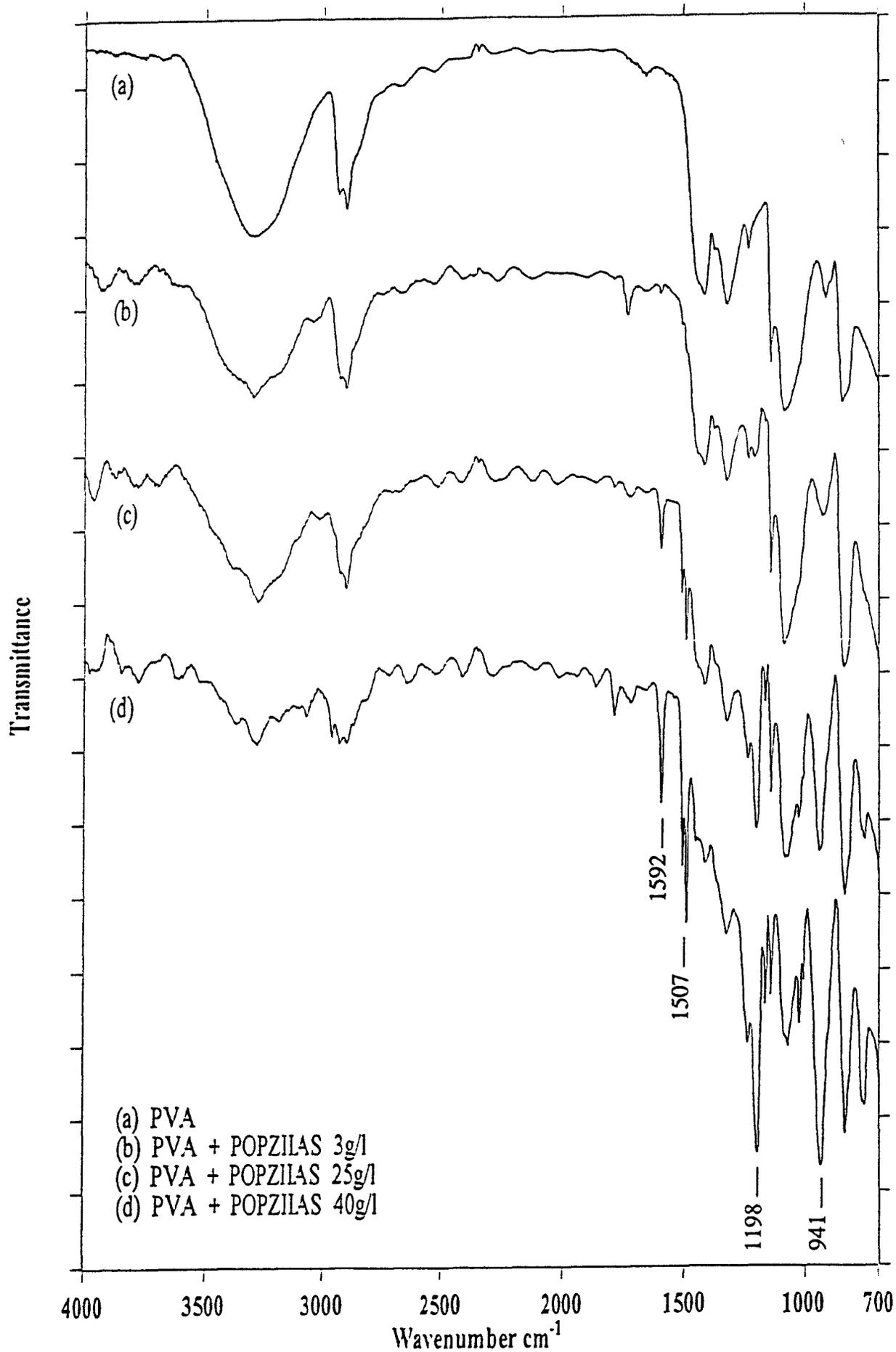


Figure 3.9 Spectres IR (ATR). Evolution en fonction de la concentration de POPZILAS

3.2.2.3 Mesures des angles de contact

La surface du poly(vinyl alcool) étant hydrophile et celle du poly(phosphazène) hydrophobe (de par la nature des substituants), le recouvrement des films de PVA peut être mis en évidence par la modification des angles de contact vis-à-vis de l'eau.

Une série de films a donc été traitée par des solutions de POPZ IAS de concentrations variables (0,1 à 40g/l) puis analysés. Pour chaque concentration, huit mesures par face ont été réalisées.

La variation des angles mesurés en fonction de la concentration en POPZ est représentée sur la figure 3.11. On constate une augmentation rapide et importante de $\theta = 35^\circ$ angle caractéristique d'un film de PVA non traité à $\theta = 70^\circ$ et $\theta = 86^\circ$ pour des concentrations en POPZ respectivement égales à 0,3 et 40g/l. Les mesures faites pour une concentration donnée sont identiques à $\pm 4^\circ$ près. Ceci plaide pour un recouvrement uniforme des films de PVA par le POPZ, ce qui corrobore le fait que la couche déposée de POPZ à la surface du film de PVA est d'environ 100 Å pour une concentration de POPZ égale à 1g/l.

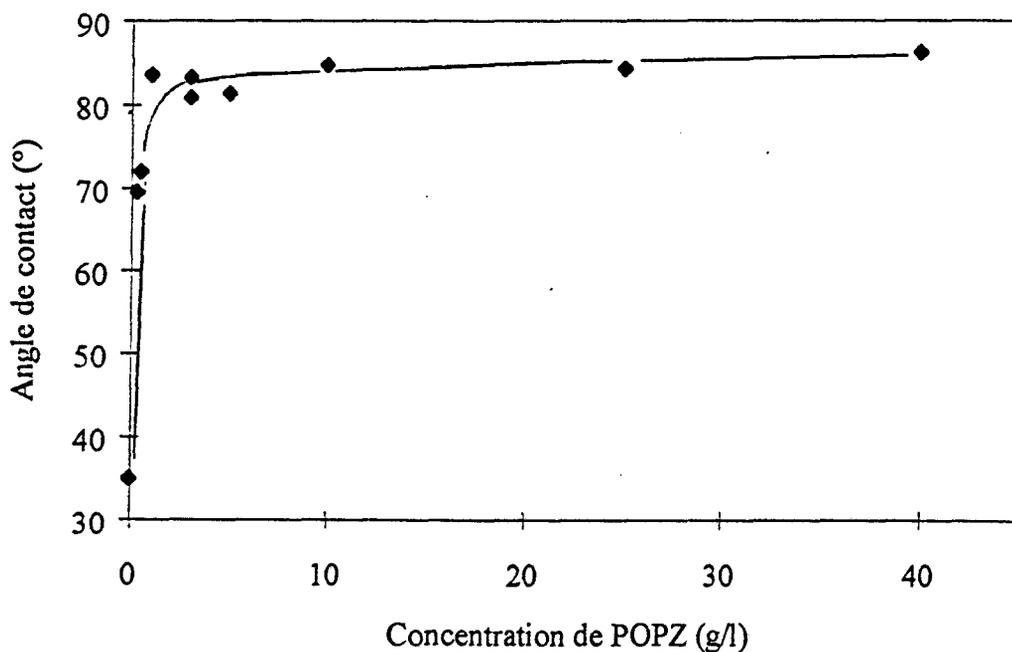


Figure 3.11 Variations des mesures des angles de contact en fonction de la concentration de POPZ

3.3 CONCLUSION

Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'un poly(organophosphazène) fonctionnalisé par de l'anhydride maléique peut être greffé de manière simple sur des films de poly(vinyl alcool) et de copolymère (éthylène-vinyl alcool).

L'influence de la concentration en phosphazène des solutions d'imprégnation sur le taux de greffage a été étudiée par analyse XPS, spectrométrie IR (ATR) et mesures d'angle de contact.

Il a été montré que pour une même concentration, l'épaisseur déposée est plus importante dans le cas du PVA, vraisemblablement en raison de sa plus grande densité de fonctions hydroxyles. C'est ainsi que l'épaisseur maximale que l'on peut mesurer en XPS est atteinte, dans le cas du PVA pour une concentration de 1g/l, et dans celui de l'EVOH pour une concentration supérieure à 10g/l.

Dans le cas du copolymère EVOH, et en absence d'entités anhydride succinique sur le POPZ, un important phénomène de protonation par liaisons hydrogène des atomes d'azote de la chaîne phosphazène, a été mis en évidence par analyse XPS. Cette protonation s'accompagne d'une dégradation du POPZ. Ce phénomène, qui est beaucoup moins important pour le substrat PVA, peut expliquer dans les deux cas (PVA et EVOH) la persistance de phosphazène à la surface des films après lavage.

3.4 BIBLIOGRAPHIE

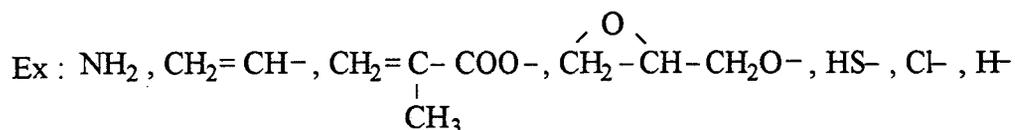
- (1) V. Doyer, Thèse Lille (1995)
- (2) G. De Vito, N. Lanzetta, G. Maglio, M. Malinconico, P. Musto, R. Palumbo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 1335 (1984)
- (3) S. Cimmino, L. D'orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli, R. Palumbo, G. Ragosta, *Polym. Engin. Sci.*, 24, 48 (1984)
- (4) M. Gleria, F. Minto, M. Scoponi, F. Pradella, V. Carassiti, *Chem. Mater.*, vol. 4, 5, 1027 (1992)
- (5) E. Borsig, M. Klimova, L. Hrekova, F. Szôcs, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A30, 105 (1993)
- (6) C. J. Wu, C. Y. Chen, E. M. Woo, J. F. Kuo, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 31, 3405 (1993)
- (7) Y. Chang, C. L. Mc Cormick, *Macromolecules*, 26, 4814 (1993)
- (8) *Handbook of chemistry and physics*, R. C. Weast, S. M. Selby Eds, CRC Press, Cleveland (1974)
- (9) N. Shechter, H. C. Barker, *J. Org. Chem.*, 21, 1473 (1956)
- (10) M. Gleria, F. Minto, G. Fontana, R. Bertani, G. Facchin, *Macromolecules*, 28, 4399 (1995)
- (11) R. M. Silverstein, C. G. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley : New York, 104 (1974)
- (12) G. P. Lopez, D. G. Castner, B. D. Ratner, *Surf. Interface analysis*, 17, 267 (1991)
- (13) P. Boulanger, C. Magermans, J. J. Verbist, J. Delhalle, D. S. Urch, *Macromolecules*, 24, 2757 (1991)
- (14) S. Akhter, K. Allan, D. Buchanan, J. A. Cook, A. Campion, J. M. White, *Appl. Surf. Sci.*, 35, 241 (1988-1989)
- (15) F. M. Petrat, D. Wolany, B. C. Schwede, L. Wiedmann, A. Benninghouen, *Surface and Interface Analysis*, 21, 402 (1994)
- (16) R. G. Dillingham, F. J. Boerio, *J. Adhesion*, 24, 315 (1987)
- (17) M. M. Coleman, X. Yang, H. Zhang, P. C. Painter, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B32(3), 295 (1993)
- (18) S. Hu, F. Horii, H. Odani, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 69, 2 (1991)

- (19) R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.*, 88, 541 (1988)
- (20) A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini, M. Gleria, F. Minto, *Macromolecules*, 25, 10, 2569 (1992)
- (21) C. Delprato, R. De Jaeger, D. Houalla, Ph. Potin, *Macromolecules*, 28, 7, 2500 (1995)
- (22) S. Tamnna, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Analysis*, 21, 165 (1994)
- (23) L. C. Thomas, *Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds*, Heyden : London (1974)

CHAPITRE 4

GREFFAGE D'UN POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) VIA LE TRIETHOXYSILANE COMME AGENT DE COUPLAGE

Lorsque deux matériaux sont incompatibles, il est souvent possible de les rendre compatibles en introduisant un troisième composé susceptible de réagir avec les deux autres. Ce rôle peut être joué par les organosilanes de formule générale $Y-(CH_2)_n-SiX_3$ avec $n \neq 0-3$ dans laquelle Y représente en général un groupement fonctionnel,



et X un groupement organique directement lié au silicium. Ex : $-OCH_3, -OC_2H_5^{(1)}$.

Ces silanes jouent le rôle d'agents de couplage, généralement en agissant à l'interface entre un substrat inorganique (verre, métal...) et un substrat organique (polymère, adhésif, résine...). Ils permettent ainsi d'améliorer leur adhésion et leurs propriétés mécaniques.

Le couplage avec le substrat inorganique repose sur la formation de liaisons hydrogène et/ou covalentes se formant entre les fonctions hydroxyles issues de l'hydrolyse du silane, et celles du substrat selon le schéma (1)^(2,3).

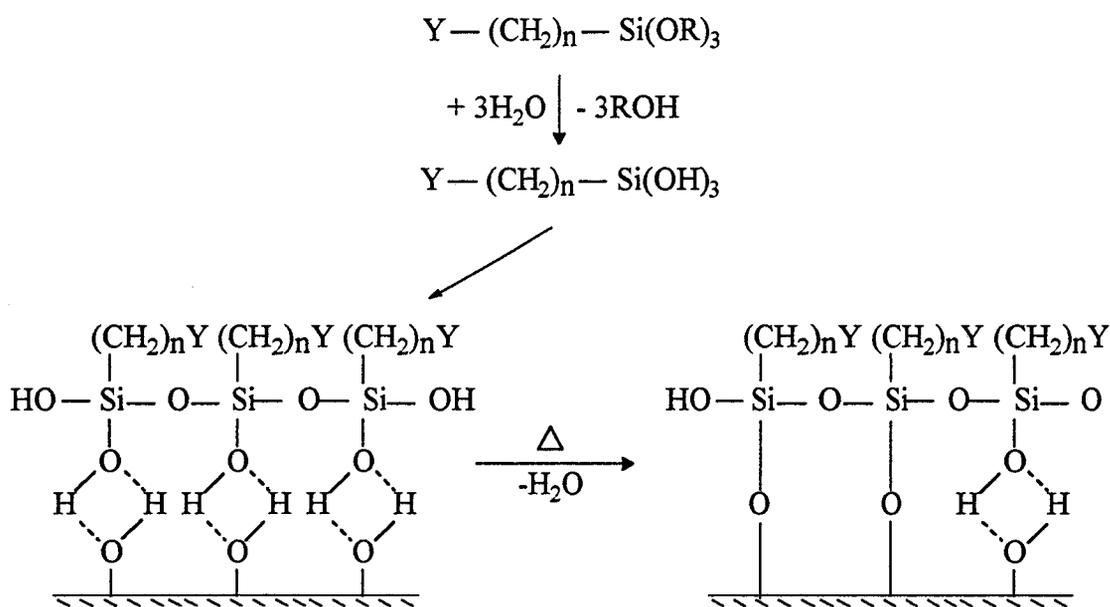
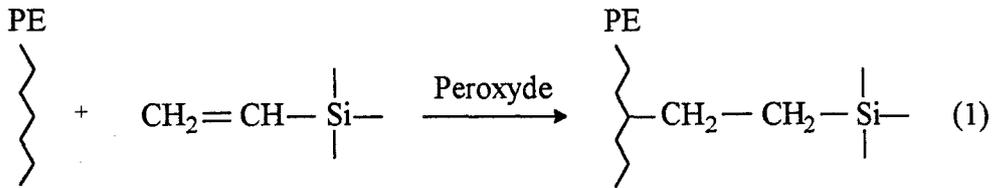


Schéma (1)

Cette réaction d'hydrolyse se déroule généralement en présence d'un catalyseur (acide ou base). Sa vitesse dépend de nombreux facteurs, en particulier la concentration en silane, le pH, le type de catalyseur et la nature du groupement R⁽⁴⁾.

La liaison avec le substrat organique se fait par l'intermédiaire du groupement fonctionnel Y qui doit être réactif vis-à-vis de ce dernier. Le greffage de vinyltriméthoxysilane sur le polyéthylène selon (1) constitue un exemple⁽⁵⁾.



Le schéma (2) illustre leur mode d'action dans le cas d'une association résine organique/verre ou oxyde métallique.

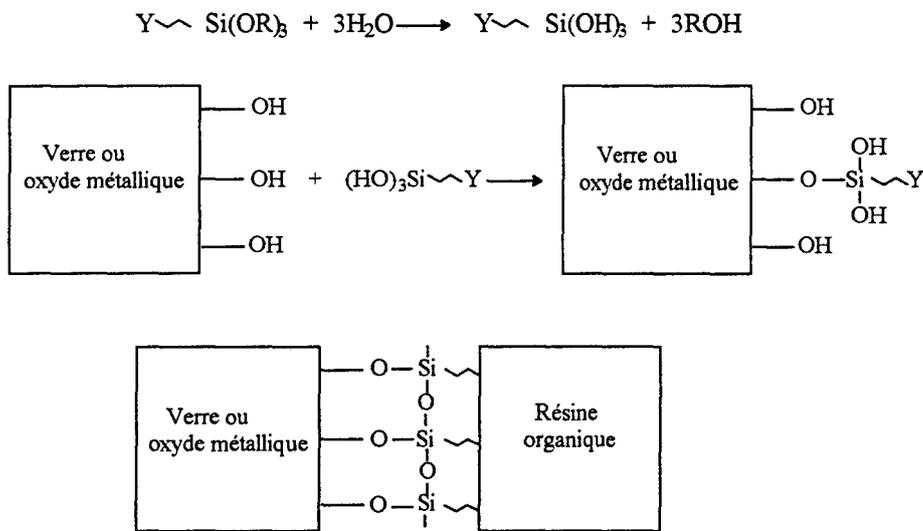
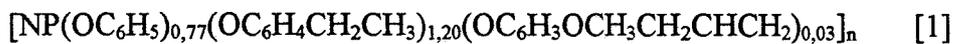


Schéma (2)

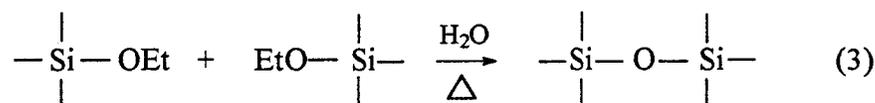
Il était intéressant de tester l'efficacité de ces silanes pour la réalisation d'un complexe polyphosphazène-poly(vinyl alcool). Pour cela nous avons choisi d'utiliser le POPZ I porteur de fonctions allyliques ([1] dans le chapitre 2) et le triéthoxysilane $\text{HSi}(\text{OEt})_3$. La réaction d'hydrosilylation faisant intervenir les liaisons Si-H du silane et les fonctions allyliques⁽⁶⁾ du POPZ I, suivie de l'hydrolyse du POPZ silylé (POPZ ISi) ainsi obtenu devait permettre un greffage covalent du POPZ I sur le poly(vinyl alcool).



Trois protocoles opératoires étaient envisageables pour réaliser ce complexe POPZ I-PVA.

4.1.1.2 Caractérisation du polyphosphazène fonctionnalisé silane (POPZ ISi)

La mise en évidence de la fonctionnalisation du polymère est difficile. En effet, lorsque l'on essaye de le solubiliser, il est difficile d'éviter la formation de gel résultant de la formation de pontages Si-O-Si en présence de la moindre trace d'humidité selon (3):



Les premières tentatives de caractérisation qui ont concerné d'une part, des mesures d'angles de contact vis-à-vis de l'eau sur des films déposés sur plaques de verre (tableau 4.1) et d'autre part, la spectroscopie infrarouge se sont révélées infructueuses. La quantité de silane dans le POPZ ISi est, en effet, en trop faible quantité pour être détectée par ces méthodes d'analyse.

Seule la RMN du proton nous a permis de mettre en évidence la fonctionnalisation.

Films de polymères	Angle de contact (°)
POPZ I	109
POPZ ISi (solvant évaporé à l'air)	96
POPZ ISi (solvant évaporé en étuve)	107

Tableau 4.1

4.1.1.2.1 RMN ¹H

Nous avons représenté figure 4.1 les spectres du POPZ I de départ et du POPZ ISi obtenus après quatre heures de réaction.

On observe sur le spectre RMN ¹H la diminution des signaux correspondants aux motifs allyliques (-CH₂¹-CH²=CH₂³ δH¹=3,1 ppm, δH²=5,7 ppm, δH³=4,9 ppm), le rapport H(aromatiques)/H(OCH₃) restant constant.

Figure 4.1 Spectres RMN ^1H des POPZ I (a) et POPZ ISi (b)

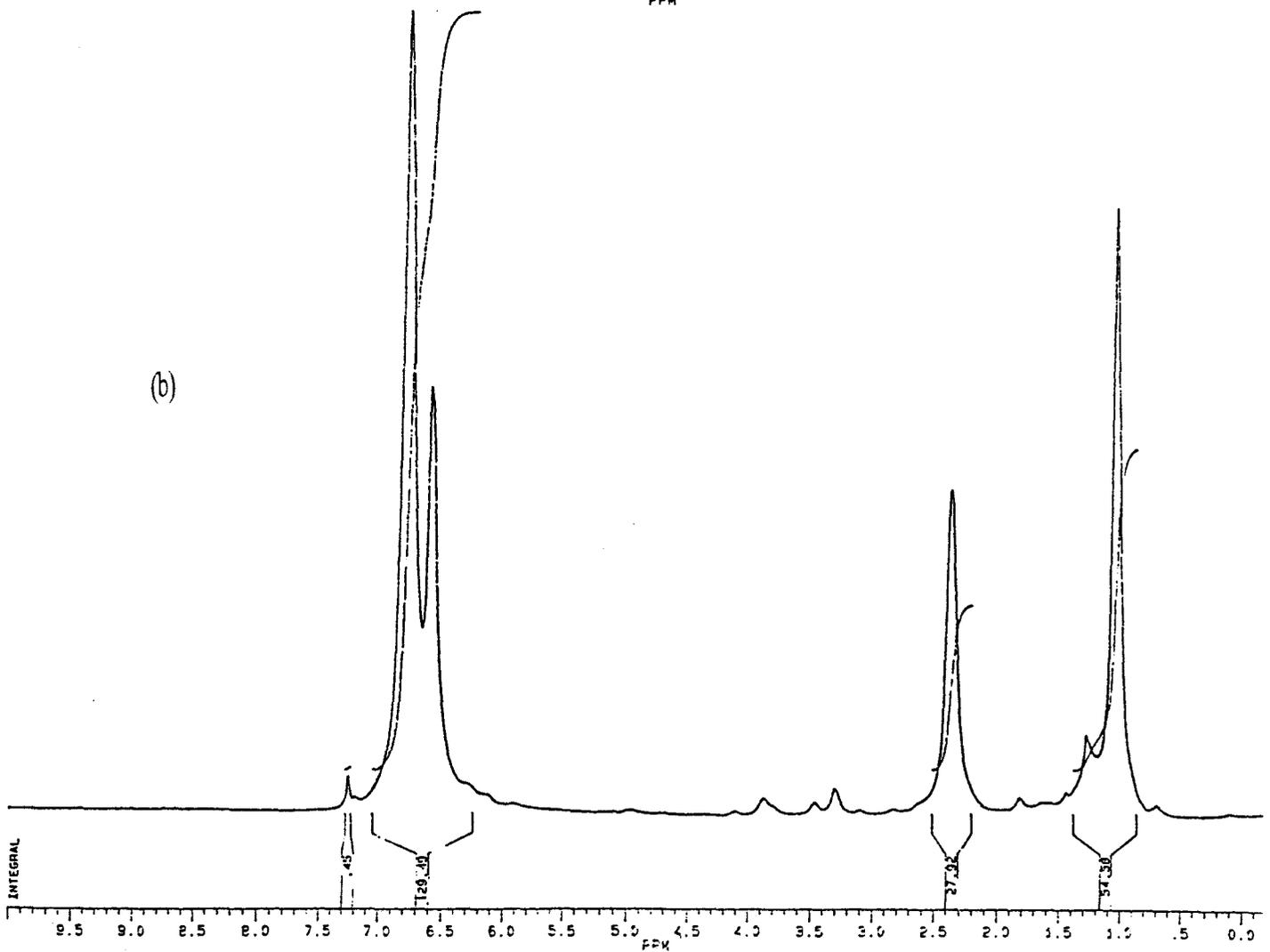
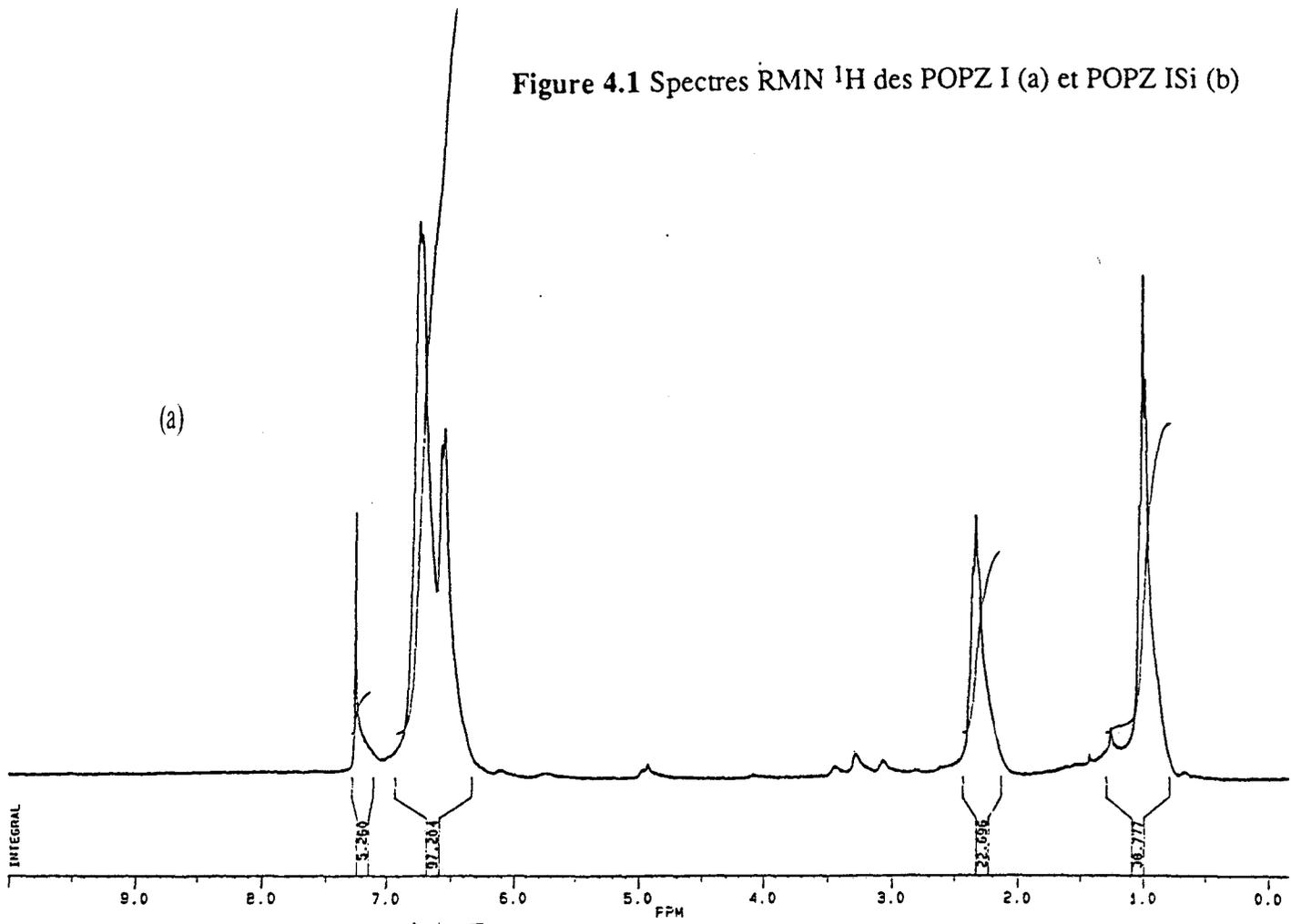
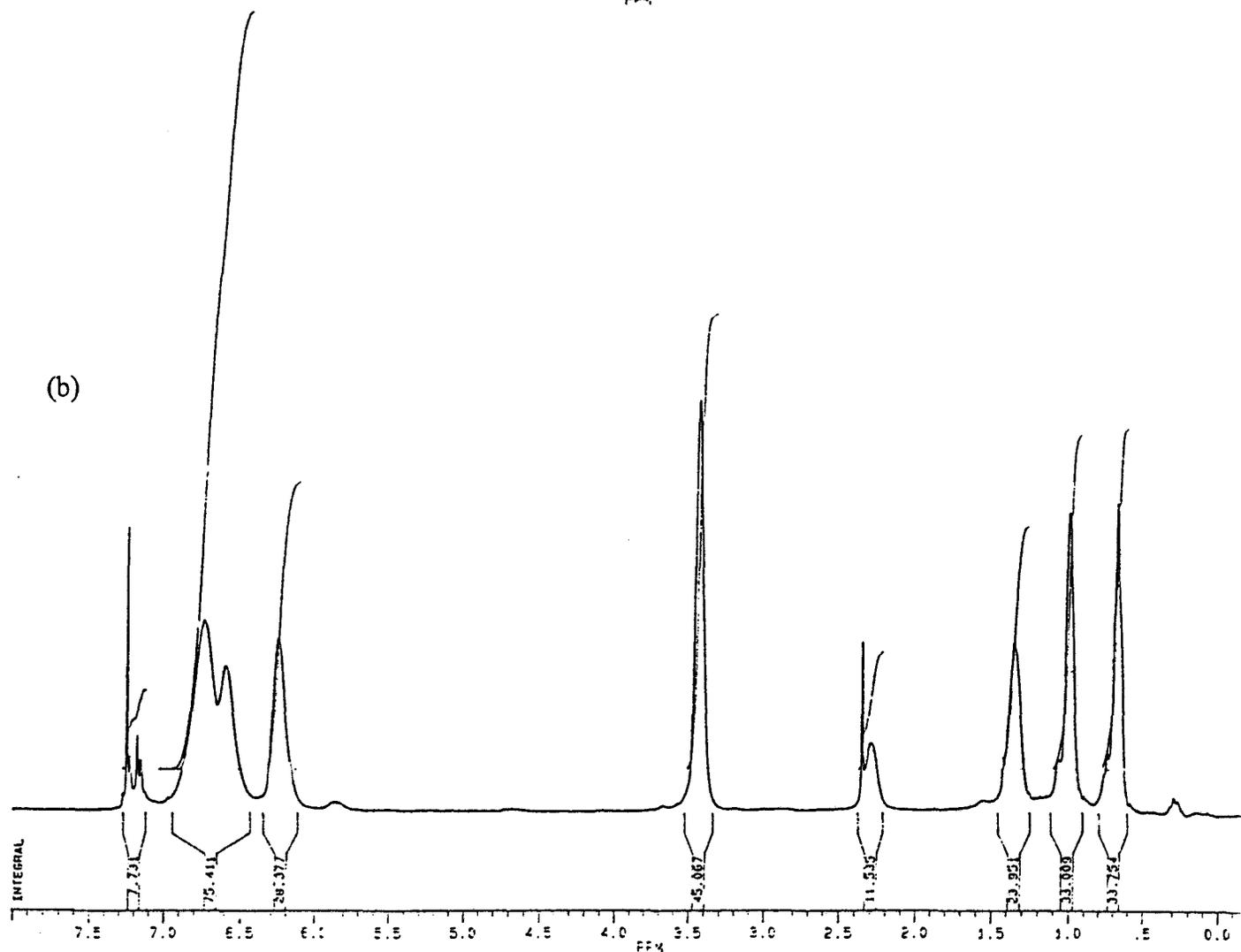
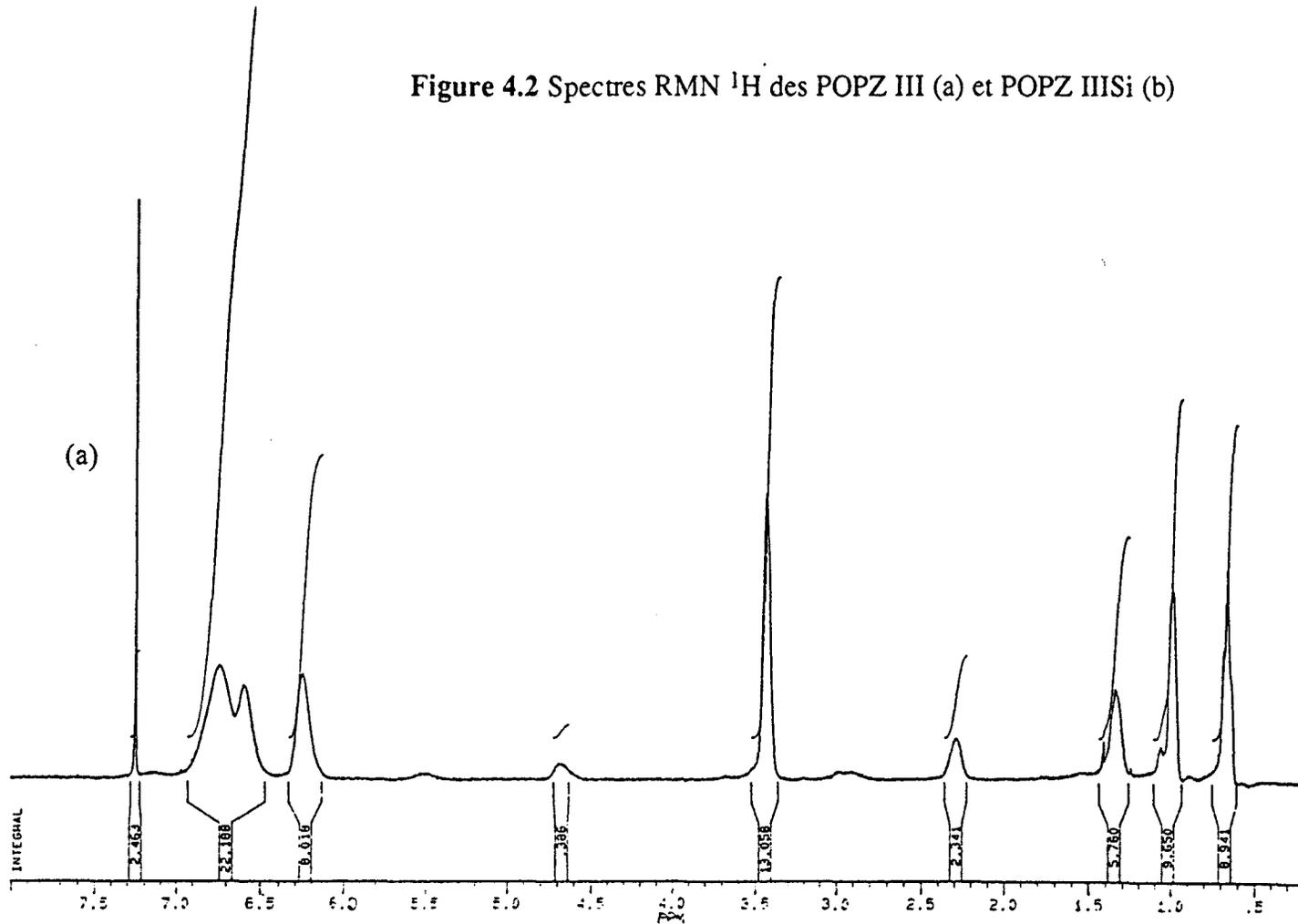


Figure 4.2 Spectres RMN ^1H des POPZ III (a) et POPZ III Si (b)



A ces réactions vient s'ajouter la réticulation du POPZ en surface du film de PVA qui s'effectue par condensation des groupements silanol portés par les chaînes phosphazènes. Une représentation simplifiée de l'interface POPZ-PVA est donnée par le schéma (3).

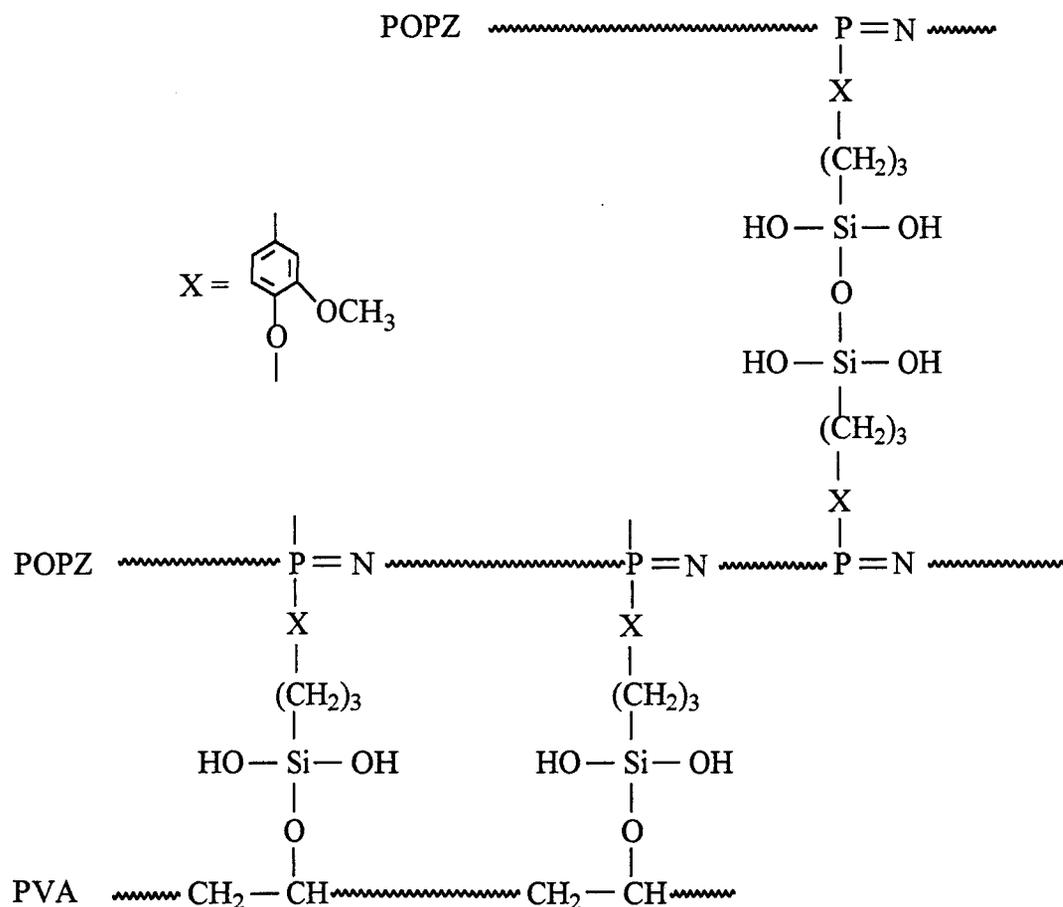


Schéma (3)

4.1.2.1 Mode opératoire

La manipulation a été effectuée avec une solution de POPZ fonctionnalisée, dans le toluène maintenu au reflux, dans laquelle les films de PVA (préalablement séchés à 110°C) ont été imprégnés. Les films sont ensuite mis en étuve à 60°C sous atmosphère humide, puis lavés dans le toluène pendant une quinzaine d'heures et enfin séchés à 110°C pendant deux heures.

4.1.2.2 Rôle joué par le silane

Deux tentatives de greffage ont été réalisées à partir d'une solution de POPZ à 100g/l. Les conditions opératoires étaient les mêmes dans les deux cas (même durée de fonctionnalisation, d'imprégnation et de traitement thermique) hormis la présence ou pas du triéthoxysilane.

Les spectres infrarouge (ATR) des films correspondants sont représentés et comparés à celui du PVA dans la figure 4.3. On remarque sur le spectre (c) l'apparition des bandes vers $\nu = 1592, 1505, 1180$ et 915 cm^{-1} , représentatives respectivement des vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-C}}$ aromatiques (1592 et 1505 cm^{-1}) $\nu_{\text{P=N}}$ et $\nu_{\text{P-O-(C)}}$ dans le POPZ. L'absence de ces dernières dans le spectre (b) met bien en évidence le rôle joué par HSi(OEt)_3 .

4.1.2.3 Influence du temps d'extraction

Après le traitement thermique sous atmosphère humide, les films sont lavés dans le toluène afin d'éliminer le POPZ n'ayant pas réagi. Afin de s'assurer de la réelle fixation superficielle du POPZ résiduel, une série supplémentaire de lavages par soxhlet a été effectuée dans le benzène. L'effet de ces derniers a été suivi par spectroscopie IR(ATR). Les spectres avant (a) et après (b) les lavages par soxhlet de la figure 4.4 ainsi que l'évaluation des rapports d'intensité des bandes $\nu=1593 \text{ cm}^{-1}/\nu=831\text{cm}^{-1}$ (0,29 pour (a) et 0,21 pour(b)) attestent de la résistance du greffage au lavage.

4.1.2.4 Influence de la température

Il était important de juger de l'effet de la température lors du traitement en étuve sous atmosphère humide des films après imprégnation. Deux expériences faisant intervenir des traitements à 20°C et 60°C ont donc été réalisées, les autres paramètres étant semblables dans les deux cas.

Même si quelle que soit la température, on observe sur les spectres IR (ATR) des films traités (figure 4.5) l'apparition des bandes caractéristiques du POPZ I, on peut tout de même remarquer que le greffage se fait moins facilement lorsque la température de la réaction de condensation est égale à 20°C (spectre (a)). En effet, certaines bandes d'absorption du PVA,

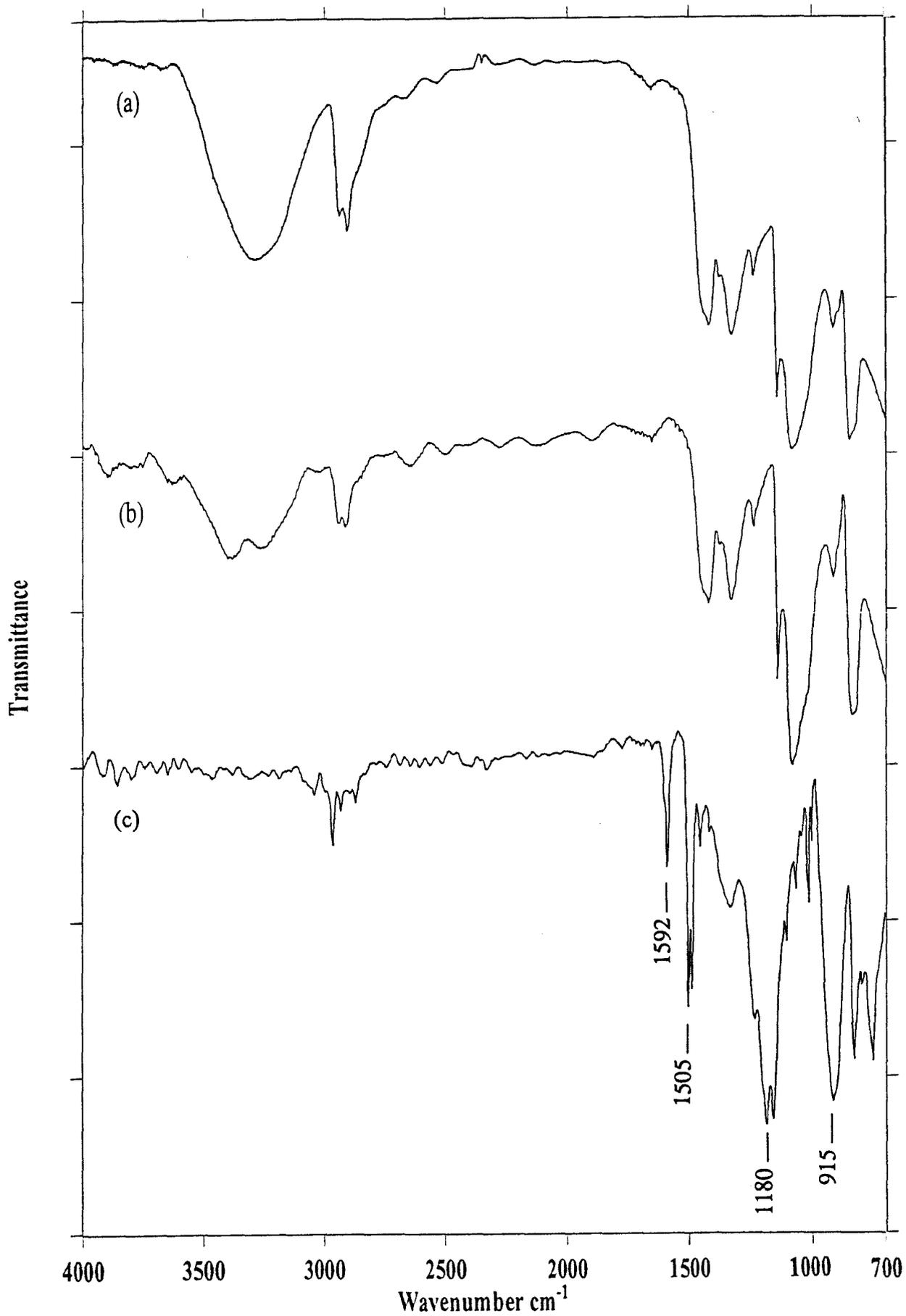


Figure 4.3 Spectres IR (ATR) des films de PVA (a), PVA + POPZ I (b) et PVA + POPZ ISi (c)

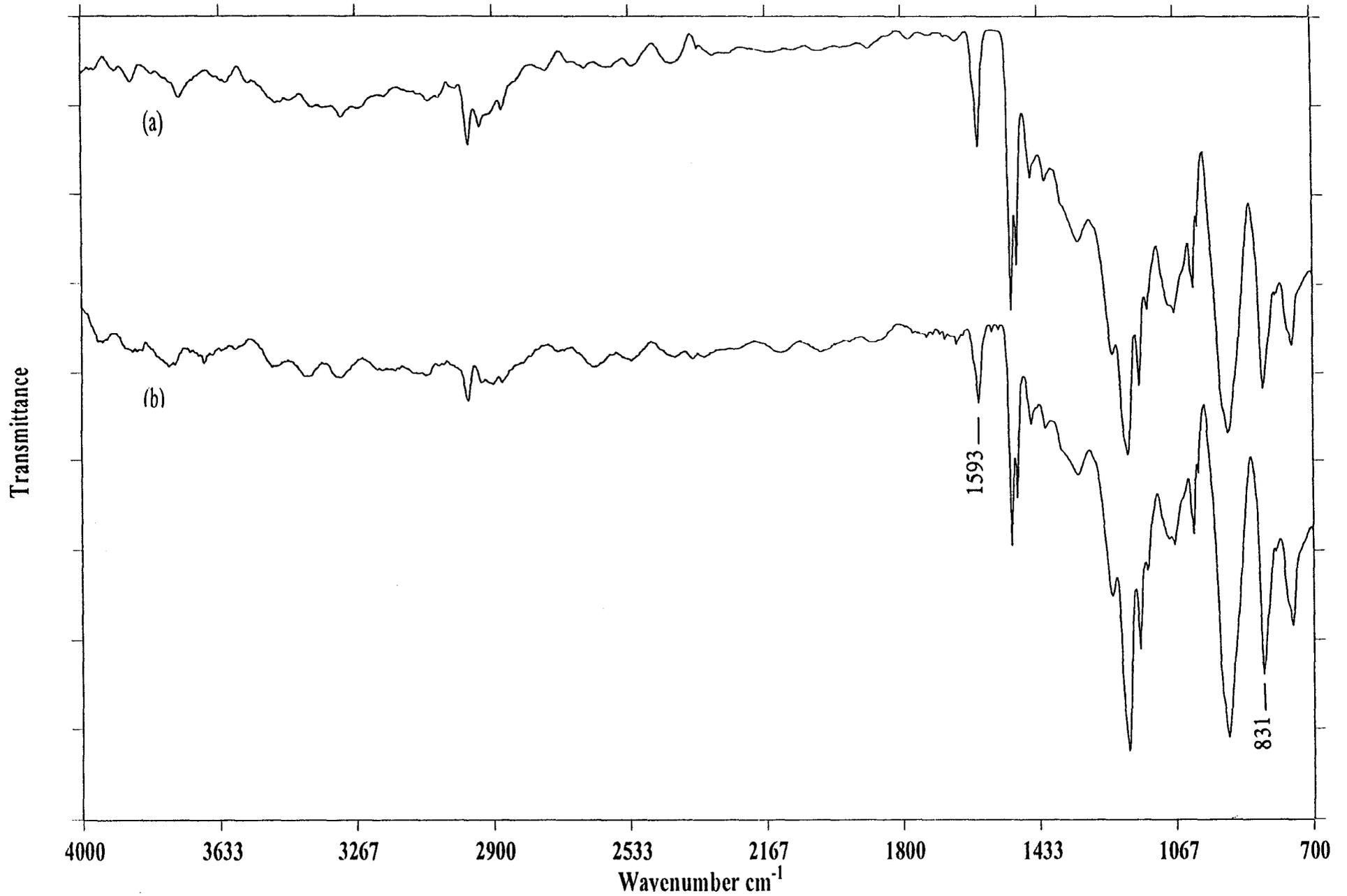


Figure 4.4 Spectres IR (ATR) avant (a) et après (b) les lavages au soxhlet

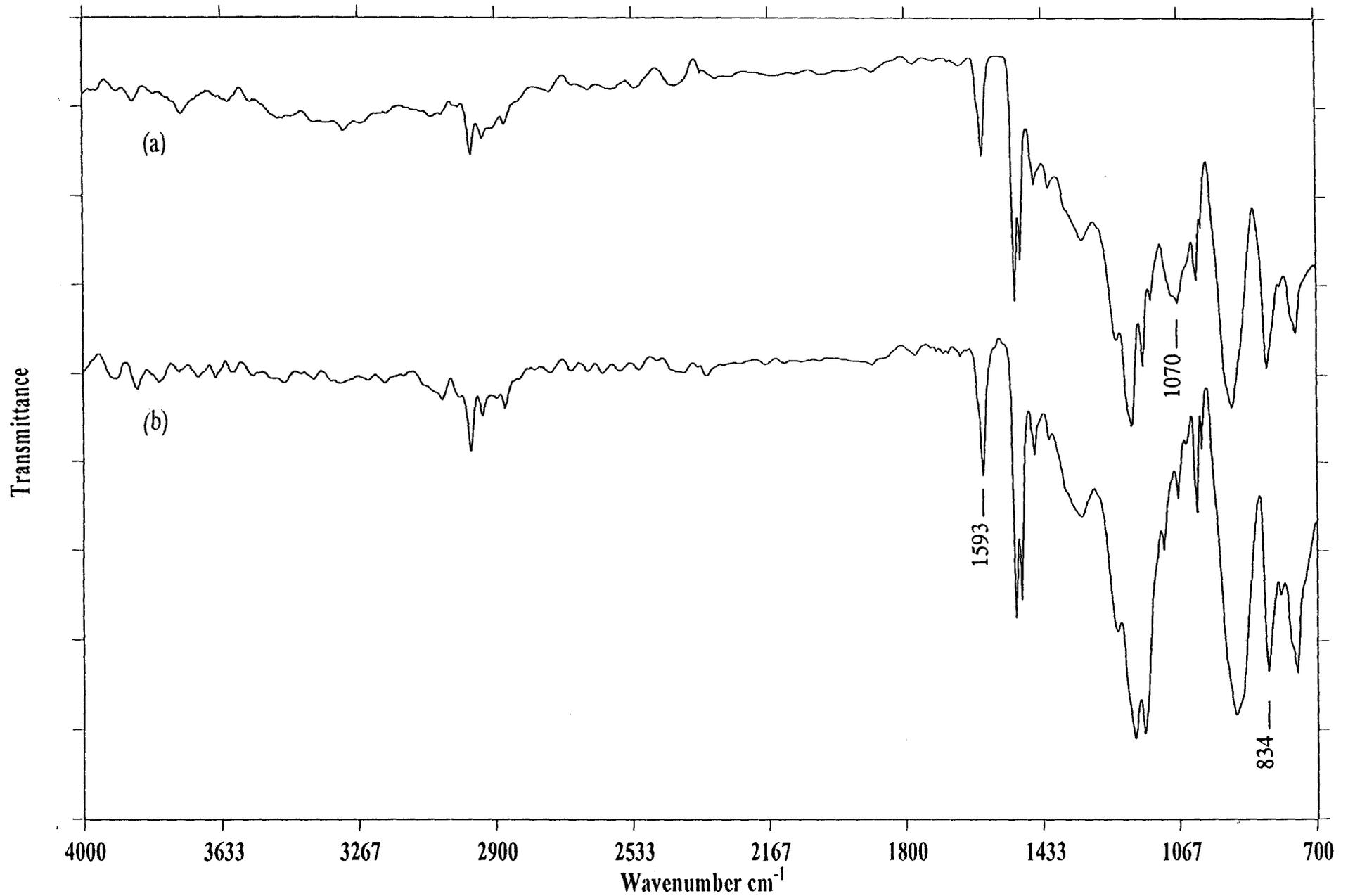


Figure 4.5 Spectres IR (ATR) des films de PVA traités à 20°C (a) et 60°C (b)

notamment celles des vibrations $\nu(\text{C-OH})$ et $\delta(\text{O-H})$ à $\nu = 1070 \text{ cm}^{-1}$, non visibles sur le spectre (b) sont observées sur le spectre (a). Les rapports d'intensités $I(\nu=1593 \text{ cm}^{-1})/I(\nu=834 \text{ cm}^{-1})$ ont été déterminés dans chaque cas. Les valeurs correspondantes (0,35 pour $T=20^\circ\text{C}$ et 0,5 pour $T=60^\circ\text{C}$) confirment cette remarque.

4.1.2.5 Influence du taux de fonctionnalisation du POPZ ISi

Pour en juger, une série de films ont été imprégnés d'une solution de POPZ (50g/l) après des durées variables de fonctionnalisation par $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (de une heure à quatre heures), la suite du traitement étant identique dans tous les cas. Ils ont ensuite été caractérisés par mesures d'angle de contact et par spectroscopie infrarouge (ATR).

4.1.2.5.1 Mesures des angles de contact

Les mesures effectuées sur les films traités sont rassemblées dans le tableau 4.2. Chacune d'entre elles est la moyenne d'au moins huit valeurs relevées à des endroits différents des films.

Polymères	Angle de contact ($^\circ$)
PVA	35
POPZ ISi - PVA fonctionnalisation 1H	103
POPZ ISi - PVA fonctionnalisation 2H	97
POPZ ISi - PVA fonctionnalisation 4H	93
POPZ I	109

Tableau 4.2

Ce tableau appelle deux remarques :

- le greffage du POPZ à la surface du PVA lui confère un caractère hydrophobe. On passe en effet d'une valeur $\theta = 35^\circ$ pour le film de poly(vinyl alcool) (surface très hydrophile) à des valeurs $\theta = 93^\circ\text{--}103^\circ$ pour les films traités, ces dernières étant très proches de celle trouvée pour le film de POPZ I ($\theta = 109^\circ$). De plus, ce caractère hydrophobe est obtenu dès le début de la fonctionnalisation

- on note également une faible diminution de l'angle de contact quand la durée de fonctionnalisation augmente (103°-93°).

4.1.2.5.2 Spectroscopie infrarouge ATR

A partir des spectres IR(ATR) des films précédents figure 4.6, dans lesquels on observe l'apparition des bandes caractéristiques du POPZ, les rapports d'intensités $I(\nu=1593 \text{ cm}^{-1}) / I(\nu=831 \text{ cm}^{-1})$ ont été évalués. Ils passent de 0,38 à 0,50 puis 0,75 pour respectivement une heure, deux heures et quatre heures de fonctionnalisation. La bande d'absorption à $\nu=1070 \text{ cm}^{-1}$ (caractéristique des vibrations $\nu(\text{C-OH})$ et $\delta(\text{O-H})$ du substrat) peu visible dans le spectre obtenu au bout d'une heure, disparaît totalement dans celui obtenu au bout de quatre heures. Cela prouve que l'épaisseur de la couche de POPZ déposée est déjà supérieure à la profondeur analysée en IR pour cette longueur d'onde, soit de l'ordre de $2 \mu\text{m}$. Ceci ne peut s'expliquer que par l'intervention de la réaction de réticulation du POPZ, d'autant plus importante que le nombre de liaisons Si-OEt, et en conséquence Si-OH, est grand. L'augmentation de ce dernier avec le temps de fonctionnalisation peut également expliquer la légère diminution observée précédemment lors des mesures de l'angle de contact.

4.1.2.6 Comparaison poly(vinyl alcool) (PVA) et polyéthylène (PE)

Pour vérifier le rôle joué par les groupements hydroxyles du PVA dans leurs réactions de condensation avec les fonctions silanol du POPZ fonctionnalisé, des essais ont été effectués sur des films de polyéthylène $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. On pouvait s'attendre, dans ce cas, à une absence de greffage.

Les essais ont été réalisés selon la méthode décrite dans le paragraphe 4.1.2.5 (imprégnation des films au bout de quatre heures de fonctionnalisation du POPZ). Après lavage et séchage, ils ont été analysés par spectroscopie IR (figure 4.7).

L'examen des spectres correspondants laisse apparaître la présence de POPZ mais en faible quantité par rapport aux expériences précédentes (cf figure 4.6). En effet, les absorbances caractéristiques du PE restent largement majoritaires. L'intervention des fonctions hydroxyles du PVA est donc bien mise en évidence.

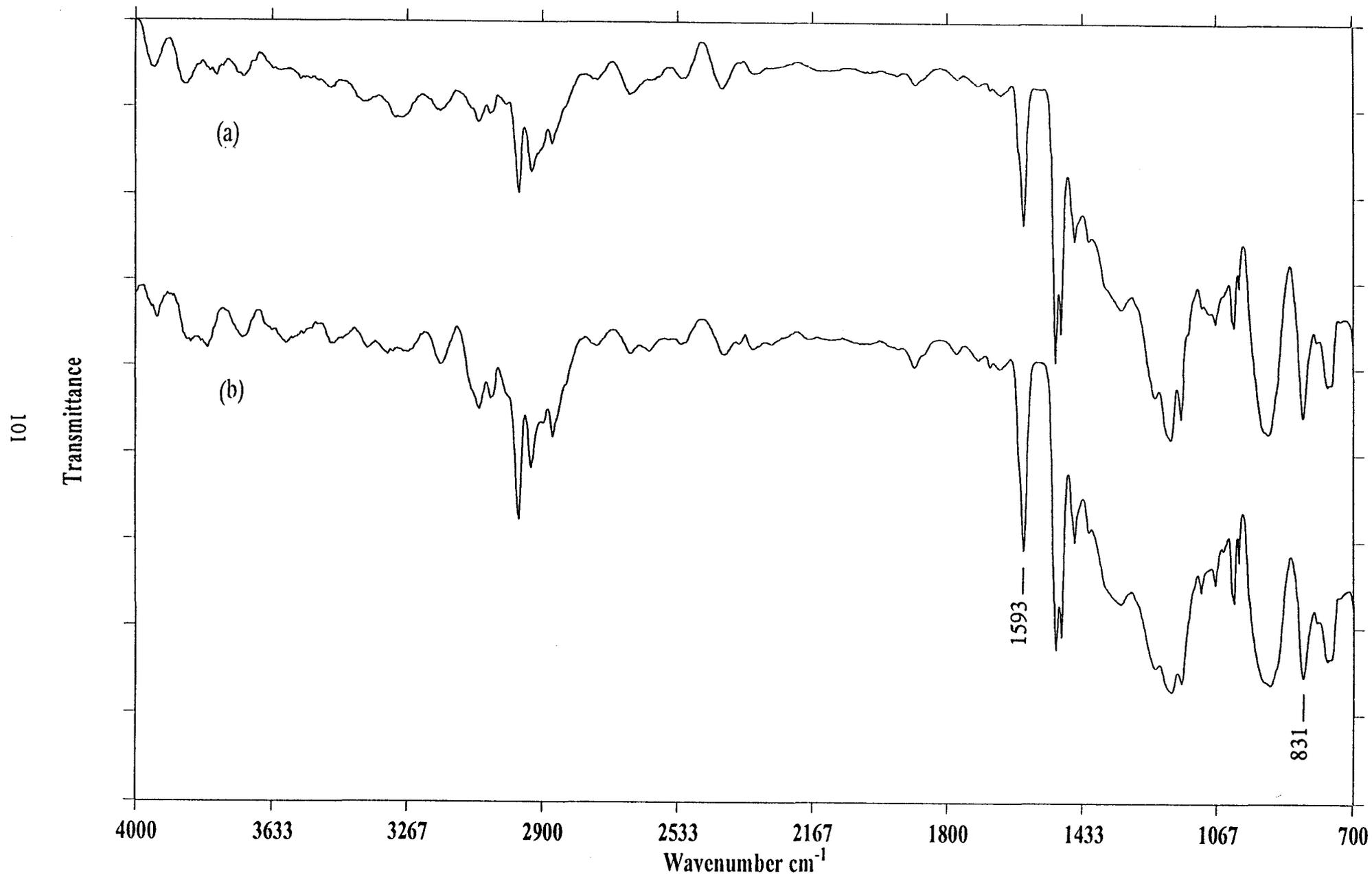


Figure 4.6 Spectres IR (ATR) après une heure (a) et quatre heures (b) de fonctionnalisation

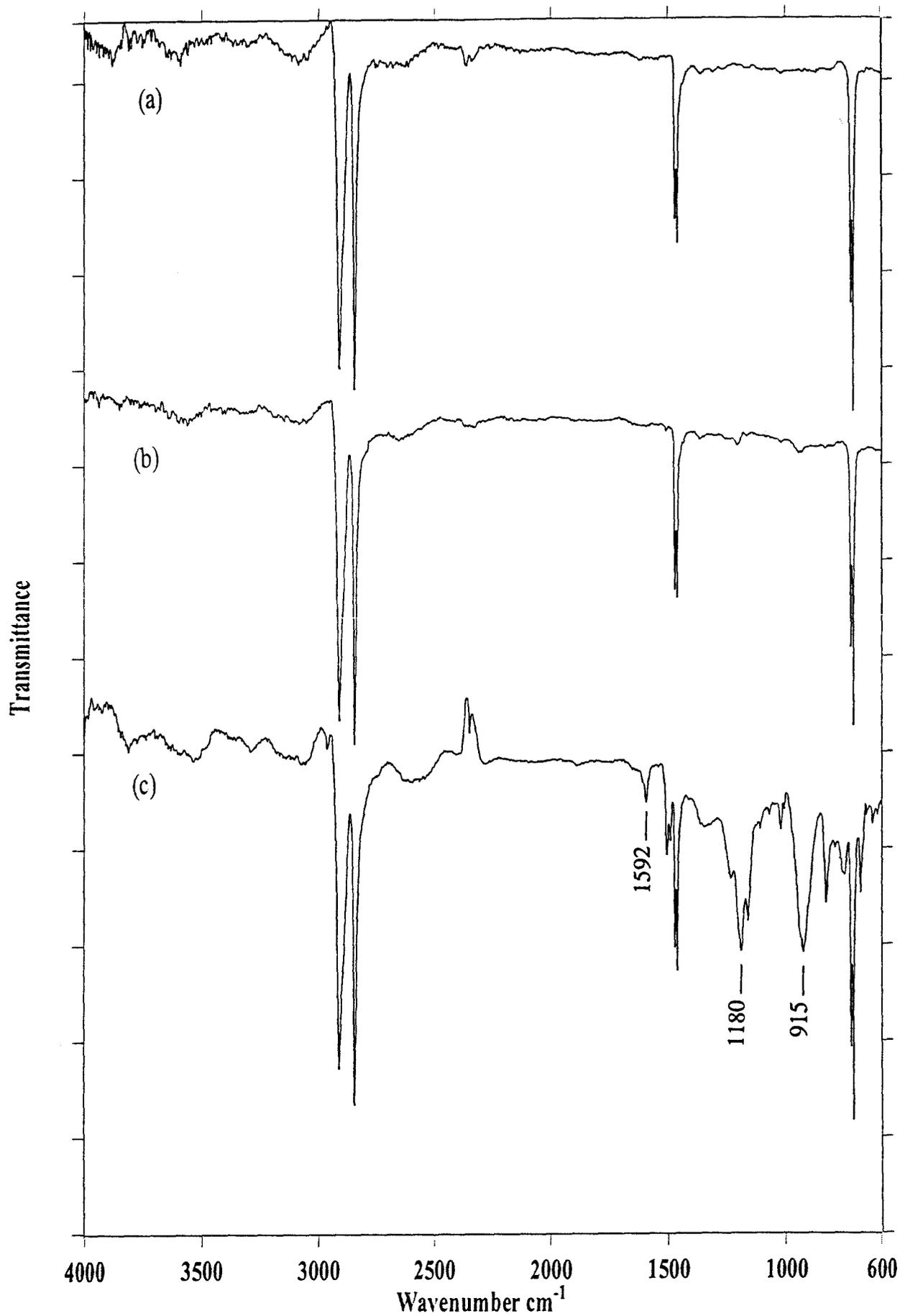
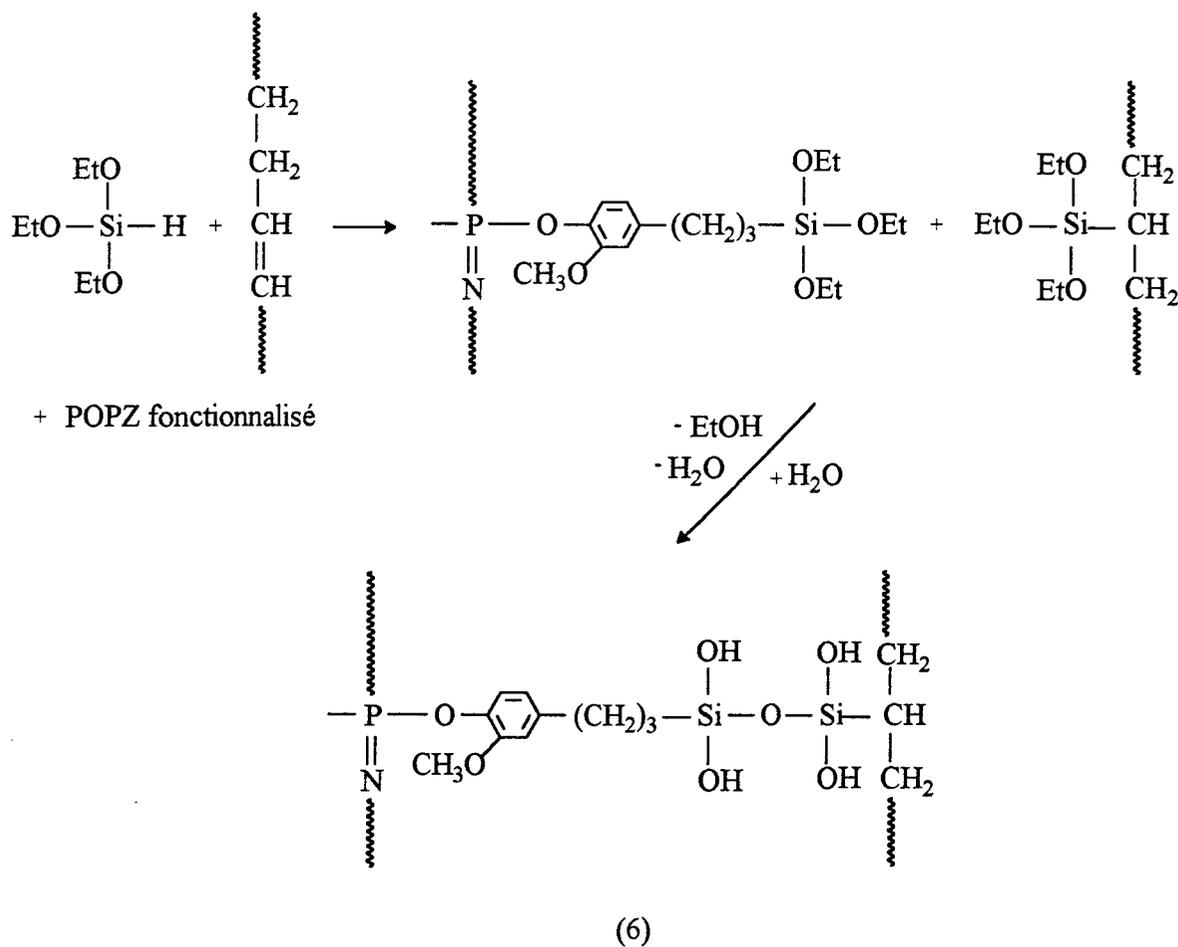


Figure 4.7 Spectres IR (ATR) des films de PE (a), PE + POPZ I (b) et PE + POPZ ISi (c)

La présence de POPZ peut s'expliquer :

- soit par la diffusion de la solution d'imprégnation dans le polyéthylène (le polyéthylène hydrophobe ayant plus d'affinité pour le toluène que le PVA hydrophile), suivie de la réticulation du POPZ ISi.

- soit par la présence d'insaturations dans le PE. La fonctionnalisation du POPZ se faisant en présence d'un faible excès de triéthoxysilane (paragraphe 4.1.1.2), on peut supposer la fixation de groupements (Si-OEt) en surface du PE d'où la réaction de type (6)

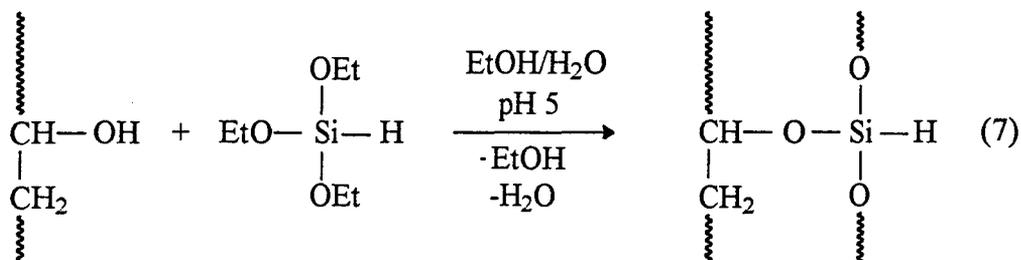


4.2 GREFFAGE DU POPZ I SUR LE PVA FONCTIONNALISÉ PAR LE TRIETHOXYLANE

Les résultats précédemment obtenus avec le greffage d'un polyphosphazène fonctionnalisé par l'anhydride succinique sur les films de PVA et de copolymère EVOH ont mis en évidence l'influence de la densité superficielle des fonctions hydroxyles sur ces derniers. Il semblait donc intéressant de renouveler ce type de comparaison dans le cas du greffage du POPZ I sur des films de PVA et d'EVOH fonctionnalisés silane.

4.2.1 Fonctionnalisation des substrats PVA et EVOH par HSi(OEt)₃

La réaction repose sur la condensation des fonctions silanols formées par hydrolyse en milieu alcoolique de HSi(OEt)₃, avec les fonctions hydroxyles du substrat selon (7):



4.2.1.1 Mode opératoire

Un mélange eau/éthanol (5/95) dont le pH est ajusté à 5 à l'aide d'acide acétique est préparé. Le triéthoxysilane est ajouté à cette solution de telle sorte que sa concentration soit de 2% en poids. Au bout de vingt minutes, l'hydrolyse des groupements éthoxy du triéthoxysilane est complète⁽⁷⁾. Les films de PVA et d'EVOH (préalablement séchés pendant quatre heures à 110°C) sont alors imprégnés de cette solution pendant dix minutes. Ils sont ensuite rincés brièvement dans l'éthanol puis séchés en étuve à 110°C pendant une heure.

4.2.1.2 Caractérisations

La quantité de silane déposée étant très faible, la spectroscopie IR(ATR) ne permet pas sa mise en évidence (il en était de même pour des essais antérieurs concernant le greffage de triméthoxyvinylsilane sur le PVA).

Nous nous sommes donc tournés vers des méthodes plus sensibles telles que la mesure des angles de contact et l'analyse XPS

4.2.1.2.1 Mesures des angles de contact

Une série de films de PVA et d'EVOH vierges et fonctionnalisés par HSi(OEt)₃ ont donc été analysés. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.3.

Polymères	Angle de contact (°)
PVA	35
PVA fonctionnalisé par le triéthoxysilane	58
EVOH	66
EVOH fonctionnalisé par le triéthoxysilane	74

Tableau 4.3

Les résultats mettent bien en évidence la modification de surface des films traités. En effet, les surfaces des polymères PVA et EVOH perdent en partie leur caractère hydrophile. Cette modification est évidemment plus importante dans le cas du PVA ($\Delta\theta = 23^\circ$) que dans celui de l'EVOH ($\Delta\theta = 8^\circ$) beaucoup moins hydrophile de part l'existence des séquences polyéthylène. Le fait de ne pas retrouver après traitement la même valeur d'angle dans les deux cas, prouve que le recouvrement des films n'est que partiel.

4.2.1.2.2 Analyse XPS

Les analyses en XPS du copolymère EVOH et du polymère PVA ont déjà été effectuées dans le cadre de l'étude de leurs réactions vis-à-vis d'un polyphosphazène fonctionnalisé par l'anhydride maléique (Chapitre 3). Les énergies de liaison relatives aux différents pics (C_{1s} et O_{1s}) sont rappelées dans le tableau 4.4.

Après fonctionnalisation de l'EVOH et du PVA par $HSi(OEt)_3$, on observe sur les spectres et dans le tableau 4.4 la présence du pic Si_{2p} (figures 4.8 et 4.9). Les rapports atomiques calculés nO/nC 0,49 et 0,22 pour le PVA et l'EVOH respectivement, passent à 1,2 et 0,33 après traitement. Cet apport d'oxygène qui ne peut provenir que de la fixation des groupements $-Si(O-)_3$ est donc nettement plus important dans le cas du PVA. Ce résultat est corroboré par les valeurs du rapport nSi/nC qui est effectivement de 0,44 pour le PVA et seulement de 0,06 pour l'EVOH.

Dans le cas du PVA traité, la valeur 0,44 est proche de celle de nO/nC dans le PVA non traité. Cela pourrait globalement (même si cela ne reflète pas forcément la réalité à l'interface POPZ-PVA) s'interpréter par la fixation d'un nombre d'atomes de silicium voisin de celui des fonctions hydroxyles. Ceci n'implique cependant pas la participation de toutes les fonctions hydroxyles de surface, $HSi(OEt)_3$ pouvant diffuser à l'intérieur du PVA et se condenser sur lui-même avec formation d'oligomères siloxanes.

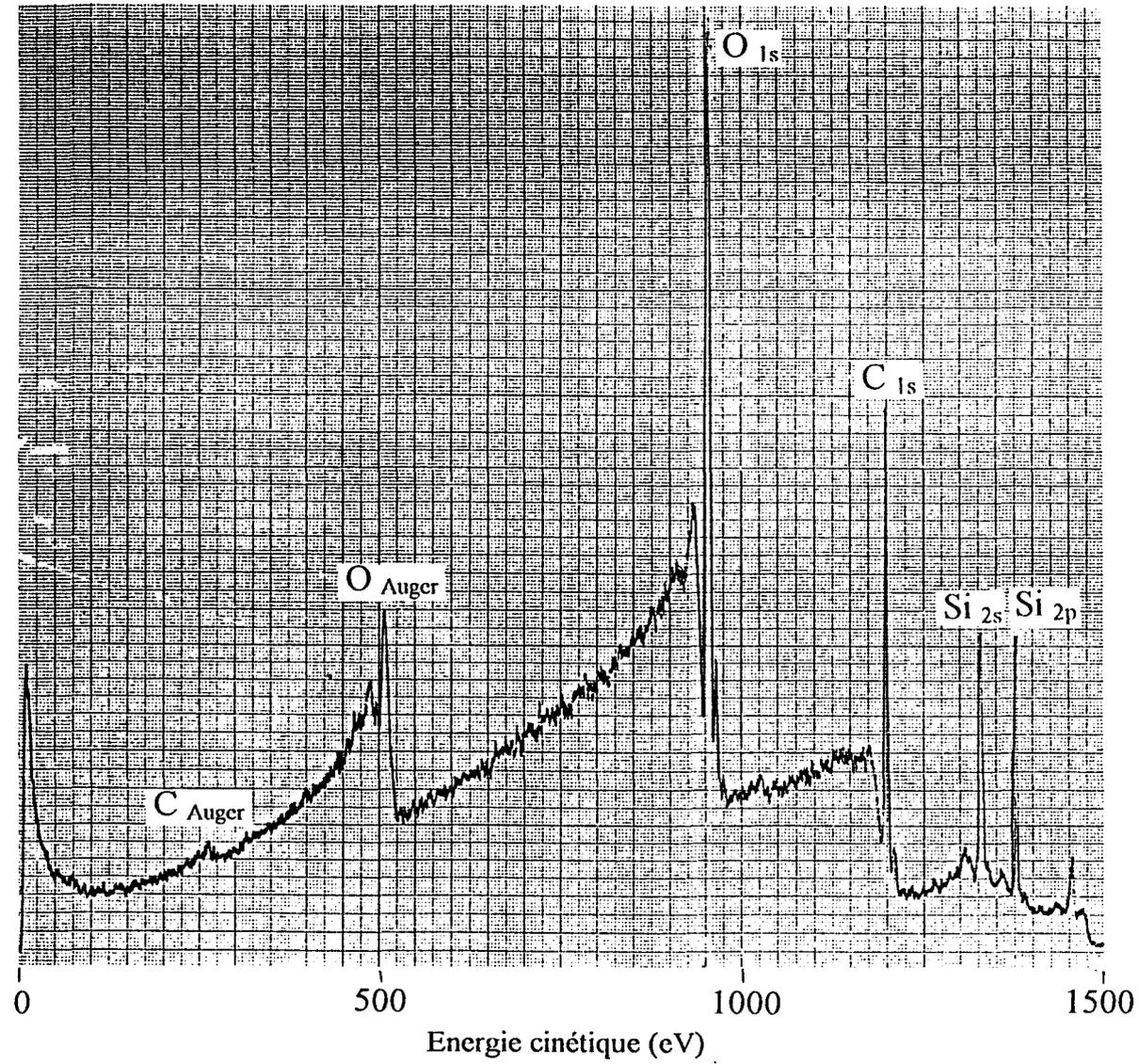


Figure 4.8 Spectre XPS du PVA fonctionnalisé par le silane

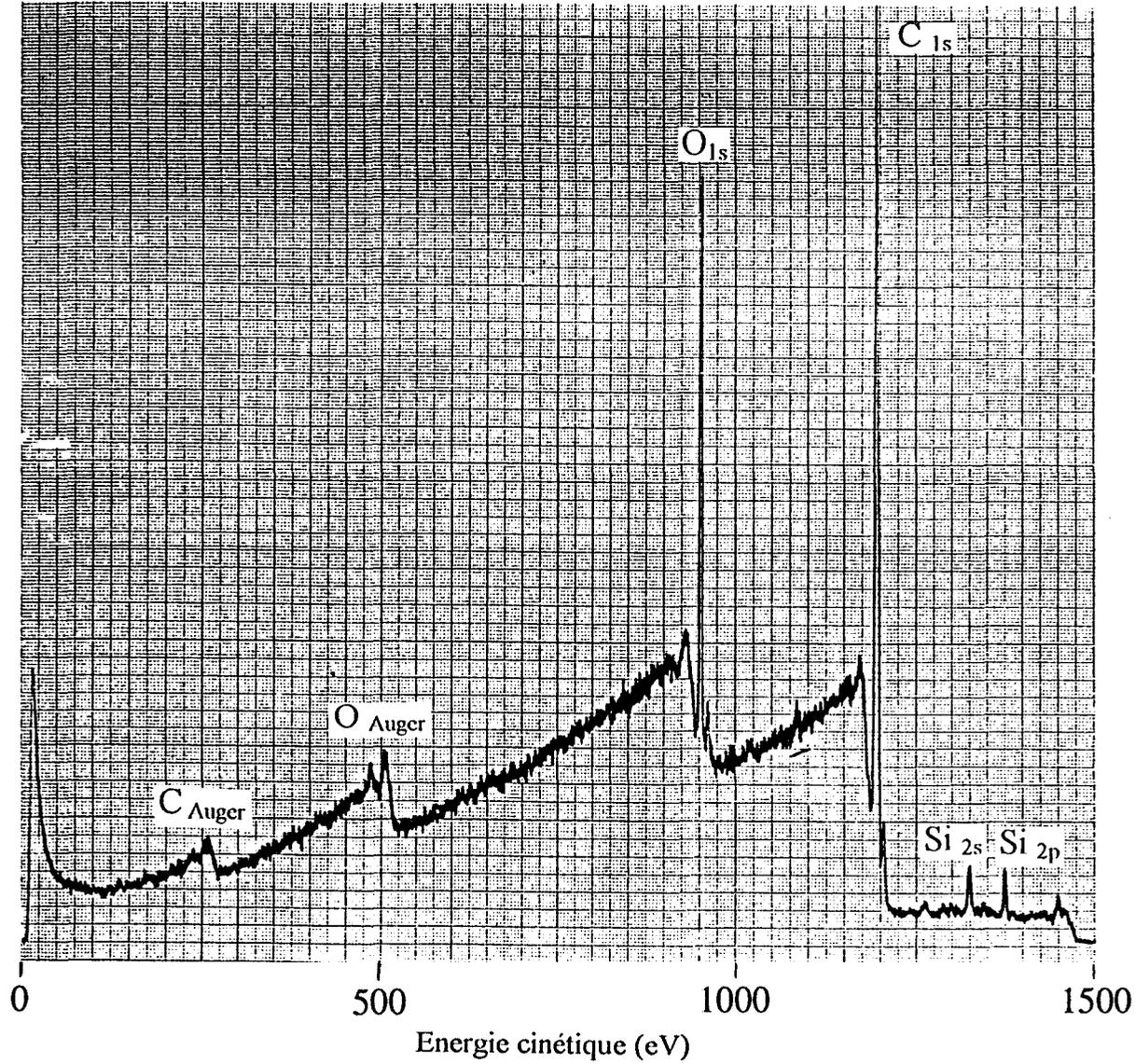


Figure 4.9 Spectre XPS du EVOH fonctionnalisé par le silane

Dans le cas de l'EVOH, le nombre d'atomes de silicium fixés est beaucoup plus faible que le nombre de fonctions hydroxyles puisque l'on trouve 1 oxygène pour 4,5 carbones dans l'EVOH vierge et 1 silicium pour 15,5 carbones dans l'EVOH fonctionnalisé (cela correspond environ à 1 silicium fixé pour 3 fonctions hydroxyles).

Le fait que la surface de l'EVOH soit nettement moins hydrophile que le PVA pourrait expliquer cette différence de comportement vis-à-vis du silane. L'affinité du PVA pour la solution aqueuse de $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ est en effet plus grande que celle de l'EVOH, ce qui favorise la réaction de condensation entre les fonctions hydroxyles du PVA et $\text{HSi}(\text{OH})_3$.

	Energie de liaison $\pm 0,2\text{eV}$			Stoechiométrie atomique de surface	
	C_{1s}	O_{1s}	Si_{2p}	nO/nC	nSi/nC
PVA	285 286,5 <3>	532,8 <1,8>		0,49	
PVA- $\text{HSi}(\text{OEt})_3$	285 286,3 <3>	532,9 <1,9>	103,3 <2>	1,2	0,44
EVOH	285 286,5 <1,8>	532,8 <2>		0,22	
EVOH- $\text{HSi}(\text{OEt})_3$	285 286,5 <2>	533 <2>	103,4 <2,5>	0,33	0,06

< > Largeur à mi-hauteur exprimée en eV

Tableau 4.4

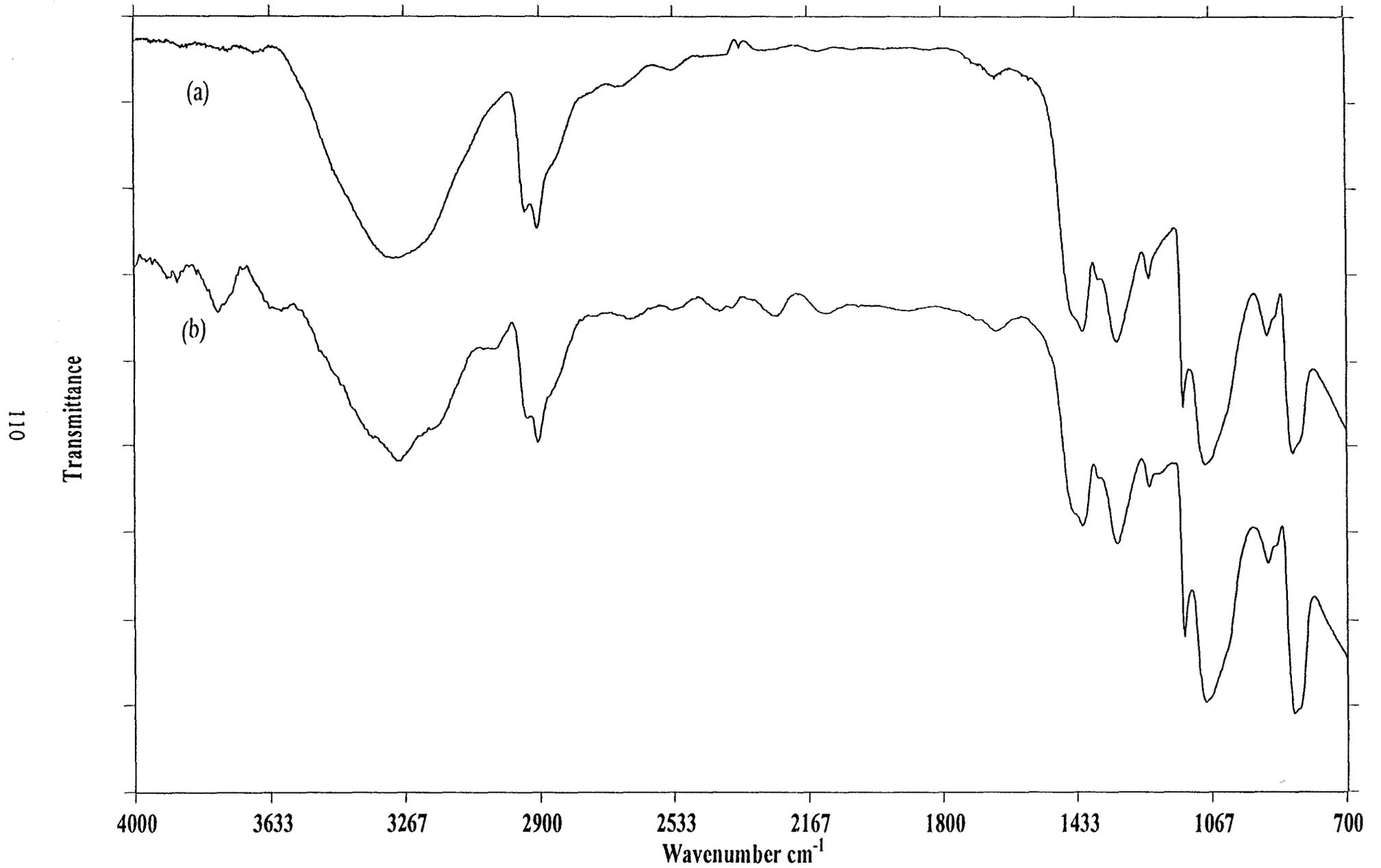


Figure 4.10 Spectres IR (ATR) des films de PVA (a) et PVA-Silane + POPZ I (b)

- L'existence des photopics P_{2p} et N_{1s} , qui présentent les mêmes profils que dans un POPZ en couche infiniment épaisse, ainsi que la valeur du rapport atomique $nP/nN \approx 1$ prouvent le dépôt superficiel de POPZ.

- La valeur faible du rapport $nN/nC \approx 3 \times 10^{-2}$, le profil des photopics C_{1s} et O_{1s} identiques à ceux relevés dans les spectres du PVA et de l'EVOH, ainsi que la visualisation des photopics Si_{2s} et Si_{2p} montrent de plus que l'épaisseur de la couche de POPZ est très faible.

- L'intervention des groupements silanes dans la réaction de greffage se traduit par une augmentation du nombre d'environnements associés au silicium qui se traduit par un élargissement du photopic Si_{2p} .

- Qu'il s'agisse du PVA ou de l'EVOH, on ne note pas de différence importante dans la valeur du rapport nN/nC . Il semble donc que le dépôt de phosphazène soit sensiblement identique dans les deux cas.

Le greffage du POPZ sur le PVA ne se différencie donc de celui sur l'EVOH que par l'épaisseur de l'interface silylée. On remarque en effet que le rapport entre les valeurs de nSi/nC dans le PVA et l'EVOH reste du même ordre de grandeur avant et après greffage du POPZ.

	Energie de liaison $\pm 0.2\text{eV}$					Stoechiométrie atomique de surface				
	C1s	O1s	Si2p	N1s	P2p	nO/nC	nN/nC	nP/nC	nP/nN	nSi/nC
POPZ I greffé sur	285	532,8	103,4	397,8	134	0,276	0,0327	0,0343	1,05	0,0563
PVA fonctionnalisé par HSi(OEt)3	$\langle 2,1 \rangle$	$\langle 2 \rangle$	$\langle 3 \rangle$	399,8 $\langle 1,6 \rangle$	$\langle 2,1 \rangle$					
POPZ I greffé sur	285	533	103	397,9	134,1	0,226	0,0314	0,0295	0,94	0,0133
EVOH fonctionnalisé par HSi(OEt)3	$\langle 2 \rangle$	$\langle 2,1 \rangle$	$\langle 3 \rangle$	399,9 $\langle 1,7 \rangle$	$\langle 2 \rangle$					
POPZ	285	533,6		398 399,8	134,5	0,17	0,065	0,078	1,2	

$\langle \rangle$ Largeur à mi-hauteur exprimée en eV

Tableau 4.5

4.2.2.2 Mesures des angles de contact

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.6. On remarque que malgré la faible quantité de phosphazène greffé, les surfaces du PVA et de l'EVOH acquièrent un caractère hydrophobe sensiblement identique. Ces résultats sont en accord avec les conclusions tirées de l'analyse XPS.

Polymères	Angle de contact (°)
PVA	35
PVA fonctionnalisé par HSi(OEt) ₃	58
POPZ I greffé sur PVA fonctionnalisé par HSi(OEt) ₃	86
EVOH	66
EVOH fonctionnalisé par HSi(OEt) ₃	74
POPZ I greffé sur EVOH fonctionnalisé par HSi(OEt) ₃	82
POPZ I	109

Tableau 4.6

4.3 REACTION SIMULTANEE POPZ I - HSI(OET)₃ - PVA

Les deux méthodes précédentes nécessitent deux étapes séparées: l'une de fonctionnalisation et l'autre de greffage.

La fonctionnalisation du POPZ présente comme inconvénient majeur sa réticulation inévitable. Ceci constitue une gêne pour sa caractérisation, pour l'imprégnation des films et par contrecoup pour la qualité de leur état de surface. Son avantage est, toutefois, de permettre d'atteindre des épaisseurs déposées assez importantes.

La méthode basée sur la fonctionnalisation du PVA est plus simple, la réticulation du POPZ étant impossible. Son inconvénient est lié à la faible quantité de POPZ greffé non décelable en spectroscopie infrarouge de surface.

Une alternative a donc été envisagée. Elle consiste en une imprégnation des films dans une solution contenant à la fois le POPZ, le silane et le catalyseur, suivie d'un traitement thermique au cours duquel les réactions (greffage et réticulation) interviennent simultanément.

4.3.1 Mode opératoire

Les films de PVA (préalablement séchés) sont imprégnés quelques minutes dans une solution de POPZ (50g/l), HSi(OEt)₃ (le rapport du nombre de moles de HSi(OEt)₃ sur celui des motifs eugénol est égal à 1,7) et de catalyseur (quelques gouttes). Ils sont ensuite traités en étuve à 110°C pendant quatre heures, puis laissés sous atmosphère humide à 60°C pendant vingt quatre heures. Ils sont enfin lavés dans le toluène pendant quinze heures et séchés à 110°C pendant deux heures.

4.3.2 Caractérisations

4.3.2.1 Spectroscopie infrarouge-ATR

Cette fois les bandes caractéristiques du POPZ sont nettement visibles par rapport au cas précédent, celles du PVA ne l'étant pratiquement plus. Le rapport d'intensité $I(\nu=1593 \text{ cm}^{-1}) / I(\nu=831 \text{ cm}^{-1})$ est dans ce cas égal à 0,4. Si l'on compare ce résultat avec ceux obtenus lors du greffage radicalaire du même POPZ sur le PVA (chapitre 2), on en conclut que l'épaisseur déposée doit être de l'ordre de 2,5 μm .

A titre de comparaison, nous avons représenté sur la figure 4.11, les spectres IR(ATR) des films traités selon les trois méthodes précédemment décrites (la concentration en POPZ étant identique). Leur examen montre bien que la quantité déposée avec cette troisième méthode est intermédiaire des deux autres, confirmant ainsi tous les résultats obtenus par ailleurs.

4.3.2.2 Mesures d'angle de contact

Les mesures reportées ci-dessous tableau 4.7 confirment les résultats précédents. En effet, on retrouve les valeurs d'angles obtenues avec la première méthode.

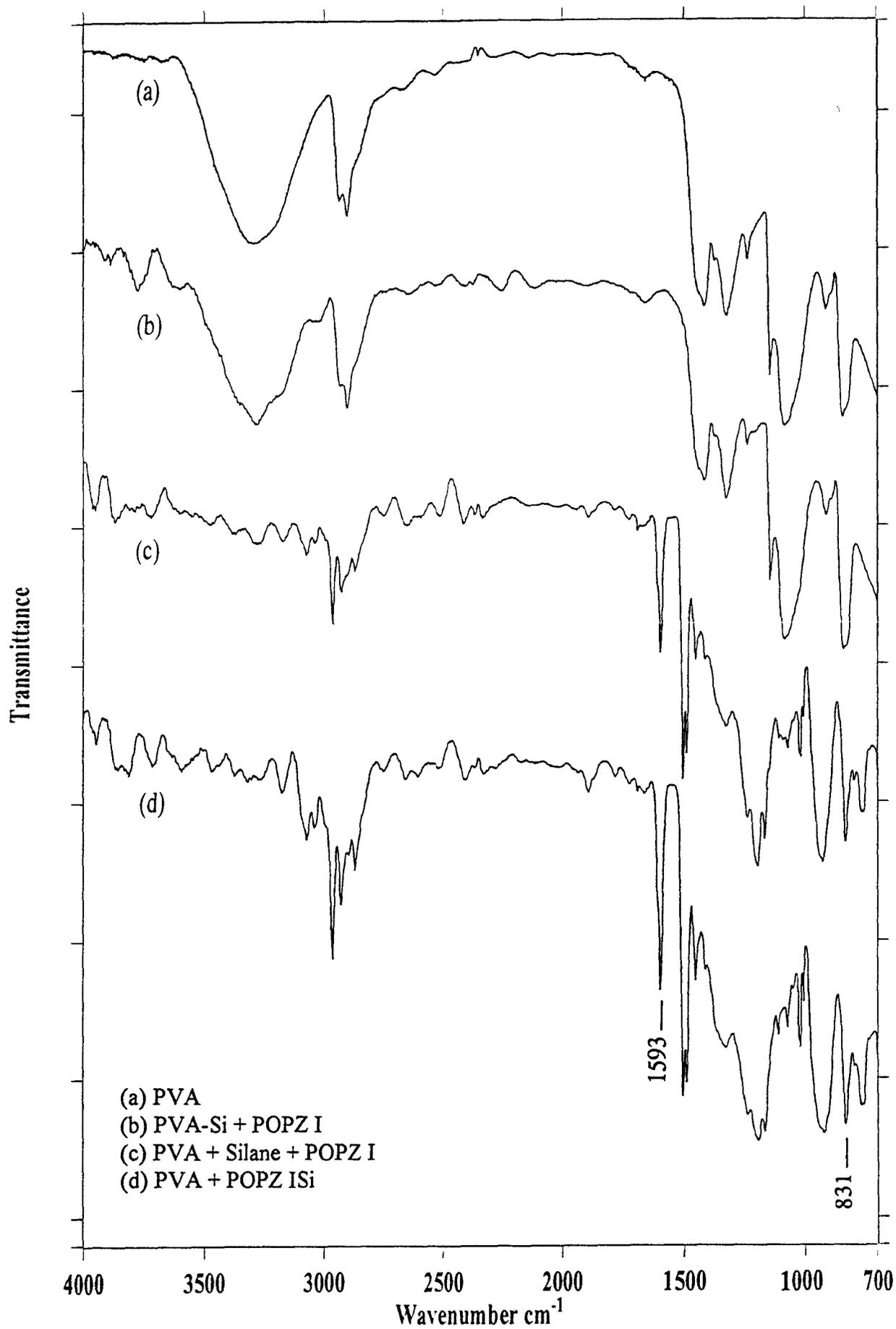


Figure 4.11 Spectres IR (ATR) Comparaison des trois méthodes de greffage

Polymères	Angle de contact (°)
PVA	35
PVA + HSi(OEt) ₃ + POPZ I	99
POPZ I	109

Tableau 4.7

4.4 CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce chapitre, trois voies permettant le greffage d'un polyphosphazène porteur de fonctions insaturées à la surface de films de PVA et d'EVOH. Ces méthodes reposent sur l'utilisation du triéthoxysilane en tant qu'agent de couplage. Elles se distinguent par l'ordre des principales étapes mises en jeu : fonctionnalisation du POPZ ou du PVA/EVOH et greffage.

Deux de ces méthodes impliquent l'intervention en plus du greffage covalent PVA/EVOH-POPZ d'une réticulation superficielle du POPZ. Cette dernière s'avère importante dans le cas où l'on souhaite obtenir des dépôts importants. Dans ce cas, la caractérisation des états de surface peut se faire par spectroscopie infrarouge ATR.

La fonctionnalisation préalable du PVA permet d'éviter la réticulation du POPZ et par contrecoup d'obtenir de minces couches de POPZ cependant suffisantes pour modifier superficiellement le substrat. La spectrométrie infrarouge est cette fois inopérante et seule l'analyse XPS des surfaces permet leurs caractérisations.

La réalisation simultanée des réactions de fonctionnalisation, de greffage et de réticulation permet de simplifier considérablement la procédure utilisée et d'obtenir des couches de POPZ intermédiaires aux précédentes.

Etant donnée la nature des substituants du POPZ utilisé, la modification de surface se traduit par l'acquisition d'un caractère hydrophobe mis en évidence par la mesure des angles de contact vis à vis de l'eau.

4.5 BIBLIOGRAPHIE

- (1) *Silanes and other coupling agents*, Ed. K. L. Mittal. VSP, Utrecht (1992)
- (2) B. Arkles, J. R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, *Silanes and other coupling agents*, Ed. K. L. Mittal. VSP, 91 (1992)
- (3) E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982)
- (4) F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *Silanes and other coupling agents*, Ed. K. L. Mittal. VSP, 119 (1992)
- (5) *Applications of organofunctional silanes*, Dynasylan, Hüls Aktiengesellschaft (1990)
- (6) *Comprehensive Handbook on hydrosilylation*, Bogdan Marciniak Pergamon Press (1992)
- (7) R. Anderson, B. Arkles, G. L. Larson, *Silicon compounds*, Petrarch Systems, ABCR GmbH & Co, Karlsruhe, 58 (1987)

CHAPITRE 5

GREFFAGE D'UN
POLY(ORGANOPHOSPHAZENE)
HYDROXYLE SUR LE PVA ET SUR
UN PVA FONCTIONNALISE PAR UN
DIISOCYANATE

Les propriétés d'adhésion du poly(vinyl alcool) vis-à-vis des matériaux cellulosiques (collage papier-papier, papier-tissus, tissus-tissus) sont bien connues⁽¹⁾. Elles reposent sur la formation de liaisons hydrogène faisant intervenir les fonctions hydroxyles du PVA et du substrat. (En règle générale, l'adhésion aux surfaces hydrophobes augmente lorsque le degré d'hydrolyse du PVA diminue, l'adhésion aux surfaces hydrophiles augmentant avec ce même degré d'hydrolyse).

Il était donc logique de penser obtenir le même résultat, en remplaçant le matériau cellulósique par un poly(organophosphazène) hydroxylé. De plus, étant donné la grande réactivité des fonctions isocyanates, le greffage d'un tel polyphosphazène en surface d'un PVA fonctionnalisé par un diisocyanate était également envisageable. Ces deux types de modifications superficielles sont successivement décrits dans ce chapitre.

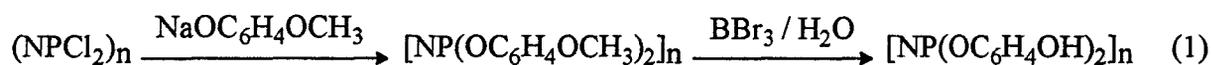
5.1 INTRODUCTION DE FONCTIONS HYDROXYLES DANS LE POPZ III

Le poly(organophosphazène) utilisé pour cette étude possède la structure [1] dans laquelle 57% des substituants portés par l'atome de phosphore sont des groupements p-méthoxyphénoxy (pourcentage déterminé à partir de la RMN ¹H).

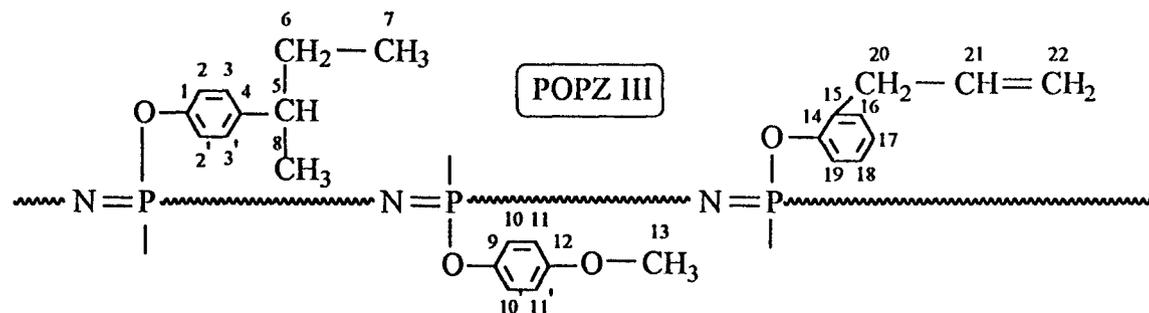


Les données RMN et Infrarouge correspondantes ainsi que quelques caractéristiques fournies par la société Atochem sont reportées sur les figures 5.1, 5.2 et 5.3 et dans le tableau 5.1.

Pour réaliser cette réaction de fonctionnalisation nous nous sommes inspiré des travaux de Gléria et coll. relatifs à l'introduction de fonctions hydroxyles dans le poly[di(méthoxyphénoxyphosphazène)]⁽²⁾ selon (1).



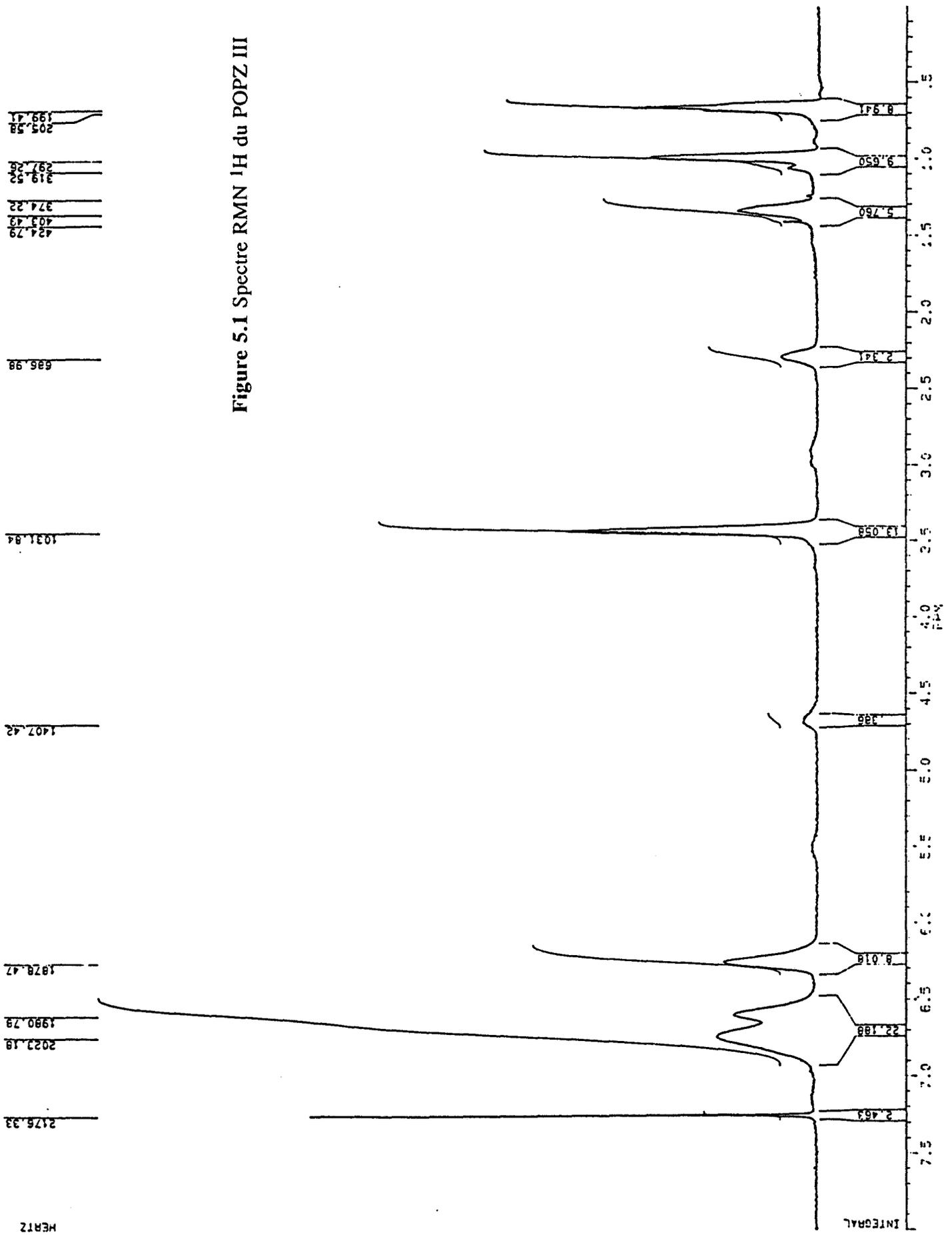
Nous avons donc tenté de transformer en partie les groupements p-méthoxyphénoxy dans [1] en groupements p-hydroxyphénoxy par réaction successive du tribromure de bore et de l'eau.



RMN ¹ H (δ ppm)	RMN ¹³ C (δ ppm)	RMN ³¹ P (δ ppm)	IR (cm ⁻¹)	Autres caractéristiques	
0,66 (t, CH ₃ (7))	155,4 (s, arom(12))	-17,8	3050 f υ(C-H) arom	<u>Masse absolue</u>	1327000
0,99 (d, CH ₃ (8))	149,8 (s, arom(4))		2960 m, 2850 f υ(C-H)aliph	<u>Masse spécifique réelle (kg/m³)</u>	1100
1,34 (s, CH ₂ (6))	144,8 (s, arom(9))		1606 m, 1504 F υ(C-C) arom	<u>Taux de gel (%)</u>	<1
2,29 (s, CH(5))	141,5 (arom(1))		1454 f δ(C-H)aliph	<u>Viscosité intrinsèque réduite (ml/g)</u>	102
2,9 (CH ₂ (20))	127 (s, arom(3,3'))		1197 TF(ep) υ _{as} (P=N)	<u>Chromatographie de Perméation de Gel</u>	
3,43 (s, CH ₃ (13))	122,1 (s, arom(10,10'))		1101 f δ(C-H) arom	Mw	663500
4,67 (CH ₂ (22))	121,1 (s, arom(2,2'))		1037 m υ(C-OCH ₃)	Mn	78300
5,49 (CH(21))	113,7 (s, arom(11,11'))		945 TF(ep) υ(P-O-Ph), υ(P-N)	<u>Polydispersité (Mw/Mn)</u>	
6,25 (m, arom)	55,1 (s, CH ₃ (13))		831 F δ(C-H) arom	<u>Taux de petites masses (%)</u>	
6,75 (m, arom)	41,1 (s, CH(5))		769 m δ(C-H) arom	<u>Taux d'insaturation (%)</u>	
	31,1 (s, CH ₂ (6))		689 m δ(C-C) arom	<u>Indice Limite d'Oxygène</u>	
	21,6 (s, CH ₃ (8))		523 F(ep) δ(PNP), δ(NPN)	<u>Indice Mooney à 100°C ML(1+8)</u>	
	12,1 (s, CH ₃ (7))			<u>Température de transition vitreuse (°C)</u>	

Tableau 5.1 Caractéristiques du POPZ III

Figure 5.1 Spectre RMN ¹H du POPZ III



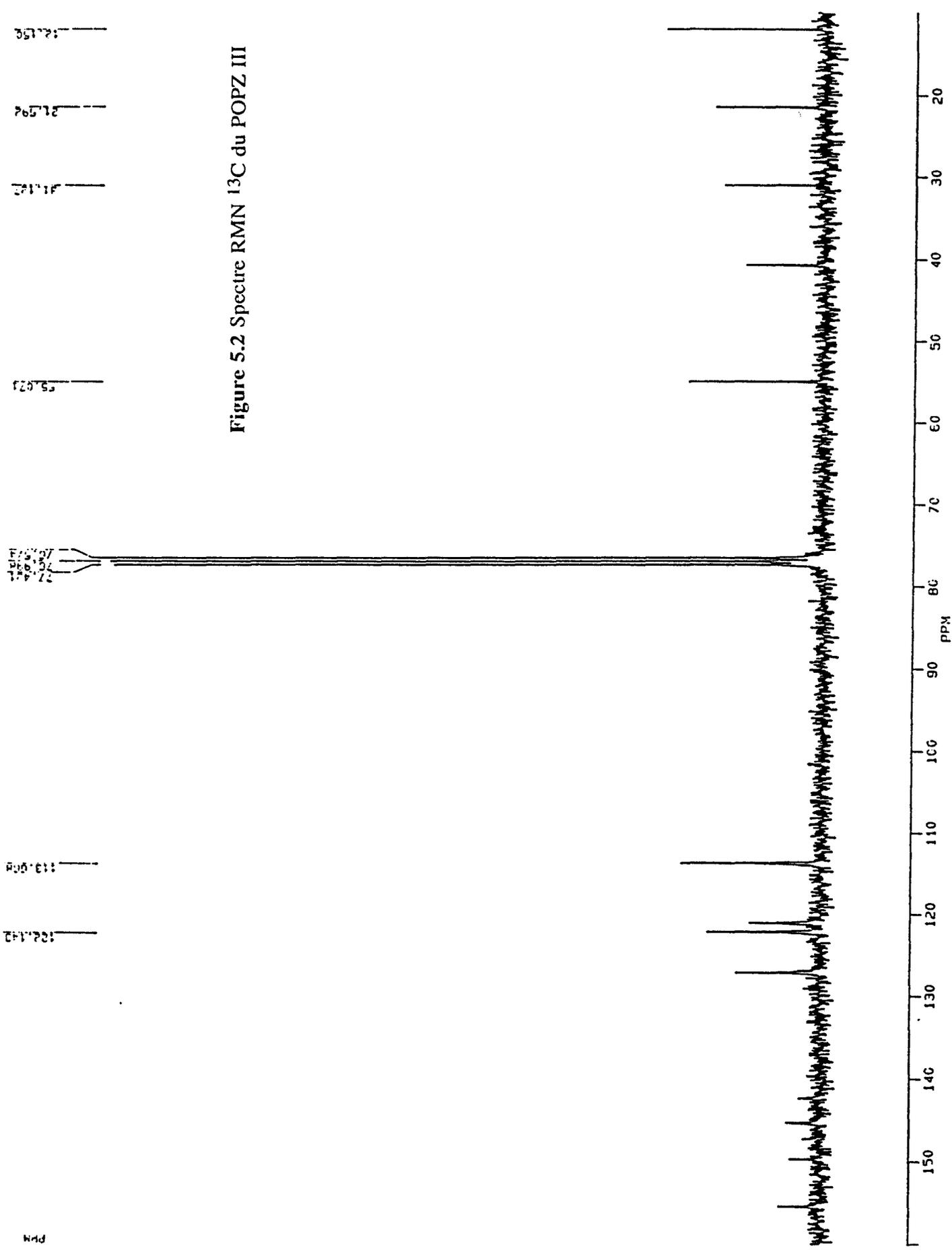


Figure 5.2 Spectre RMN ^{13}C du POPZ III

Transmittance

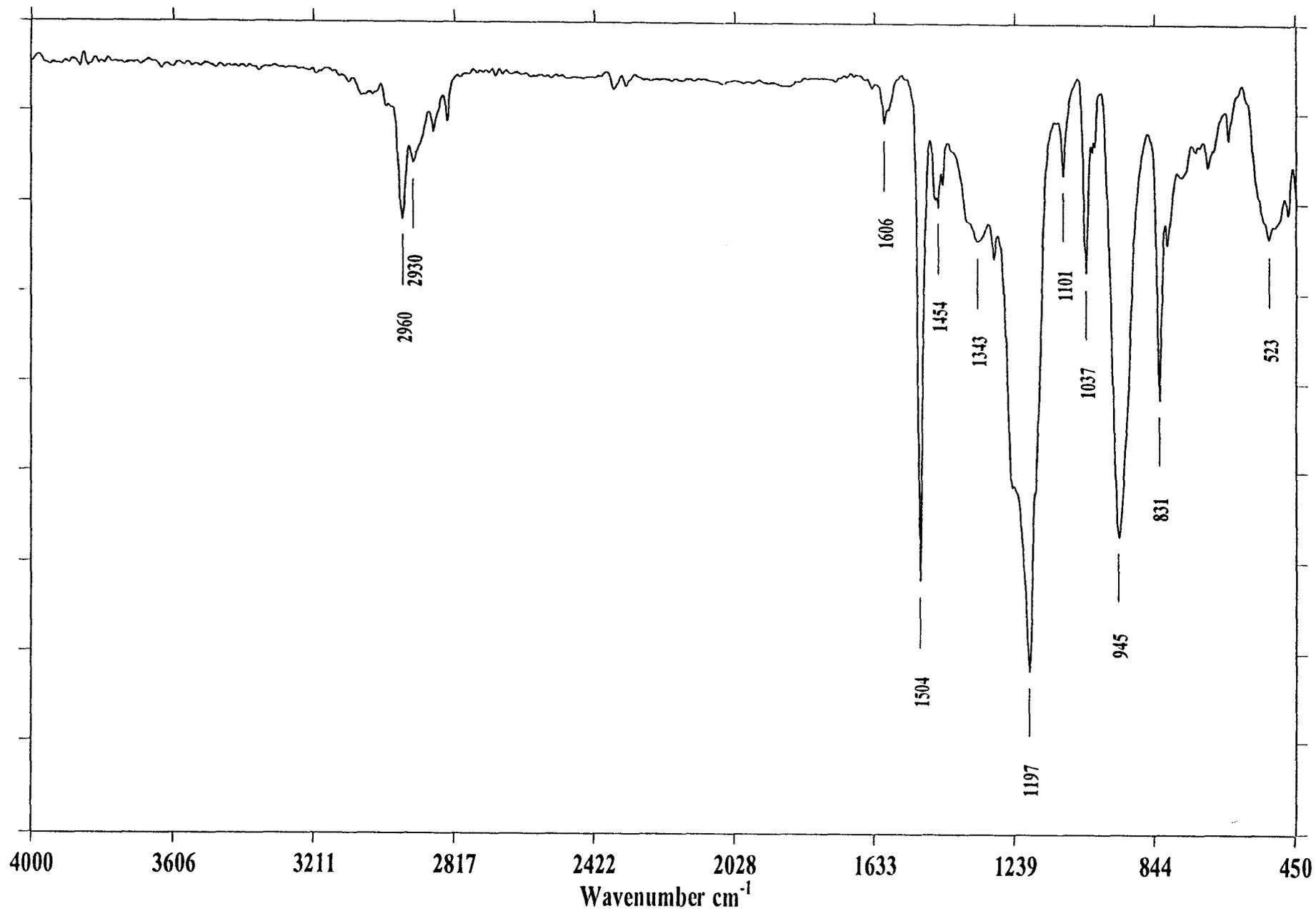


Figure 5.3 Spectre IR (ATR) du POPZ III

heures (selon les essais). On verse ensuite la solution gélatineuse dans l'eau ou inversement (selon les essais) et on laisse sous agitation pendant une vingtaine d'heures. Après cette étape, on obtient deux phases dont l'une est soluble dans le dichlorométhane, l'autre pas. Ces deux phases sont séchées sur Na_2SO_4 puis après évaporation sous pression réduite de CH_2Cl_2 , les polymères obtenus sont séchés sous vide en présence de P_2O_5 . Le polymère, soluble dans le CH_2Cl_2 est une gomme brune (semblable au POPZ de départ), le polymère insoluble se présente sous forme de poudre.

5.1.3 Caractérisation du POPZ IIIOH

5.1.3.1 RMN ^1H et ^{31}P

Les spectres RMN du proton et du phosphore des POPZ III et POPZ IIIOH sont présentés figure 5.4 et 5.5.

Comparativement au spectre RMN ^1H du POPZ III, on observe sur les spectres du POPZ IIIOH, une diminution d'intensité du singulet centré à $\delta = 3,5$ ppm attribuable aux protons du groupement méthyl dans $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$. A la disparition des groupements méthoxy doit correspondre l'apparition des fonctions hydroxyles. Cette transformation peut être suivie en comparant les rapports d'intensité, dans le POPZ III et dans les différents POPZ IIIOH, des signaux représentatifs des groupements méthyl dans $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ et dans $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$. Ceci permet d'évaluer le taux de fonctionnalisation et ainsi de comparer les différents polymères hydroxylés. Les valeurs obtenues lors des différents essais effectués sont rassemblées dans le tableau 5.2.

D'après ces résultats, on remarque qu'aux polymères insolubles dans le CH_2Cl_2 correspondent des rapports $I(\text{OCH}_3)/I(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ très faibles, caractéristiques de fortes teneurs en fonctions hydroxyles. Les POPZ IIIOH solubles dans le CH_2Cl_2 présentent, eux, des rapports $I(\text{OCH}_3)/I(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ très proches de celui du POPZ III. Ils sont donc très faiblement modifiés.

Les spectres RMN ^{31}P des POPZ IIIOH solubles ou insolubles présentent un singulet à $\delta = -16,5$ ppm, valeur identique à celle relevée dans le spectre du POPZ III.

Figure 5.4 Spectres RMN ^1H des POPZ IIIOH fortement hydroxylé (a), POPZ IIIOH faiblement hydroxylé (b) et POPZ III (c)

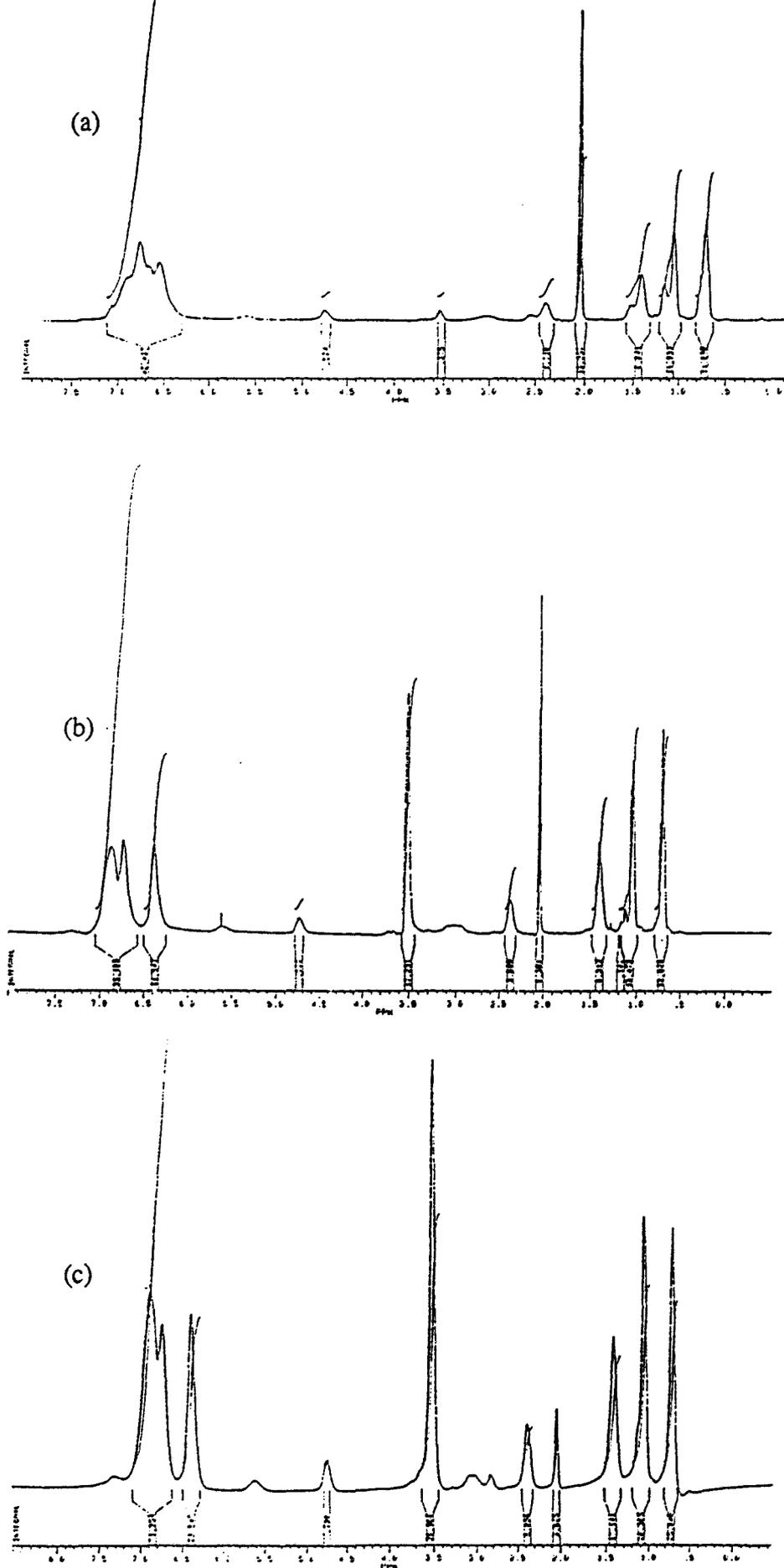
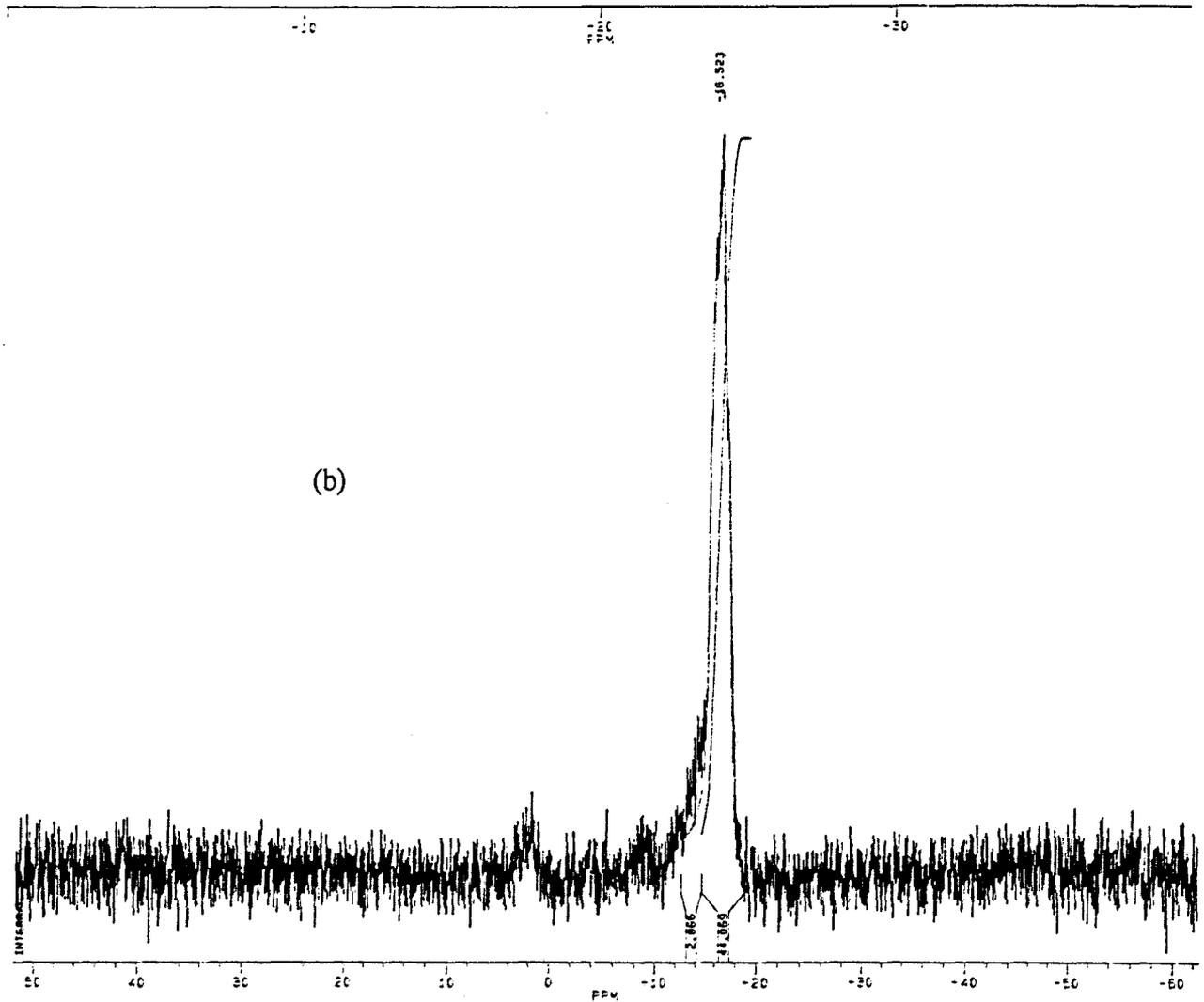
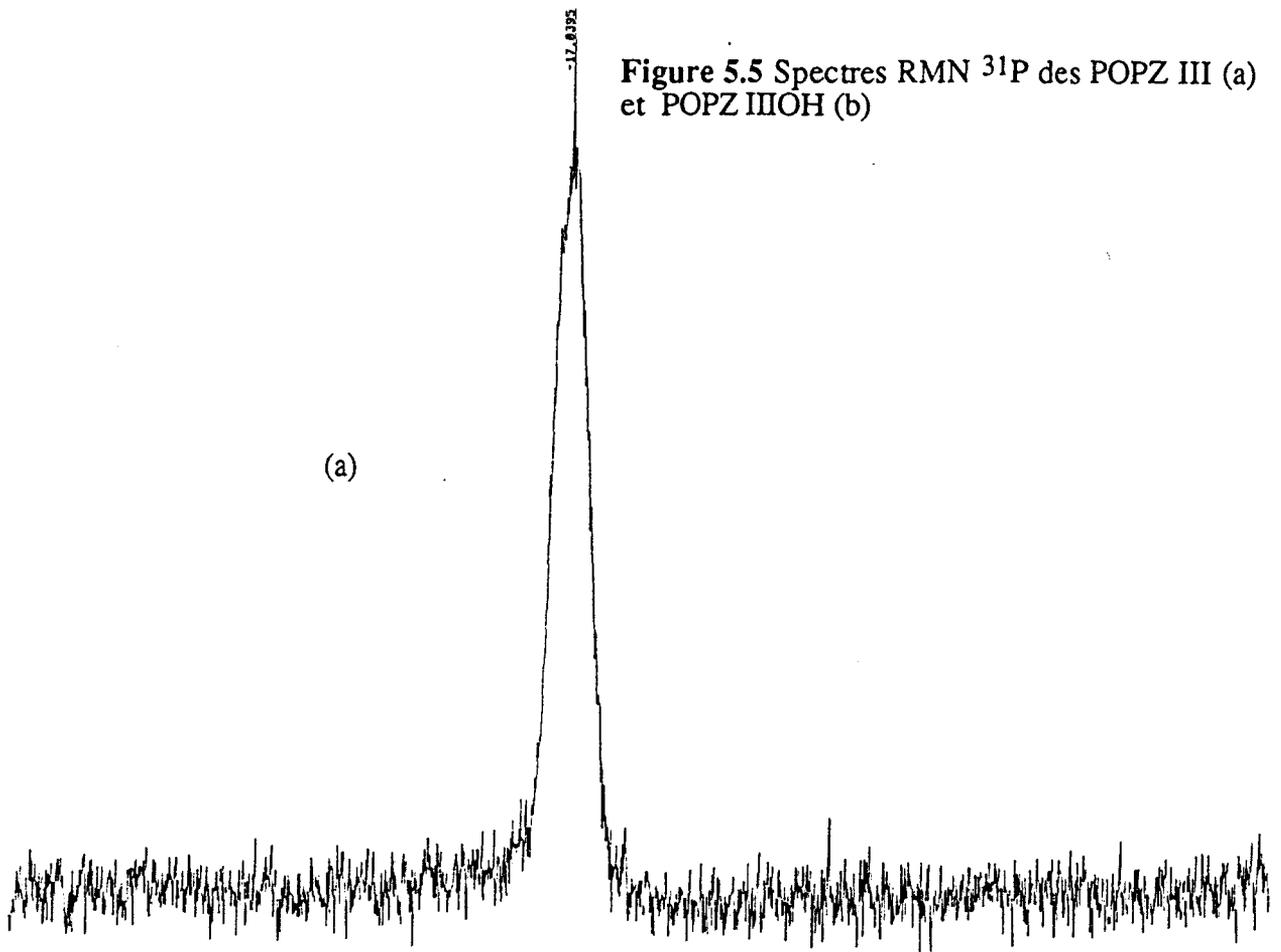


Figure 5.5 Spectres RMN ^{31}P des POPZ III (a) et POPZ IIIOH (b)



	n(OCH ₃) (10 ⁻³ mole)	n(BBr ₃) (10 ⁻³ mole)	n(OCH ₃)/n(BBr ₃)	I(CH ₂ CH ₃)/I(OCH ₃)	
				polymère insoluble dans CH ₂ Cl ₂	polymère soluble dans CH ₂ Cl ₂
				–	1,5
POPZ IIIOH	14,7	9,4	1,56	0,14	–
POPZ IIIOH	14,7	4,7	3,13	0,1	–
POPZ IIIOH	14,7	2,1	7	0,25	1,155
POPZ IIIOH	14,7	4,6	3,19	0,032	1,34
POPZ IIIOH	29,5	8,8	3,35	–	1,2
POPZ IIIOH	71,8	22,6	3,18	0,137	1,15
POPZ IIIOH	72,9	26	2,8	0,01	1,48

Tableau 5.2

5.1.3.2 Spectroscopie Infrarouge (ATR)

Pour cette caractérisation, les polymères POPZ IIIOH utilisés sont ceux obtenus en utilisant un rapport n(OCH₃)/n(BBr₃) égal à 2,8 (I(CH₂CH₃)/I(OCH₃) = 0,01). Après synthèse et séchage, les taux résiduels d'eau ont été mesurés par la méthode de Karl Fisher. Ils sont de 150 ppm et 110 ppm pour les POPZ IIIOH insolubles et solubles dans le CH₂Cl₂ respectivement. Les spectres infrarouge (ATR) des polymères POPZ III, POPZ IIIOH fortement ou faiblement hydroxylés sont présentés figure 5.6.

On remarque que les spectres du polymère soluble dans le CH₂Cl₂ et du POPZ III sont similaires. On observe notamment les bandes d'absorption caractéristiques du polyphosphazène à $\nu = 1505, 1196$ et 949 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation C-C(aromatique), -P=N- et P-O-(C). Le spectre du POPZ IIIOH fortement hydroxylé se caractérise par l'apparition de la large bande d'absorption à 3370 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation $\nu(\text{O-H})$.

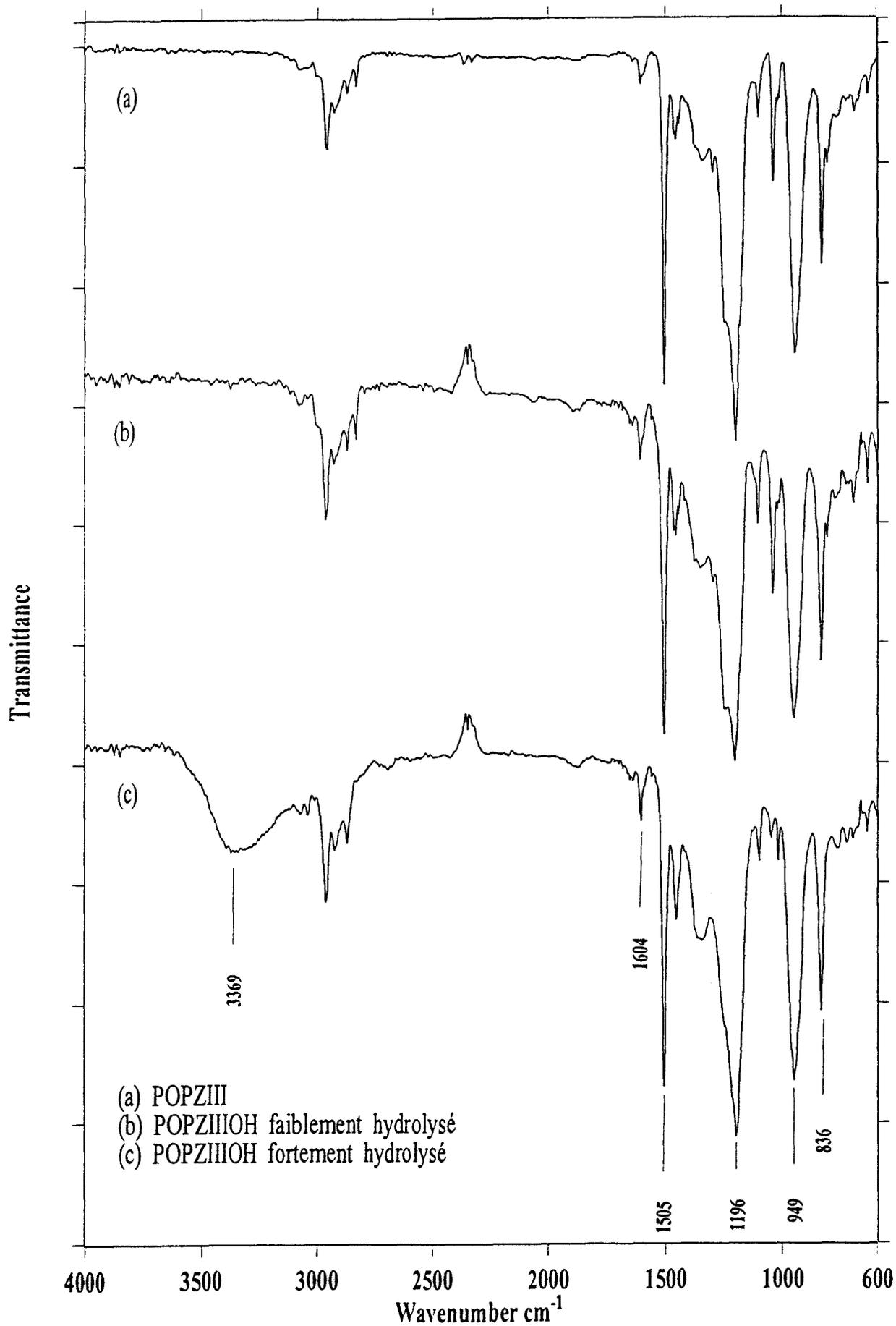


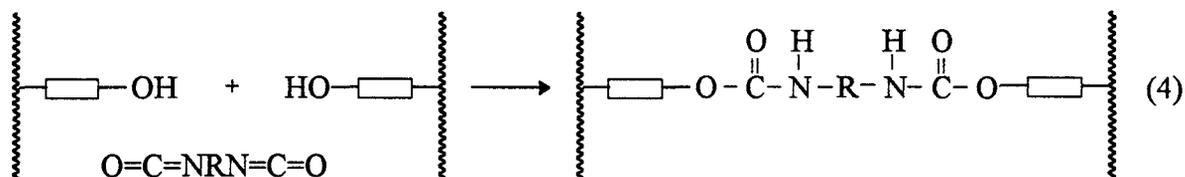
Figure 5.6 Spectres IR (ATR) Comparaison entre le POPZ III et le POPZ III OH

Les valeurs différentes de M_w pour des rapports d'intensité sensiblement équivalents, montrent par ailleurs que les conditions expérimentales (l'agitation en particulier) jouent un rôle important.

5.1.3.4 Réactivité des fonctions hydroxyles

La réactivité des fonctions hydroxyles dans le POPZ IIIOH a été testée en procédant à des essais de réticulation avec un diisocyanate à température ambiante et en présence d'un catalyseur d'uréthanation, le diméthylamino-2,4-pyridine. Nous avons pour cela utilisé les conditions opératoires préconisées par Allcock⁽⁷⁾.

La réaction supposée est la suivante (4).



A 0,5g de POPZ IIIOH (obtenu par réaction du BBr_3 sur POPZ III ($\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_3)/\text{I}(\text{OCH}_3) = 0,14$) dans 3 ml de diméthylformamide sont ajoutés 30mg de diméthylamino-2,4-pyridine et 30 μl d'hexaméthylène diisocyanate. Le mélange est mis sous agitation en vase clos. Au bout de 3 heures, le polymère réticule sous la forme d'un gel.

5.1.3.5 Mesures des angles de contact

Des mesures d'angle de contact ont été effectuées sur des films de POPZ III et POPZ IIIOH ($\text{I}(\text{CH}_2\text{CH}_3)/\text{I}(\text{OCH}_3) = 0,137$). Ces derniers ont été obtenus par dépôt d'une solution du POPZ sur une plaque de verre puis évaporation du solvant. On trouve un angle de 120° dans le cas du POPZ III et 104° dans celui du POPZ IIIOH. La faible variation de l'angle malgré l'introduction des fonctions hydroxyles, met en évidence le caractère fortement hydrophobe des autres substituants de l'atome de phosphore ((p sec-butylphénoxy) en particulier).

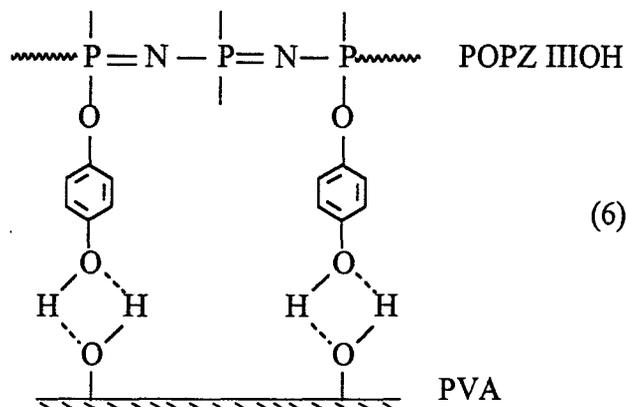
5.2 MODIFICATION SUPERFICIELLE DU PVA PAR LE POPZ IIIOH

Des films de PVA ont été traités à l'aide de solutions de concentrations différentes en POPZ IIIOH ($I(\text{CH}_2\text{CH}_3)/I(\text{OCH}_3) = 0,137$) dans le THF. Le protocole opératoire suivi est le même que celui décrit dans les chapitres précédents, si ce n'est la température de traitement qui est de 80°C, ici, au lieu de 110°C.

Nous avons représenté dans la figure 5.7, les spectres infrarouge (ATR) obtenus à partir d'un film vierge de PVA (spectre (a)), d'un film traité avec une solution de polyphosphazène non fonctionnalisé (POPZ III) (spectre (b)) et de films traités avec des solutions de POPZ IIIOH de concentrations 25 et 50g/l (spectres (c) et (d)).

Ces spectres montrent que le recouvrement des films de PVA est inexistant dans le cas du POPZ III. Celui-ci intervient par contre avec le POPZ IIIOH, et ce d'autant plus que la concentration est importante. Le rapport des intensités de bandes $I(\nu = 1505 \text{ cm}^{-1})/I(\nu = 831 \text{ cm}^{-1})$ passe en effet de 0,1 pour une concentration de 25g/l à 0,25 pour 50g/l.

L'adhésion POPZ IIIOH-PVA ne peut s'expliquer, dans ce cas, que par l'existence de liaisons hydrogène impliquant les fonctions hydroxyles libres du substrat et celles du POPZ IIIOH selon (6).



Nous nous trouvons, avec cette association POPZ IIIOH-PVA, dans un cas défavorable, puisque nous avons montré précédemment que la surface du poly(phosphazène) présentait un caractère hydrophobe.

C'est la raison pour laquelle, nous avons jugé utile de tester la force des liaisons responsables de cette adhésion, en soumettant les films à des extractions par soxhlet avec le THF (solvant du POPZ IIIOH) pendant une période de vingt heures.

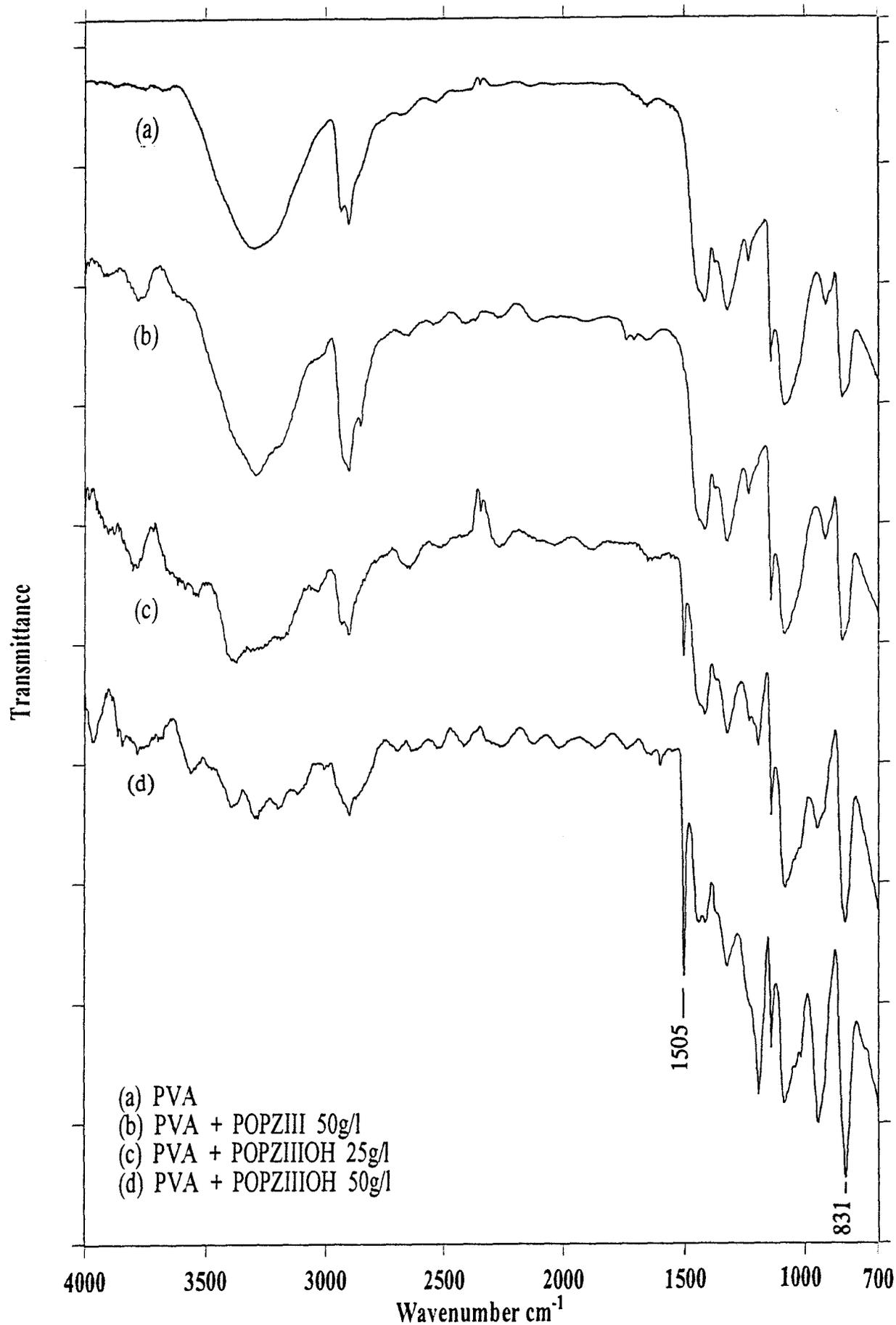


Figure 5.7 Spectres IR (ATR). Comparaison des films PVA + POPZ III et PVA + POPZ III OH

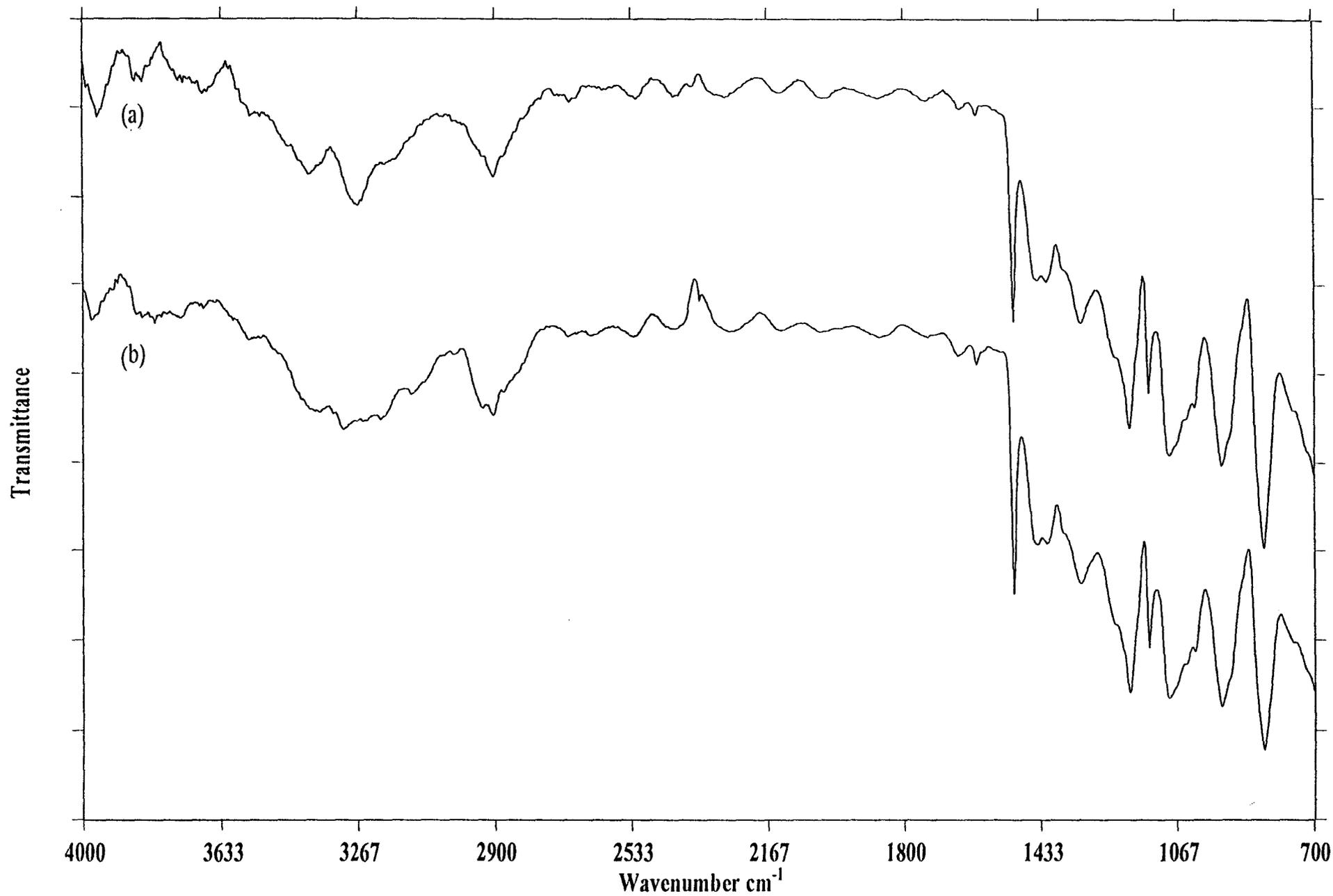


Figure 5.8 Spectres IR(ATR) du PVA + POPZ III OH avant (a) et après (b) le soxhlet

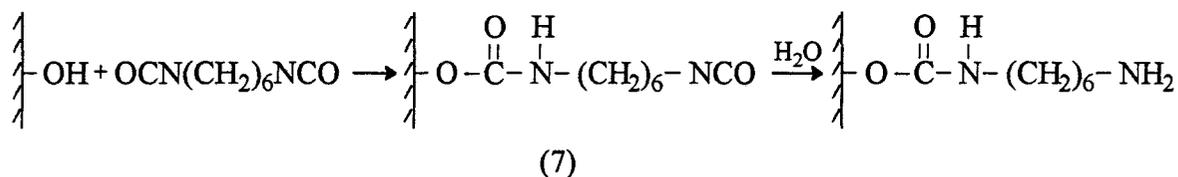
Les spectres IR (ATR) avant et après extraction sont représentés figure 5.8. Leur similitude montre que cette opération est sans effet et confirme la solidité des liaisons.

Disposant avec le POPZ IIIOH d'un polyphosphazène contenant un fort taux de fonctions hydroxyles (important par rapport à celui des fonctions allyliques dans le POPZ I ou anhydride succinique dans le POPZ IIAS), nous avons tenu à tester sa réactivité vis-à-vis d'un poly(vinyl alcool) porteur superficiellement de fonctions isocyanates $-N=C=O$. Ce greffage implique cette fois la formation de liaisons covalentes de type uréthane.

5.3 GREFFAGE DU POPZ IIIOH SUR UN PVA FONCTIONNALISE PAR UN DIISOCYANATE

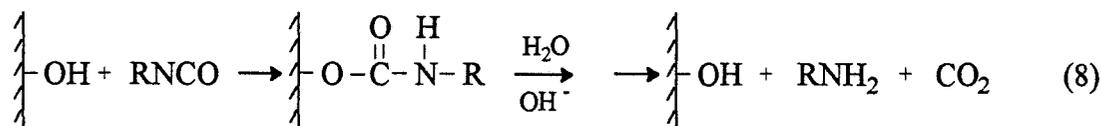
5.3.1 Modification superficielle du poly(vinyl alcool) à l'aide d'un diisocyanate

Plusieurs auteurs se sont déjà intéressés à ce type de modification. Caro et coll.⁽¹²⁾ en 1976 ont, par exemple, étudié la réaction du PVA vis à vis de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), dans le but d'y introduire superficiellement des fonctions amines primaires selon (7).



Ces fonctions amines peuvent ensuite être utilisées pour la fixation de biomolécules telles l'héparine (anticoagulant).

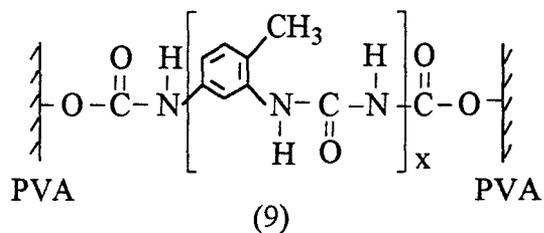
En 1980, Matsunaga et coll.⁽⁹⁾ ont réalisé l'uréthanation superficielle du PVA par réaction avec les n butyl, phényl et α naphtylisocyanates. L'hydrolyse alcaline des films ainsi fonctionnalisés provoque la libération des amines correspondantes selon (8).



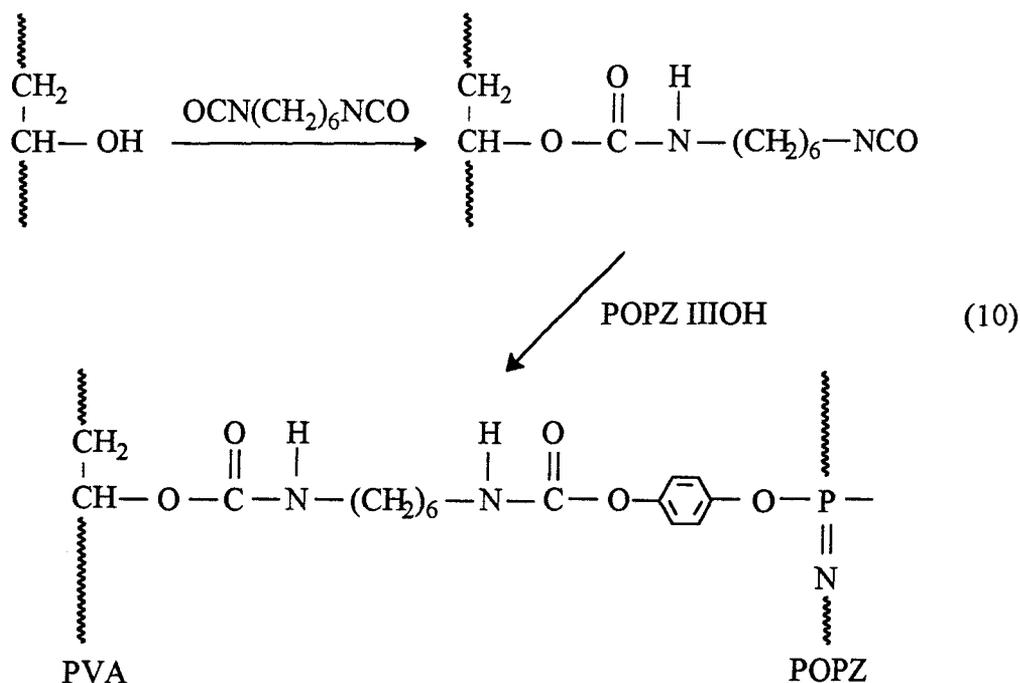
et leur titrage par spectrométrie de fluorescence permet de suivre la réaction .

Récemment enfin (1996) Li et coll.⁽¹⁰⁾ sont parvenu à obtenir des membranes asymétriques, par réticulation interfaciale à l'aide de diisocyanates (toluène diisocyanate TDI), d'hydrogels de poly(vinyl alcool). Dans ce cas, les ponts interchaînes sont constitués de liaisons

de type uréthane (réaction du TDI avec les OH du PVA) et de chaînes courtes de type polyurée provenant de la diamine formée par hydrolyse du TDI (9).



Dans notre cas, la réaction envisagée est de type (10).



5.3.1.1 Mode opératoire

Des films de PVA préalablement fixés dans les cadres en téflon puis séchés sont placés sur une plate-forme en nylon permettant de les maintenir dans une position verticale, laquelle est introduite dans un réacteur contenant 600ml de toluène et 30 ml d'hexaméthylène diisocyanate. L'ensemble est maintenu à 30°C pendant 24 heures. Après réaction les films sont lavés dans le toluène pour éliminer l'excès de HDI, puis séchés à 110°C.

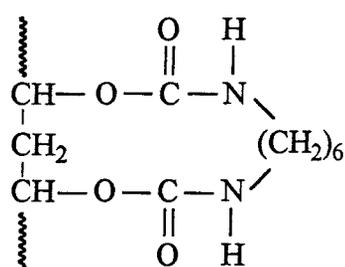
5.3.1.2 Caractérisation

La spectrométrie IR (ATR) ne permet pas de mettre en évidence la présence des fonctions isocyanates malgré l'intensité très grande de la bande représentative de la vibration d'élongation asymétrique du groupement $-N=C=O$ vers $\nu = 2270 \text{ cm}^{-1}$ qui les caractérise⁽¹¹⁾.

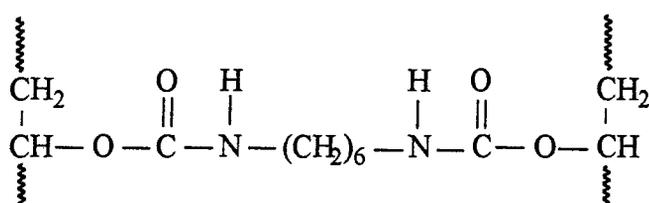
Seule l'analyse XPS le permet, de par la présence dans les spectres correspondants du pic N_{1s} . Le calcul des stoechiométries atomiques fournit une valeur nN/nC de l'ordre de 2×10^{-2} . Ce rapport qui est de 0,25 dans $OCN(CH_2)_6NCO$ serait de 0,2 en admettant la fixation d'un motif HDI par motif OH.



Le nombre de molécules de HDI ayant réagi superficiellement est donc extrêmement faible. Cela peut s'expliquer par le fait que travaillant avec un solvant qui n'a pas ou peu d'affinité pour le PVA (toluène), seule la surface peut être concernée. De plus, on peut supposer que seules les fonctions hydroxyles appartenant aux zones amorphes du PVA sont accessibles au réactif, or nous savons que le degré de cristallinité - calculé selon la relation de Sakurada⁽¹²⁾ - est de l'ordre de 60%. Le nombre de fonctions hydroxyles disponibles est donc extrêmement faible. Les conditions dans lesquelles se déroule la réaction (nature du solvant, large excès de HDI, température...) permettent enfin de supposer l'absence de pontages de type (11) et de réticulation superficielle du PVA selon (12).



(11)



(12)

5.3.2 greffage POPZ IIIOH-PVA fonctionnalisé

Des films de PVA ainsi fonctionnalisés par le HDI ont été traités par une solution de POPZ IIIOH ($I(\text{CH}_2\text{CH}_3)/I(\text{OCH}_3) = 0,14$) dans le THF à laquelle ont été ajoutées quelques gouttes de diméthyl aminopyridine afin de catalyser la réaction d'uréthanation. Le protocole opératoire utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe 5.2.

Les films traités ont été analysés par spectroscopie infrarouge ATR. Les spectres des films de PVA fonctionnalisé et non fonctionnalisé tous deux traités par une solution de POPZ IIIOH de concentration 50g/l sont représentés figure 5.9. Ils mettent en évidence la présence superficielle de POPZ. Leur similitude montre par ailleurs que la quantité déposée est sensiblement la même dans les deux cas. Le remplacement dans le PVA des fonctions hydroxyles de surface par des fonctions isocyanates est donc sans influence sur sa réactivité vis-à-vis d'un phosphazène hydroxylé.

5.3.3 Comparaison Poly(vinyl alcool)-polyéthylène

On pouvait s'attendre en réalisant les mêmes expériences à partir d'un POPZ IIIOH ($I(\text{CH}_2\text{CH}_3)/I(\text{OCH}_3) = 0,137$) et d'un substrat dépourvu de fonctions hydroxyles, à une absence de dépôt de phosphazène. Nous avons choisi pour cela des films de polyéthylène qui ont été traités par des solutions de POPZ III et POPZ IIIOH de concentrations 50g/l selon le protocole décrit paragraphe 5.2.

Les spectres IR (ATR) de ces films traités sont représentés figure 5.10. Si aucun dépôt n'est observé dans le cas d'un POPZ non hydroxylé, il n'en est pas de même dans celui du POPZ IIIOH, comme le montre le spectre correspondant (b). Cette présence, qui persiste même après le lavage des films avec le THF, ne peut s'expliquer que par :

- tout d'abord, une diffusion du POPZ IIIOH dans les couches superficielles du PE, qui résultent de l'affinité du PE pour le THF (le taux de gonflement du PE dans le THF est de 10% au bout de 5 heures)

- et enfin, l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires (POPZ IIIOH-POPZ IIIOH) rendant impossible le relargage du POPZ lors du lavage des films avec le THF.

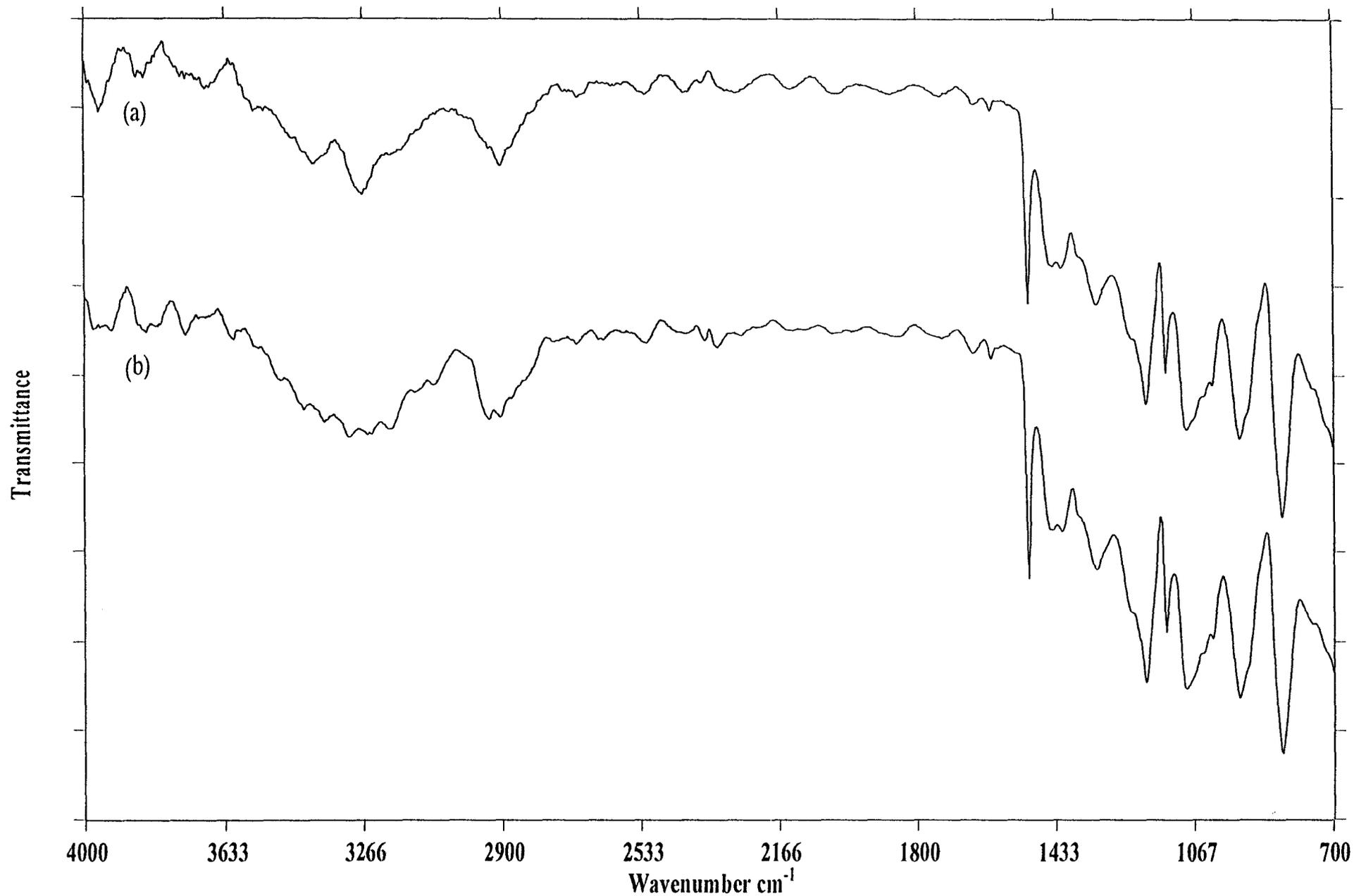


Figure 5.9 Spectres IR (ATR) des films de PVA + POPZ III OH (a) et PVA fonctionnalisé par le HDI + POPZ III OH (b)

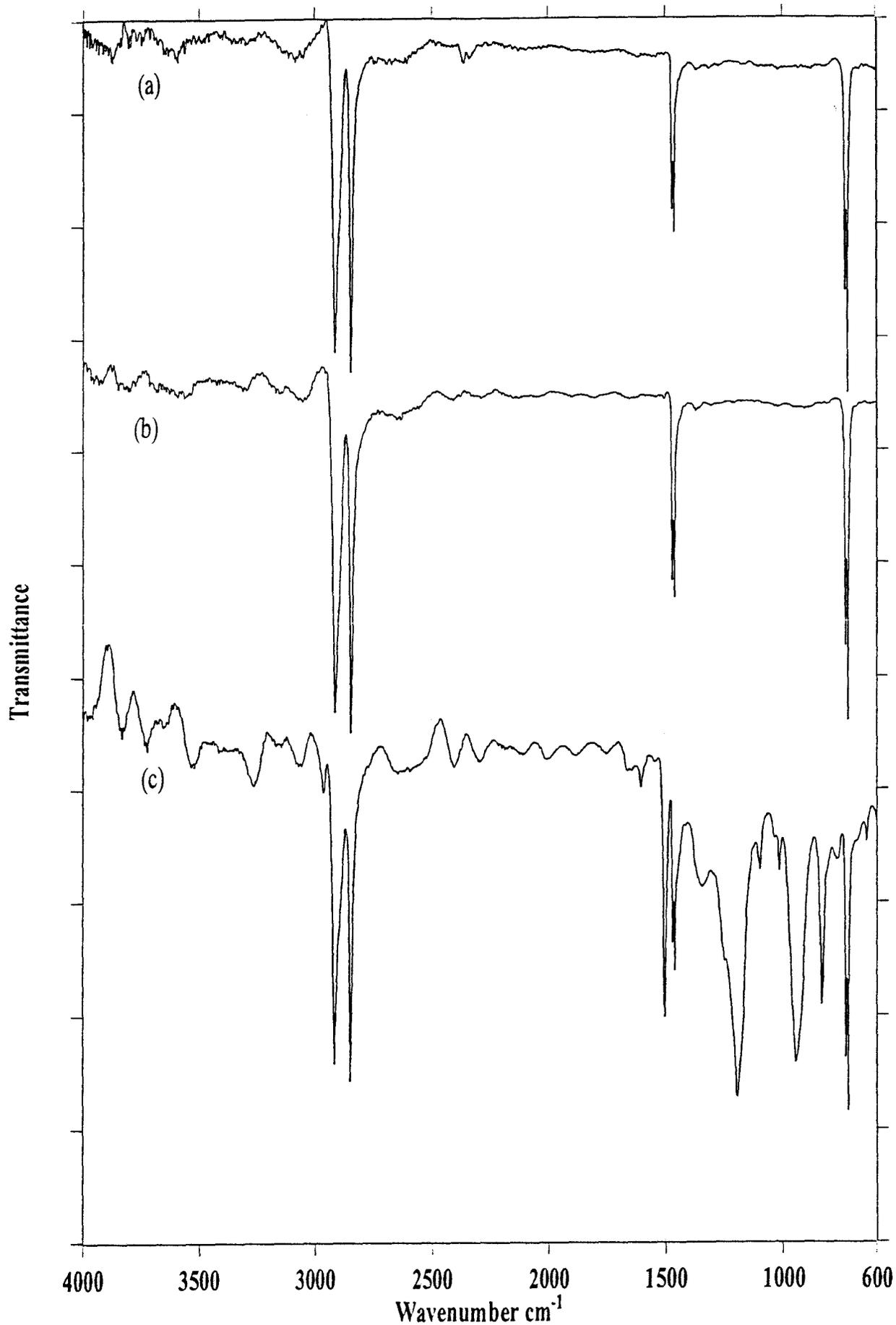


Figure 5.10 Spectres IR (ATR) des films de PE (a), PE + POPZ III (b), PE + POPZ III OH (c)

Ces résultats semblent donc montrer, que dans le cas du PVA la présence de phosphazène résulte d'une adhésion superficielle par liaisons hydrogène de type PVA-POPZ, et dans celui du polyéthylène d'une absorption du POPZ et de la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires de type POPZ-POPZ (Schéma (1)).

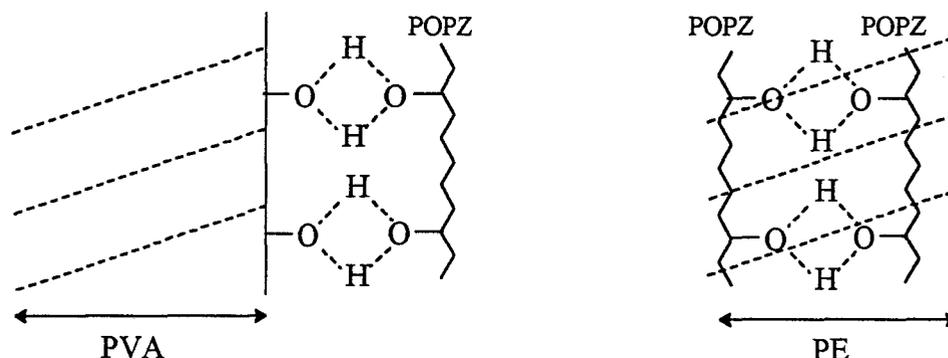


Schéma (1)

5.4 COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTES METHODES DE GREFFAGE

Il était intéressant à l'issue de ce travail, de pouvoir juger de l'efficacité des différentes méthodes de greffage utilisées.

Cela a été fait en comparant les spectres IR (ATR) de films de PVA traités à partir de solutions des différents polyphosphazènes (POPZ I, POPZ IIAS, POPZ ISi, POPZ IIIOH) de concentrations identiques (50g/l). Nous les avons superposé dans la figure 5.11.

En comparant les bandes à $\nu = 1024 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-OH}) + \delta(\text{O-H})$) dans le substrat PVA) et $\nu = 930$ et 1198 cm^{-1} ($\nu(\text{P-O-Ph}) + \nu(\text{P-N})$ et $\nu(\text{P=N})$) dans les POPZ), on peut constater que le greffage qui repose sur l'intervention de liaisons hydrogène est le moins efficace quant à la quantité de POPZ déposé. La faible densité de fonctions hydroxyles en surface du PVA explique ce résultat.

Le taux de greffage le plus élevé, est obtenu lorsque l'on utilise le silane comme agent de couplage. La fonctionnalisation et la réticulation simultanées en sont la cause.

Le greffage d'un polyphosphazène fonctionnalisé par l'anhydride maléique (POPZ IIAS), et celui se faisant par voie radicalaire en présence de peroxyde (POPZ I) donnent des résultats sensiblement identiques. Nous avons cependant vu précédemment que le second permettait de faire varier l'épaisseur de la couche de POPZ.

5.5 CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre

- que l'introduction de fonctions hydroxyles dans un poly(organophosphazène) permettait d'obtenir un matériau possédant vis à vis du PVA des propriétés d'adhésion de même type que les matériaux cellulosiques

- que le taux de greffage n'était pas modifié lors du remplacement des fonctions hydroxyles du PVA par des fonctions isocyanates

- que ce greffage était également possible en surface d'un substrat dépourvu de fonctions hydroxyles, le polyéthylène par exemple, en raison d'une adsorption du POPZ dans le substrat et la formation de liaisons hydrogène phosphazène-phosphazène.

5.6 BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. G. Pritchard, *poly(vinyl alcohol) Basic Properties and uses*, Mac Donald Technical and scientific : London (1970)
- (2) A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini, M. Gleria, F. Minto, *Macromolecules*, 25, 10, 2569 (1992)
- (3) J. M. Egly, A. Pousse, M. Brini, *Bull. Soc. chim.*, 72, 1357 (1972)
- (4) G. E. Coxon, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc.*, London, A. 3012 (1969)
- (5) M. S. Sennett, G. L. Hagnauer, R. E. Singler, G. Davies, *Macromolecules*, 19, 959 (1986)
- (6) H. G. Horn, F. Kolkmann, *Makromol. Chem.*, 183, 1833 (1982); H. G. Horn, F. Kolkmann, *Makromol. Chem.*, 183, 1833 (1982)
- (7) H. R. Allcock, S. Kwon, *Macromolecules*, 21, 1980 (1988)
- (8) S. V. Caro, C. S. Paik Sung, E. W. Merrill, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 3241 (1976)
- (9) T. Matsunaga, Y. Ikada, *A. C. S. Symposium Series*, 121, 391 (1980)
- (10) R. H. Li, T. A. Barbari, *J. Memb. Sci.*, 111, 115 (1996)
- (11) A. B. F. Duncan, W. Gordy, R. N. Jones, F. A. Matsen, C. Sandorfy, W. West, *Chemical applications of spectroscopy*, Interscience Publishers, London (1956)
- (12) I. Sakurada, *Kobunshi Gakkai*, 245 (1955)

CHAPITRE 6

ETUDE DU COMPORTEMENT DES
FILMS DE POLY(VINYL ALCOOL)
TRAITES PAR UN
POLY(ORGANOPHOSPHAZENE)
VIS-A-VIS DE LA VAPEUR D'EAU ET
DE L'OXYGENE

Les résultats décrits dans ce chapitre concernent la comparaison des transferts de vapeur d'eau et d'oxygène au travers de films de PVA recouverts ou non de polyphosphazène.

Les propriétés en perméation gazeuse des polymères à squelette inorganique n'ont été, à ce jour, qu'assez peu étudiées, hormis celles relatives aux polysiloxanes. Nous avons regroupé dans le tableau 6.1 les principaux polyorganophosphazènes⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾ testés, ainsi que les gaz ou mélanges de gaz concernés. Bien que présentant de grandes similitudes au niveau de la flexibilité de leurs chaînes⁽⁸⁾, les polyphosphazènes et les polysiloxanes diffèrent assez fortement au niveau de leur perméabilité aux gaz.

Poly(organophosphazènes)	Gaz ou mélange de gaz	Références
[NP(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂] _n [NP(OCH ₂ CH(CH ₃) ₂) ₂] _n [NP(OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃) ₂] _n [NP(OCH ₂ C(CH ₃) ₃) ₂] _n	He, Ne, Ar, Kr, Xe	(3)
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] _n	He, Ne, Ar, Kr, Xe H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO ₂ , He, O ₂ /N ₂	(11) (1)
[NP(OC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂) ₂] _n	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄ , O ₂ /N ₂ , O ₂ /CH ₄	(12)
[NP(OC ₆ H ₄ pEt) ₂] _n [NP(OC ₆ H ₄ mCF ₃) ₂] _n [NP(OC ₆ H ₄ m et p(CH ₃) ₂) ₂] _n [NP(OC ₆ H ₄ pCl) ₂] _n [NP(NHPr-n) ₂] _n [NP(NHPr-n)(Et ₂ N)] _n	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , He, O ₂ /N ₂	(1)
[NP(OC ₆ H ₅) ₂] _n	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄ , He	(1) et (12)

Tableau 6.1 Principaux polyorganophosphazènes testés en perméation gazeuse

Le polydiméthylsiloxane, par exemple, possède une perméabilité à l'oxygène d'environ $200 \cdot 10^{-15} \text{ mole.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1(9,10)}$ alors que celles du polyditrifluoroéthoxy- et polydiphénoxyphosphazènes sont de $40 \cdot 10^{-15}$ et $0,7 \cdot 10^{-15} \text{ mole.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ respectivement⁽⁷⁾.

Plusieurs facteurs fondamentaux influencent le transport d'un gaz au travers d'une membrane polymère. On peut citer la concentration et la nature de la molécule pénétrante

(taille, structure, polarité), la température à laquelle s'effectue le transfert ou encore la nature du polymère constituant la membrane (flexibilité de la chaîne, polarité, cristallinité et structure moléculaire) ⁽¹³⁾.

La première étude concernant le passage d'un gaz au travers d'une membrane polymère est à mettre à l'actif de Graham en 1866⁽¹⁴⁾. Le transfert de gaz était alors décrit comme résultant de trois étapes successives, la condensation et la dissolution du gaz sur une surface, la diffusion du liquide à travers la membrane et enfin son évaporation à la surface opposée. Ce passage au travers d'une membrane non poreuse est donc basé sur un mécanisme de sorption-diffusion-désorption des gaz, qui a depuis été modélisé^(15,16) et qui comprend deux étapes :

- Un état non stationnaire ou régime transitoire auquel correspond une accumulation de pénétrant dans la membrane en fonction du temps.

- Un état stationnaire obéissant à la loi de Fick et dans lequel le flux de pénétrant est constant en fonction du temps.

A l'état stationnaire, pour une température et une différence de pression partielle du pénétrant de part et d'autre du film constantes, le flux F obéit à la loi de Fick. Il est donné par la relation (1):

$$F = \frac{Q}{A \Delta t} \quad (1)$$

Dans laquelle F est exprimé en $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ lorsque la quantité perméée Q est exprimée en g, la surface d'échange A en m^2 , la différence de temps Δt en secondes

Le coefficient de perméabilité ou perméabilité P est défini comme le produit (2) d'un coefficient de diffusion D , qui est une grandeur cinétique, et d'un coefficient de solubilité S , qui est une grandeur thermodynamique ^(17,18).

$$P = D.S \quad (2)$$

D est relié à la dimension et à la forme de la molécule pénétrante ainsi qu'à la mobilité du polymère. S est relié aux interactions polymère-pénétrant et à la condensation plus ou moins facile du pénétrant.

A l'état stationnaire, la perméabilité est reliée au flux par la relation (3)

$$P = \frac{F}{p_1 - p_2} \cdot x \quad (3)$$

dans laquelle P est exprimé en $\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ lorsque le flux F est exprimé en $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, la différence des pressions partielles du pénétrant p_1-p_2 en Pa et l'épaisseur du film x en m⁽¹⁹⁾.

6.1 ETUDE DU TRANSFERT DE VAPEUR D'EAU

Cette étude a été réalisée en mesurant le coefficient de transmission à la vapeur d'eau (ou flux de vapeur d'eau) selon une méthode gravimétrique dérivée de la norme AFNOR NF H00-030 applicable aux films⁽²⁰⁾. Elle consiste à suivre la variation de masse au cours du temps d'une cellule de perméation en verre placée dans certaines conditions de température et d'humidité relative (HRe).

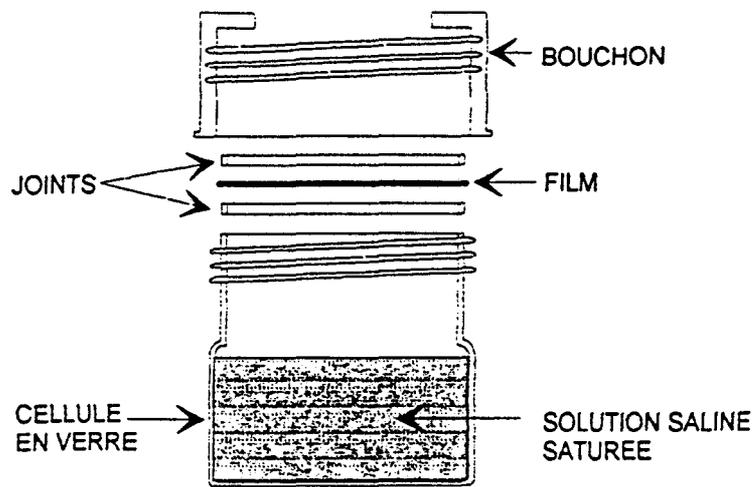
Le schéma représentatif de cette cellule est donné figure 6.1⁽²¹⁾. Le film, placé entre deux joints en téflon, est fixé sur la cellule au sein de laquelle règne une humidité relative de 84% obtenue à partir d'une solution saturée de chlorure de potassium. A cette valeur de HRe correspond une pression partielle de vapeur d'eau $p_1 = 2662$ Pa. La surface du film exposée au transfert est de $9,11 \text{ cm}^2$. Après pesée, la cellule munie de son film est introduite dans une enceinte ventilée et régulée en température ($T = 25^\circ\text{C}$) et humidité relative ($\text{HRe} = 22\%$ correspondant à une pression partielle de vapeur d'eau $p_2 = 697$ Pa obtenue à partir d'une solution saturée d'acétate de potassium).

Le suivi au cours du temps de la masse de la cellule permet alors de tracer la courbe quantité totale cumulée de vapeur d'eau ayant perméé au travers des films en fonction du temps, l'application des relations (1) et (3) permettant de calculer les valeurs du flux de vapeur d'eau F et de la perméabilité P .

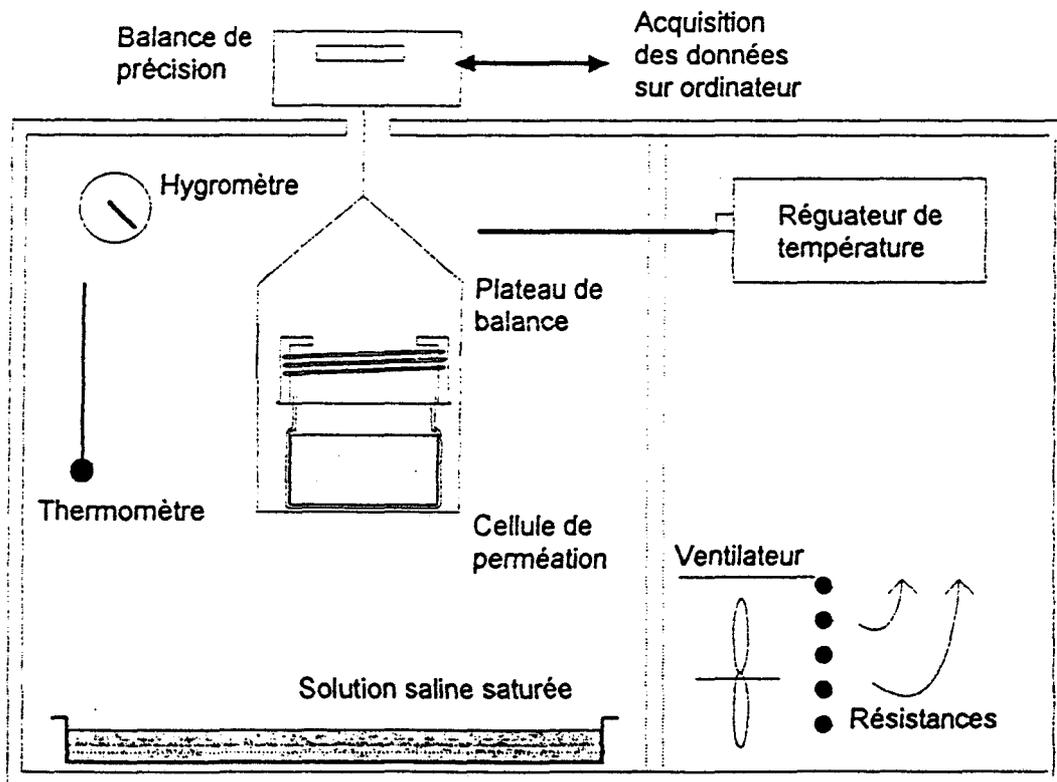
Deux séries d'expériences ont été réalisées.

- Dans la première, les films de PVA ont été traités par voie radicalaire en une seule étape, selon le protocole décrit chapitre 2. Dans ce cas, la quantité de phosphazène déposée varie en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation.

- Dans la seconde, le protocole opératoire est le même, si ce n'est que les films subissent une série de traitements successifs (1 à 12) à partir de la même solution d'imprégnation. Cette fois, la quantité de POPZ déposée varie en fonction du nombre de traitements.



Cellule de perméation en verre



Dispositif de mesure gravimétrique du flux de vapeur d'eau

Figure 6.1

Dans les deux cas, les épaisseurs des films après greffage ont été mesurées selon la méthode décrite en annexe.

6.1.1 Greffage mono-étape

Trois expériences ont été menées à partir de solutions de POPZ dans le toluène de concentrations 25, 55 et 100g/l. Le transfert de vapeur d'eau au travers des films de PVA traités a été examiné dans chaque cas sur des périodes de 3000 minutes.

Nous avons reporté dans le tableau 6.2, les variations de masse de la cellule de perméation en fonction du temps. Pour chaque concentration, plusieurs films de surfaces identiques ayant été traités simultanément, les valeurs reportées correspondent à la moyenne des mesures exprimées en grammes. Les mêmes variations obtenues dans le cas de films de PVA non traités y sont également rassemblées.

La figure 6.2 représente les variations de la quantité de vapeurs d'eau perméée (exprimée en g) en fonction du temps pour les films de PVA traités et non traités. L'application de la relation (1) permet également de calculer et de tracer les variations du flux de vapeur d'eau en fonction du temps.

Les graphes correspondants sont reportés dans la figure 6.3, ils mettent en évidence l'effet barrière présenté par les POPZ sur le transfert de la vapeur d'eau. Si cet effet est peu visible dans le cas d'un traitement réalisé à partir d'une solution de POPZ à 25 g/l, il le devient nettement lorsque la concentration est de 100 g/l. En effet, si dans le premier cas la quantité de vapeur d'eau perméée au bout de 3000 minutes est de l'ordre de 44 mg, elle est voisine de 20 mg dans le second.

C'est pour confirmer ce premier résultat, que nous avons soumis des films à une série de traitements successifs afin d'étudier les variations de ce transfert en fonction de l'épaisseur la couche de POPZ déposé.

Tableau 6.2 Traitements mono-étape. Variation de masse de la cellule de perméation et du flux de vapeur d'eau en fonction du temps

dt (min)	PVA		PVA-POPZ 25g/l		PVA-POPZ 55g/l		PVA-POPZ 100g/l	
	Q(g)	F x 10 ⁵ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Q(g)	F x 10 ⁵ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Q(g)	F x 10 ⁵ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Q(g)	F x 10 ⁵ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
195								
240	0,0046	1,95	0,004	1,7				
1020	0,0193	1,93	0,0174	1,74				
1040					0,0112	1,1	0,0085	0,83
1185					0,0122	1,05	0,009	0,77
1350					0,0136	1,03	0,0098	0,74
1378	0,0246	1,82	0,0226	1,67				
1500					0,0151	1,02	0,0113	0,77
1645					0,0165	1,02	0,0121	0,75
1693	0,0295	1,77	0,027	1,62				
2485	0,0411	1,68	0,0379	1,55				
2730					0,0255	0,95	0,0184	0,69
2740	0,0442	1,64	0,0406	1,51				
2855					0,0262	0,93	0,0188	0,67
3000					0,0276	0,94	0,0198	0,67
3030	0,0477	1,6	0,044	1,48				
Epaisseur (μm)	13,6		14,4		17,0		33,2	

Figure 6.2 Traitements mono-étape : Variation de la quantité perméée en fonction du temps

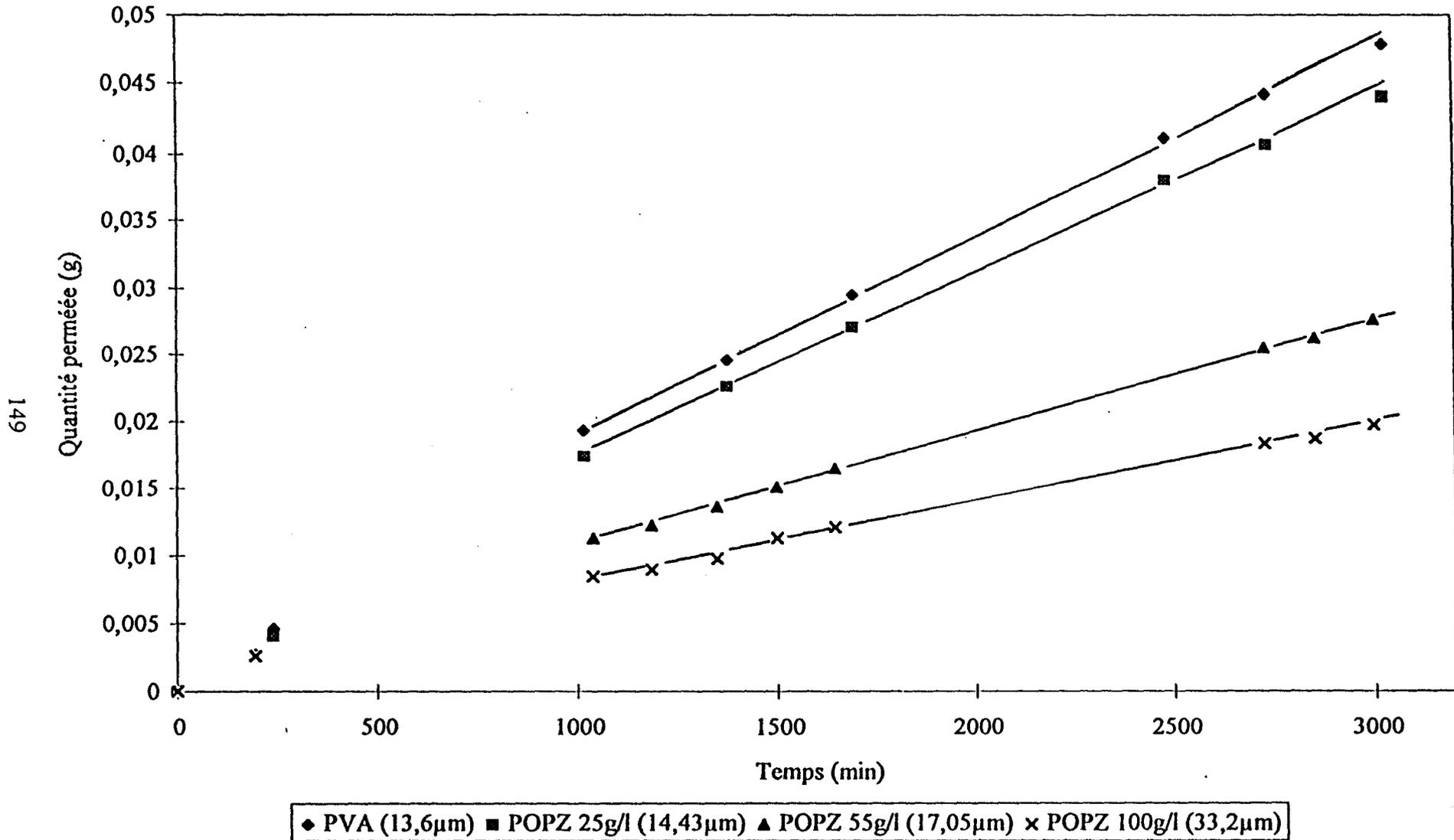
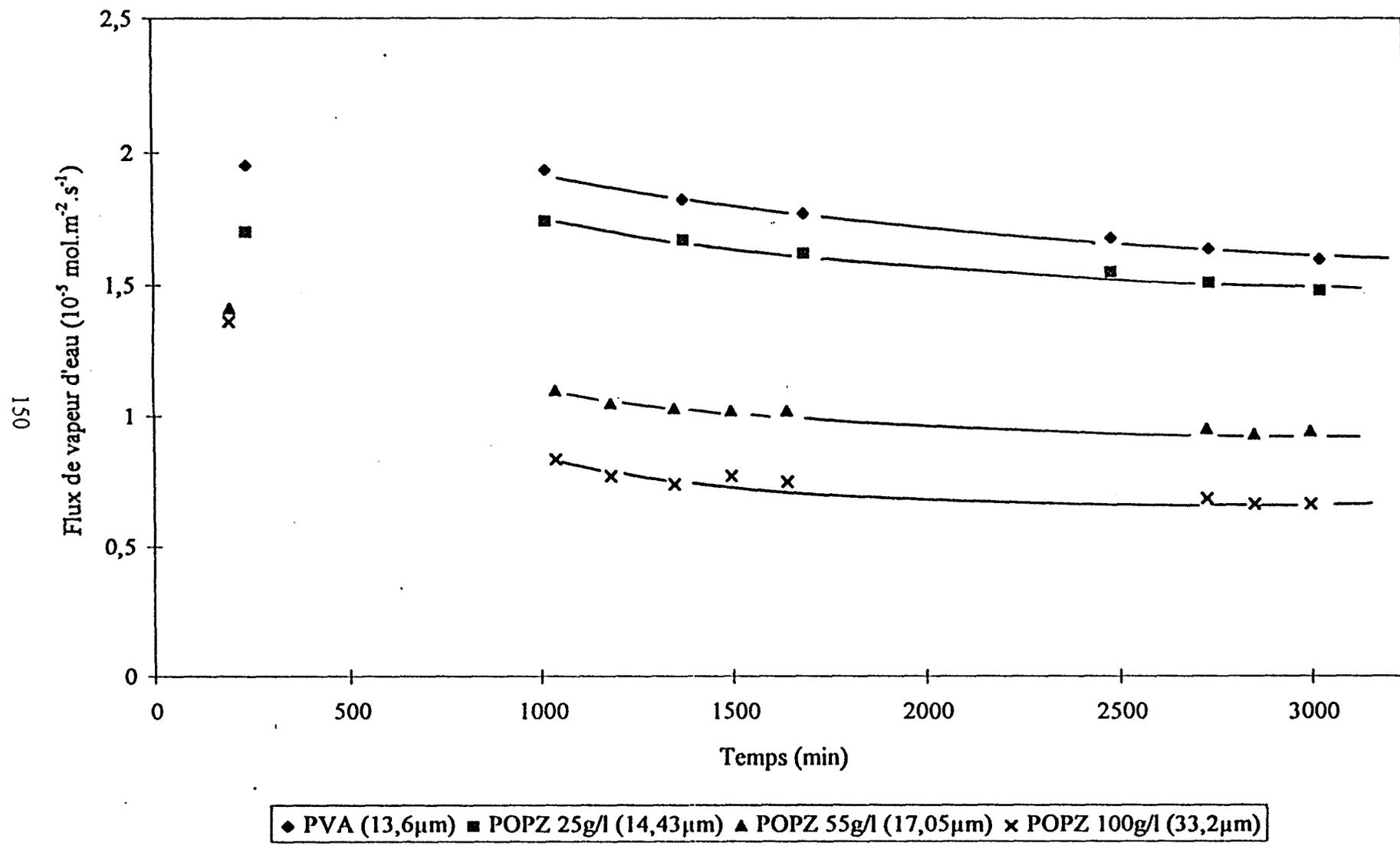


Figure 6.3 Traitements mono-étape. Variation du flux de vapeur d'eau en fonction du temps



6.1.2 Greffages successifs

Des films de PVA ont subi un nombre de traitements variant de 1 à 12 dans une solution de POPZ à 25g/l. A l'issue de chaque traitement, un film a été prélevé pour l'étude du transfert de vapeur d'eau.

Le tableau 6.3 regroupe les variations de masse de la cellule et les valeurs de flux en fonction du temps (de 195 min à 4460 min) obtenues pour des films ayant subi 2,3,7,8 et 12 traitements successifs.

Les graphes correspondants sont représentés figure 6.4 et 6.5. Par extrapolation de la partie linéaire de la courbe "quantité perméée en fonction du temps", on devrait pouvoir obtenir le temps de retard ("time-lag" θ) qui correspond à l'écart de temps existant entre l'entrée du pénétrant dans la membrane et l'établissement du régime stationnaire. Ce facteur permet d'atteindre ensuite le coefficient de diffusion apparent D_{app} par application de la relation (4):

$$D_{app} = \frac{x^2}{6\theta} \quad (4)$$

où x représente l'épaisseur du film exprimée en mètres et θ le temps de retard exprimé en secondes.

La détermination de θ n'est pas possible dans notre cas, vraisemblablement en raison de l'existence d'une concentration initiale en pénétrant non nulle, d'une affinité entre le polymère et le perméant ainsi que d'une diffusion et d'un établissement du régime stationnaire rapides⁽¹³⁾⁽²⁰⁻²²⁾ (coefficients de diffusion $\geq 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁽⁷⁾).

La perméabilité P , quant à elle, peut être obtenue à partir de la valeur du flux à l'état stationnaire. L'application de la relation (3) a permis d'obtenir les résultats reportés dans le tableau 6.4. Ils font apparaître une légère augmentation de la perméabilité P avec l'épaisseur de la couche de POPZ déposé (figure 6.6).

Cependant, ces valeurs de perméabilité sont à considérer avec précaution car elles ne sont théoriquement valables que si l'on se trouve dans le cas idéal où la relation (3) s'applique, à savoir, celui d'une membrane homogène et d'une indépendance des coefficients D et S vis-à-vis de la concentration et de l'épaisseur du film⁽²⁵⁾. De toute évidence, ce cas idéal n'est pas respecté. D'une part, la membrane doit être considérée comme la succession de trois couches

POPZ-PVA-POPZ. Deux de ces couches ne sont pas homogènes, en effet, nous avons vu chapitre 2 qu'à la réaction de greffage PVA-POPZ venait s'ajouter la réticulation du POPZ, dont le taux doit varier à chaque nouveau traitement. D'autre part, la solubilisation de la vapeur d'eau dans le PVA hydrophile se fait sûrement plus facilement que dans le POPZ hydrophobe. Et enfin, on observe généralement un non respect de la loi de Fick pour la plupart des matériaux hydrophiles vis à vis du transfert de vapeur d'eau ⁽²⁶⁾.

La valeur du flux à l'état stationnaire reste donc le critère le plus représentatif pour la mise en évidence de l'effet barrière du POPZ vis-à-vis de la vapeur d'eau.

La mesure des épaisseurs des films après traitement permet de tracer le graphe représentant les variations du flux en fonction de l'épaisseur de la couche de POPZ (les valeurs du flux à l'état stationnaire étant calculées à partir de la courbe "flux de vapeur d'eau en fonction du temps"). Il est représenté figure 6.7. Ces résultats, qui confirment ceux obtenus dans le cas du greffage monoétape montrent que la couche de POPZ déposée à la surface des films doit être importante pour obtenir un effet barrière significatif. C'est ainsi que le passage d'un film de PVA non traité d'épaisseur 13,6 µm à un film traité d'épaisseur 42,2 µm (à cette dernière valeur correspond une couche de POPZ de 14,3 µm sur chaque face) provoque une diminution du flux de vapeur d'eau de l'ordre de 45% (de 1,51.10⁻⁵ mole/m².s à 0,83.10⁻⁵ mole/m².s).

Même si les calculs de perméabilité sont incertains, l'analogie entre la résistance au transfert de vapeur d'eau et la résistance au transfert de chaleur permet de comparer la perméabilité du POPZ avec celle du PVA. Les films de PVA traités POPZ peuvent, en effet, être considérés comme la succession de trois couches POPZ-PVA-POPZ déposées en série, et dans ce cas la résistance au transfert de vapeur d'eau de ce multicouche est la somme des résistances du PVA et du POPZ (4):

$$R_{\text{PVA-POPZ}} = R_{\text{PVA}} + R_{\text{POPZ}} \quad (4)$$

R étant relié à la perméabilité par l'équation (5)

$$R = \frac{x}{P} \quad (5)$$

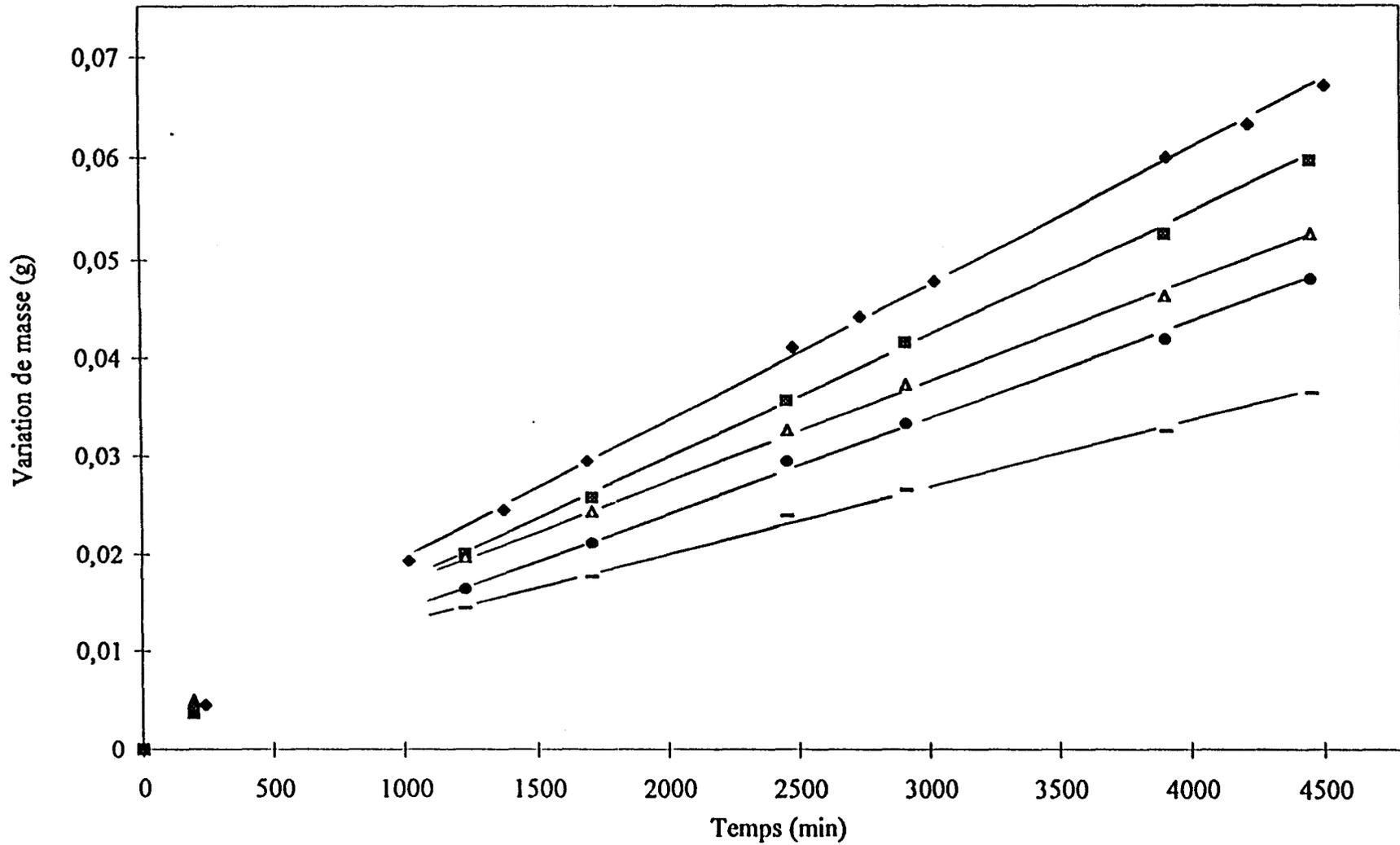
dans laquelle x représente l'épaisseur du film et P la perméabilité.

Ce modèle a été appliqué aux films ayant subi 3, 7, 8 et 12 greffages successifs. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 6.5. D'après ceux-ci, la perméabilité à la vapeur d'eau du poly(organophosphazène) semble donc plus élevée que celle du PVA.

Tableau 6.3 Traitements successifs. Variation de masse de la cellule de perméation et du flux de vapeur d'eau en fonction du temps

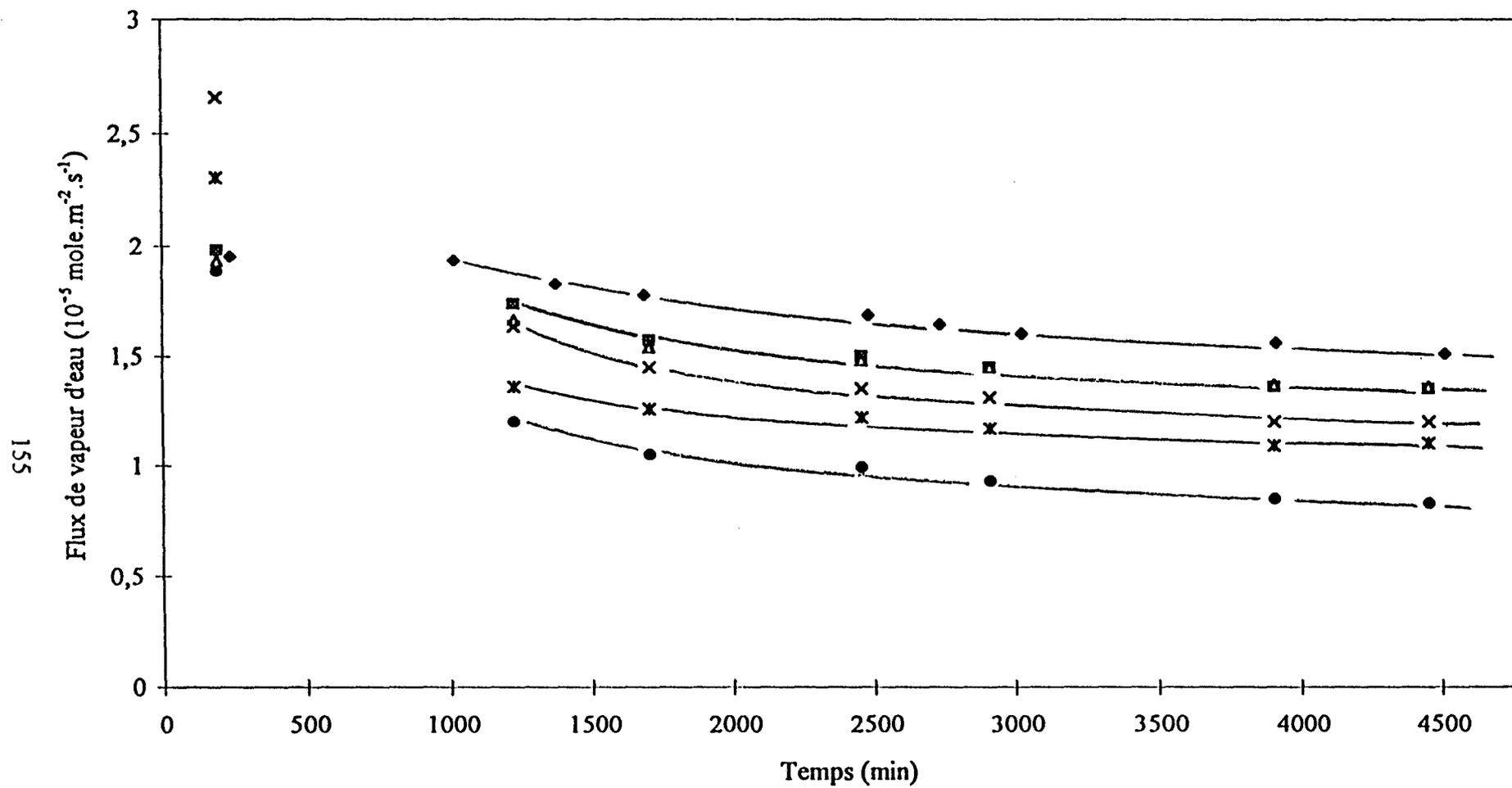
dt (min)	PVA		2 traitements		3 traitements		7 traitements		8 traitements		12 traitements	
	Q (g)	F x 10 ⁵ (mol/m ² .s)	Q (g)	F x 10 ⁵ (mol/m ² .s)	Q (g)	F x 10 ⁵ (mol/m ² .s)	Q (g)	F x 10 ⁵ (mol/m ² .s)	Q (g)	F x 10 ⁵ (mol/m ² .s)	Q (g)	F x 10 ⁵ (mol/m ² .s)
195			0,0038	1,98	0,0037	1,93	0,0051	2,66	0,0044	2,3	0,0036	1,88
240	0,0046	1,95										
1020	0,0193	1,93										
1230			0,0209	1,73	0,0201	1,66	0,0197	1,63	0,0165	1,36	0,0145	1,2
1378	0,0246	1,82										
1693	0,0295	1,77										
1710			0,0264	1,57	0,0258	1,54	0,0244	1,45	0,0212	1,26	0,0177	1,05
2460			0,0362	1,5	0,0358	1,48	0,0327	1,35	0,0295	1,22	0,024	0,99
2485	0,0411	1,68										
2740	0,0442	1,64										
2915			0,0416	1,45	0,0416	1,45	0,0374	1,31	0,0334	1,17	0,0266	0,93
3030	0,0477	1,6										
3910			0,0523	1,36	0,0526	1,37	0,0463	1,2	0,0419	1,09	0,0326	0,85
3920	0,06	1,56										
4460			0,0592	1,35	0,0596	1,36	0,0526	1,2	0,048	1,1	0,0365	0,83
4520	0,0672	1,51										
∞		1,5		1,28		1,31		1,1		1,02		0,76
Epaisseur (μm)	13,6		15,9		17,2		22,4		26,6		42,2	

Figure 6.4 Traitements successifs. Variation de la quantité perméée en fonction du temps



◆ PVA (13,6µm) ■ 3 traitements (17,2µm) ▲ 7 traitements (22,4µm) ● 8 traitements (26,6µm) - 12 traitements (42,2µm)

Figure 6.5 Traitements successifs. Variation du flux de vapeur d'eau en fonction du temps



◆ PVA ($13,6\mu\text{m}$)	■ 2 traitements ($15,9\mu\text{m}$)	▲ 3 traitements ($17,2\mu\text{m}$)	× 7 traitements ($22,4\mu\text{m}$)
× 8 traitements ($26,6\mu\text{m}$)	● 12 traitements ($42,2\mu\text{m}$)		

Tableau 6.4 Traitements successifs. Variation de la perméabilité à la vapeur d'eau et du flux en fonction de l'épaisseur déposée de POPZ

Films	Epaisseur moyenne déposée de POPZ (μm)	Perméabilité $\times 10^{15}$ ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)	Flux $\times 10^5$ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
PVA	0	103,8	1,5
2 traitements	1,15	103,5	1,28
3 traitements	1,8	113,8	1,3
7 traitements	4,4	125,4	1,1
8 traitements	6,5	138,0	1,02
12 traitements	14,3	163,2	0,76

Tableau 6.5 Traitements successifs. Perméabilité du POPZ calculé d'après le modèle des résistances en série

Films	Epaisseur moyenne déposée de POPZ (μm)	Perméabilité $\times 10^{15}$ ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
3 traitements	1,8	178,7
7 traitements	4,4	187,2
8 traitements	6,5	210,5
12 traitements	14,3	224,1

Figure 6.6 Traitements successifs. Variation de la perméabilité à la vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur déposée de POPZ

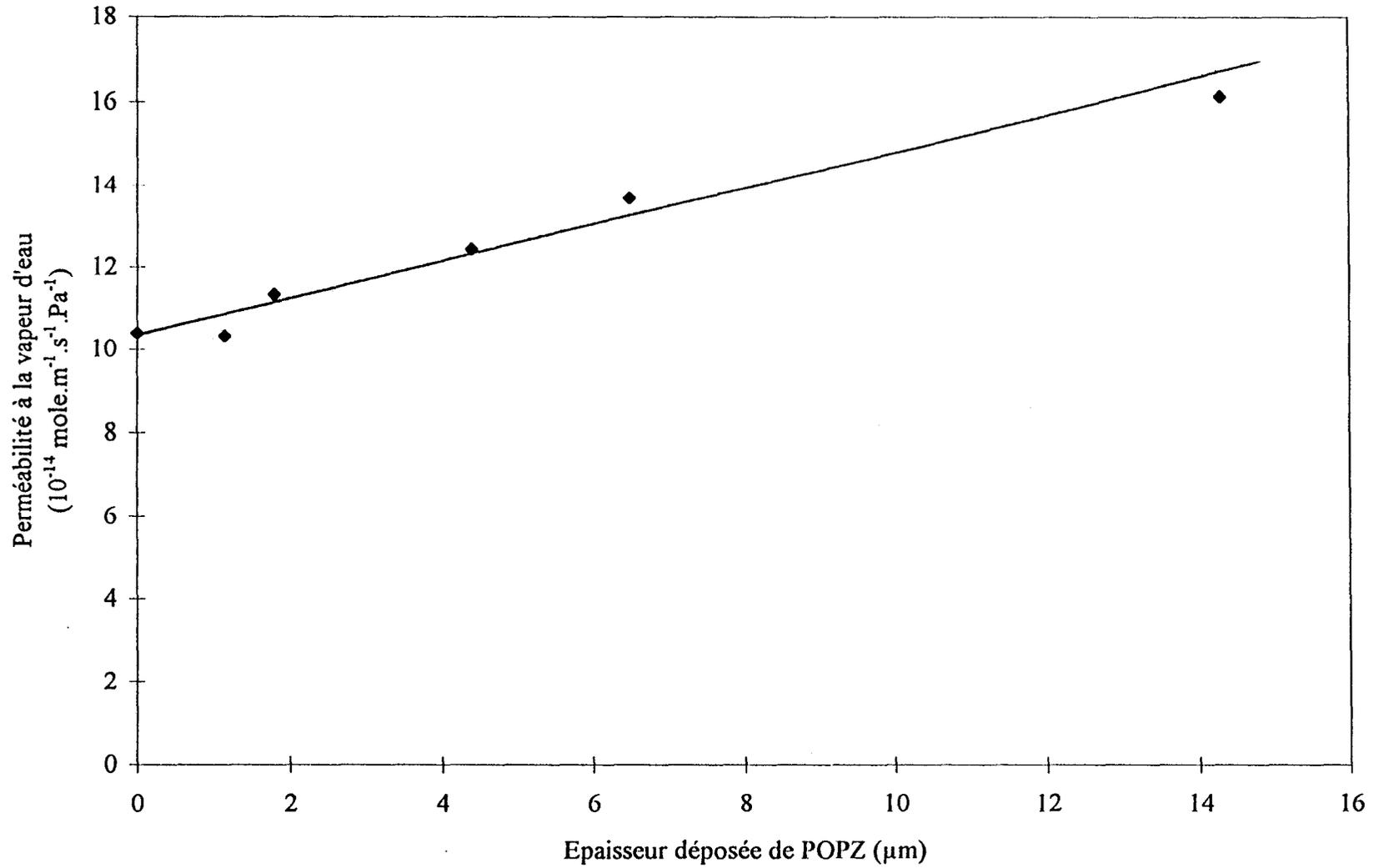
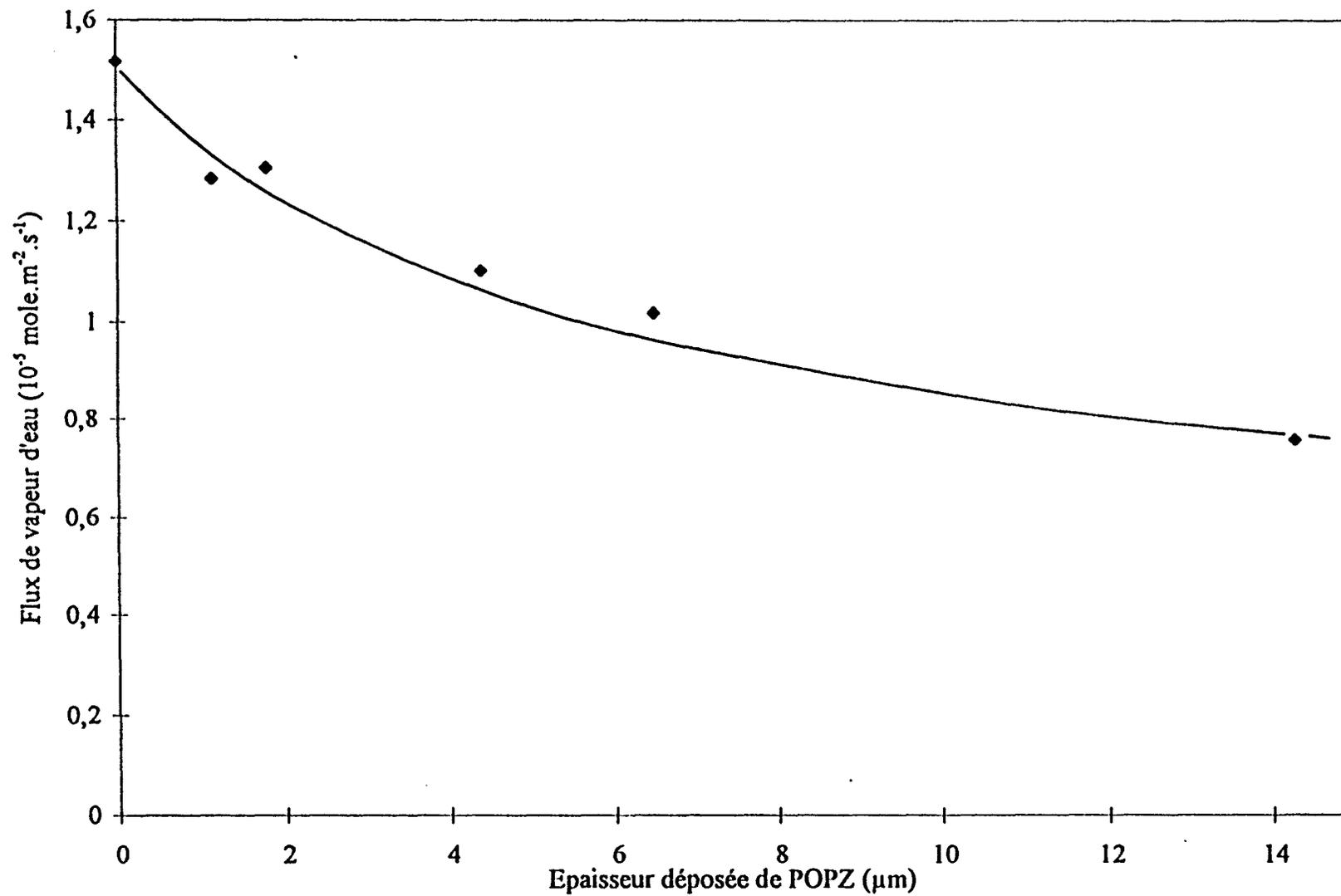


Figure 6.7 Traitements successifs. Variation du flux de vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur déposée de POPZ



6.2 ETUDE DU TRANSFERT D'OXYGENE

En atmosphère sèche, les propriétés barrières du PVA vis à vis de l'oxygène sont reconnues pour être parmi les meilleures que présentent les résines synthétiques. Cependant, ces performances sont fortement diminuées, lorsque l'humidité augmente ($H_{Re} > 60\%$) ou lorsque le degré d'hydrolyse du PVA décroît au dessous de 95%. La figure 6.8 représente les variations de la perméabilité à l'oxygène d'un PVA hydrolysé à 99,9 % (D.P. = 1750) ⁽²⁷⁾.

Il était donc intéressant d'étudier l'éventuelle influence du polyphosphazène sur le transfert d'oxygène au travers de nos films en présence d'air sec ($H_{Re} = 0\%$) et humide ($H_{Re} = 84\%$). Pour cela, quatre séries de films ont été testés : des films de PVA non traités et des films traités à partir de solutions de POPZ à 25, 55 et 100g/l.

La méthode utilisée pour cette étude a été développée au laboratoire de génie des procédés alimentaires et biotechnologiques de l'Ecole Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation de Dijon. Il s'agit d'une méthode d'étude dynamique des flux par chromatographie ⁽²¹⁾.

La cellule de perméation utilisée est représentée figure 6.9. Elle est composée de deux chambres séparées par le film étudié de surface 15,9 cm², balayées par un courant gazeux d'hélium de 30 ml/min, et maintenues à une pression totale identique et constante. Dans ce cas, le transfert n'est dû qu'à la différence de pressions partielles du gaz étudié de part et d'autre du film.

Dans le cas de l'oxygène, l'une des faces du film est balayée par de l'air sec ou humide ($H_{Re} = 84\%$), l'autre par de l'hélium sec ou humide ($H_{Re} = 84\%$) (l'humidité des gaz est obtenue par barbotage du gaz considéré dans une solution saturée de chlorure de potassium), l'hélium permettant la récupération de l'oxygène qui traverse le film.

A intervalles de temps réguliers, 1ml de gaz à analyser est injecté dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse et analysé. Les gaz non condensables (H_2 , O_2 , N_2) ainsi que la vapeur d'eau sont dosés à l'aide d'un détecteur à conductibilité thermique (T.C.D.) et les composés ionisables à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.), les deux détecteurs étant montés en série (figure 6.10). La teneur en oxygène de l'air comprimé balayant la chambre amont est de 20,9% ce qui correspond à une pression partielle en oxygène de 23116 Pa. Cette même pression est de 0 Pa dans la chambre aval (Hélium).

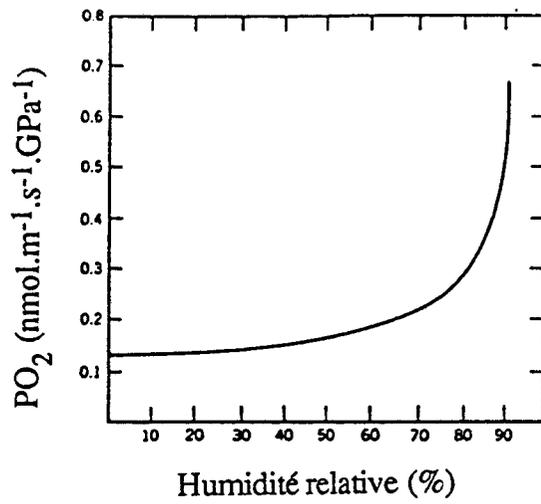


Figure 6.8 Variations de la perméabilité à l'oxygène d'un PVA hydrolysé à 99,9% (D. P. = 1750)

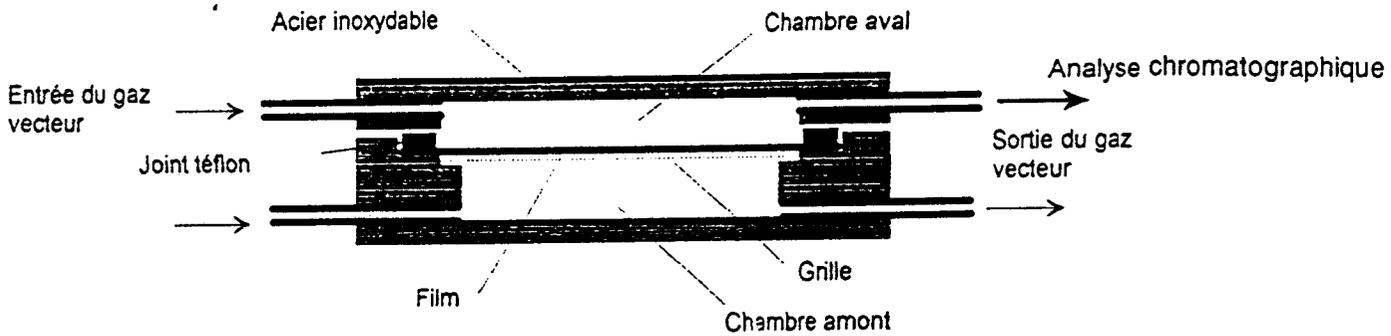


Figure 6.9 Cellule de perméation

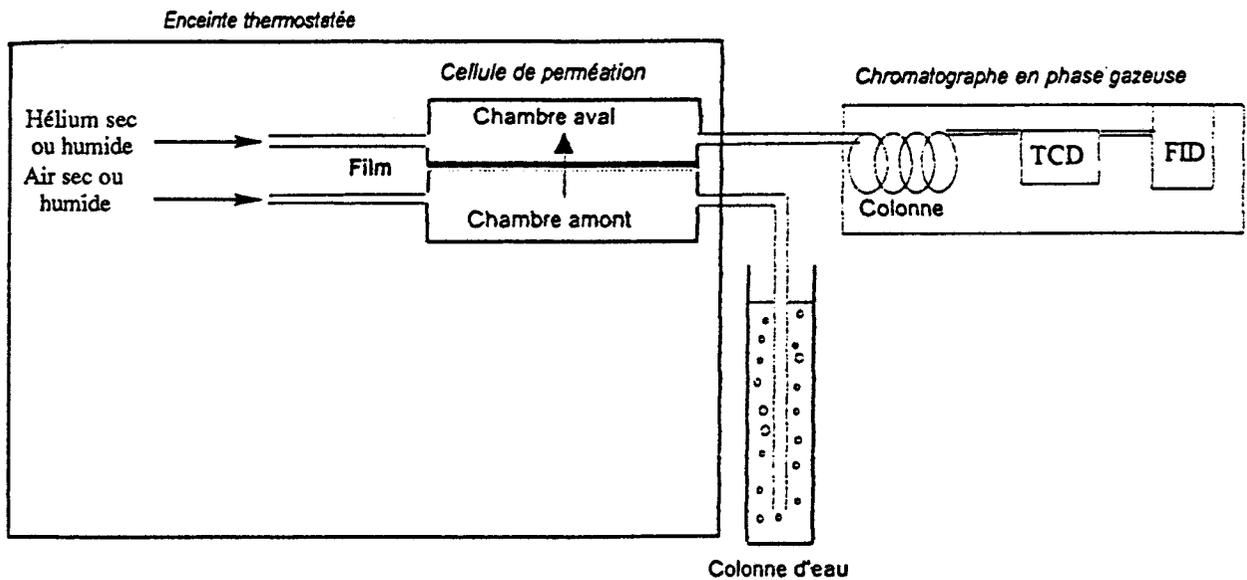


Figure 6.10 Dispositif de mesure dynamique des flux de perméat par une technique d'analyse chromatographique

Sur le tableau 6.6, sont représentés les flux d'oxygène en atmosphère humide ou sèche en fonction de l'épaisseur de POPZ déposée. L'examen de ce tableau montre que le flux d'oxygène reste sensiblement le même quelque soit l'épaisseur de la couche de POPZ et l'humidité relative. Le polyphosphazène n'a donc qu'un effet négligeable sur le transfert d'oxygène, et l'effet barrière n'est assuré que par le substrat PVA. Cela se traduit donc par une augmentation de la perméabilité avec l'épaisseur du complexe PVA-POPZ. Elle passe par exemple de $1,46 \cdot 10^{-15}$ à $3,66 \cdot 10^{-15}$ mole.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ (HRe = 0%) lorsque la concentration passe de 25 à 100g/l.

A l'état stationnaire, le flux d'oxygène restant constant et celui de la vapeur d'eau diminuant, leur rapport permet de caractériser les films modifiés. Ce rapport $F(\text{H}_2\text{O})/F(\text{O}_2)$ voisin de 6 lorsque l'épaisseur de la couche de POPZ est faible ($< 0,5 \mu\text{m}$) diminue de moitié pour une épaisseur d'environ $10 \mu\text{m}$.

6.3 EVOLUTION DES ANGLES DE CONTACT

Cette étude a consisté à mesurer la variation, sur une période de 7 à 300 secondes, des angles de contact vis-à-vis de l'eau de films de PVA non traités et de films de PVA ayant subi 1, 3, 5, 7, 8 et 10 traitements. Dans chaque cas, plusieurs mesures sur des zones différentes du film et sur chaque face ont été réalisées.

La figure 6.11 qui représente les variations correspondantes en fonction du temps, permet les remarques suivantes :

- Le caractère hydrophobe conféré par le POPZ est mis en évidence par le passage d'un angle initial de 30° dans le cas du PVA non traité à une valeur variant de 91° à 95° dans celui des films de PVA traités.

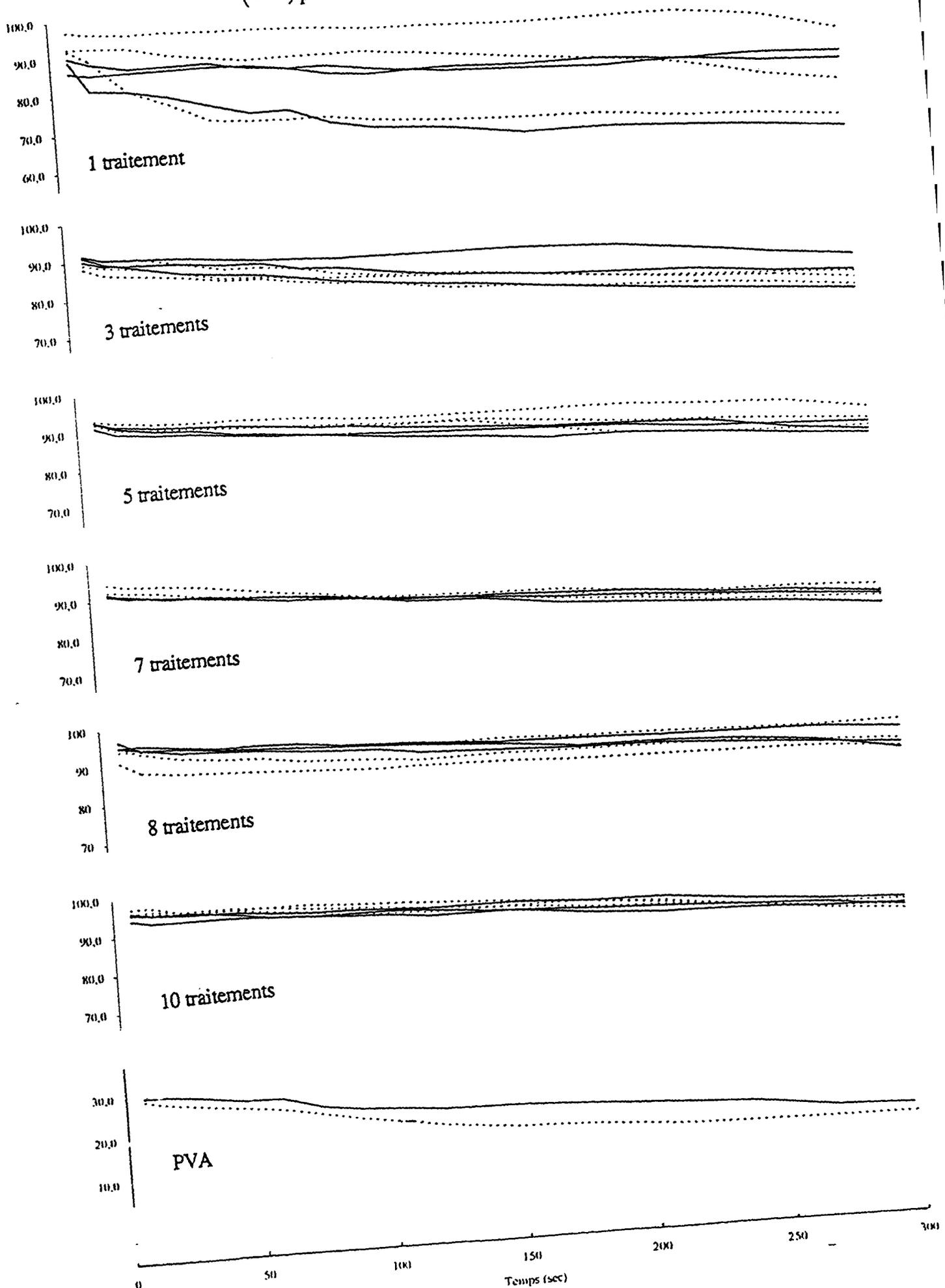
- Un effet de la face des films existe. Il est d'autant plus important que la quantité de POPZ déposé est faible. Cet effet est le signe d'un recouvrement non uniforme des films ou de la présence de défauts liés aux conditions expérimentales.

- Il ne semble pas qu'il y ait de différence vraiment significative dans la cinétique de sorption de l'eau par un film de PVA et un film de PVA recouvert de POPZ. La diminution constatée du flux de vapeur d'eau avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de POPZ semble donc surtout dépendre de l'étape de diffusion pour laquelle les caractéristiques physiques du milieu jouent un rôle important (le taux de réticulation en particulier). Même si les

Tableau 6.6 Traitements mono-étape. Variations du flux d'oxygène en atmosphère humide ou sèche en fonction de l'épaisseur de POPZ déposé

Humidité relative HRe (%)	PVA		PVA-POPZ 25g/l		PVA-POPZ 55g/l		PVA-POPZ 100g/l	
	$F \times 10^5$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$P \times 10^{15}$ (mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$F \times 10^5$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$P \times 10^{15}$ (mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$F \times 10^5$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$P \times 10^{15}$ (mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$F \times 10^5$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$P \times 10^{15}$ (mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
0	2,44	1,46	2,62	1,61	2,64	1,92	2,55	3,66
84	2,38	1,43	2,33	1,42	2,52	1,83	2,45	3,51
F(H ₂ O)/F(O ₂)	6,6		6,2		3,6		2,6	
Epaisseur (μm)	13,9		14,2		16,8		33,2	

Figure 6.11 Evolution des angles de contact $\theta(^{\circ})$ en fonction du temps (s.)
 (-----) première face ; (—) deuxième face



deux phénomènes étudiés (transfert de vapeur d'eau et sorption d'eau liquide) sont différents.

6.4 CONCLUSION

En résumé, la mesure du coefficient de transmission à la vapeur d'eau (flux) pour des films de PVA de PVA recouverts de couches de POPZ d'épaisseurs variables, nous a permis de mettre en évidence un effet barrière du poly(phosphazène) sur le transfert de vapeur d'eau.

L'étude de la variation de ce coefficient en fonction de l'épaisseur de la couche de phosphazène déposé, montre que celle-ci doit être importante pour obtenir un effet significatif (diminution de l'ordre de 45% pour une épaisseur d'environ 15 μ m).

L'assimilation des complexes tri-couches POPZ-PVA-POPZ obtenus, à un modèle de résistances en série permet de montrer que le POPZ est plus perméable à la vapeur d'eau que le PVA.

L'étude du transfert d'oxygène montre, quant à elle, que le flux reste du même ordre de grandeur quelles que soient l'humidité relative et la quantité de POPZ déposée. Ce dernier n'altère donc pas les excellentes qualités barrières du PVA vis-à-vis de l'oxygène.

Enfin, l'évolution des angles de contact vis-à-vis de l'eau semble prouver, que c'est l'étape de diffusion de l'eau au travers de la couche de POPZ qui est responsable de la diminution du flux de vapeur d'eau quand son épaisseur augmente.

6.5 BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Kajiwara, *Sep. Sci. Technol.*, 26, 6, 841 (1991)
- (2) R. R. Mc Caffrey, D. G. Cummings, *Sep. Sci. Technol.*, 23, 12&13, 1627 (1988)
- (3) T. Hirose, K. J. Mizoguchi, *Appl. Polym. Sci.*, 43, 891 (1991)
- (4) T. Hirose, Y. Kamiya, K. Mizoguchi, *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 809 (1989)
- (5) K. Mizoguchi, Y. Kamiya, T. Hirose, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.* 29, 695(1991)
- (6) M. J. Kajiwara, *Mater. Sci. Lett.* 7, 102 (1988)
- (7) H. R. Allcock, C. J. Nelson, W. D. Coggio, I. Manners, W. J. Koros, Walker, D. R. B.; Pessan, L. A. *Macromolecules*, 26, 1493 (1993)
- (8) H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds* Academic Press New York (1992)
- (9) V. J. Stannet, *Membr. Sci.* ,3 , 97 (1978)
- (10) T. Higashimura, T. Masuda, M. Okada, *Polym. Bull.*, 10, 114 (1983)
- (11) F. J. Hirose, *Appl. Polym. Sci.*, 38, 809 (1989)
- (12) S. N. Gaeta, E. Drioli, A. Basile, H. Zhang, *Desalination*, 80, 181 (1991)
- (13) G. A. Gordon, A. Rauve, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 70 (1980)
- (14) T. Graham, *Philos. Mag.*, Ser, 4, 32, 401 (1866)
- (15) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion.* 2^o Ed. Clarendon Oxford U. K. (1975)
- (16) C.E. Rogers, *Polymer permeability.* Ed. Comyn J., Elsevier Applied Science New York, 2, 11 (1985)
- (17) R.T. Chern, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, U. T Stannet,. *Material Science of Synthetic Membranes*; A. C. S. Symposium Series 269; D. R. Lloyd, Ed.; *American Chemical Society* : Washington, D. C. Chapter 2(1985)
- (18) W. J. Koros, G. K Fleming, S. M Jordan, T. H. Kim, H. H. Hoehn, *Prog. Polym. Sci.*, 13, 339 (1988)
- (19) B. S. 4618. *Recommendations for the presentation of plastics design data : Data on diffusion.* British standards Institution, London, U. K. (1974)
- (20) AFNOR NF H00-030. Association Française de Normalisation "Détermination du coefficient de transmission à la vapeur d'eau pour matières en feuilles" (1974)
- (21) Debeaufort, F. Thèse Université de Bourgogne (1994)
- (22) R. M. Felder, *J. Memb. Sci.*, 3, 15, (1978)
- (23) M. Lomax. *Polym. Test.*, 1, 105 (1980)

- (24) R. R. Chao, H. H. Rizvi, "*Food Packaging Interactions*" Hotchkiss J. H. (Ed) Am. Chem. Soc., Washington D. C., USA 216 (1988)
- (25) P. Meares, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, B*, 278, 113 (1977)
- (26) H. G. Schwartzberg, "*Food packaging and Preservation, Theory and Practise*" Mathlouthi M. (Ed) Elsevier Appl. Sci., New York, USA 115 (1986)
- (27) K. Toyoshima, *Poly(vinyl alcohol)* John Wiley & Sons LTD London 339 (1973)

CONCLUSION

L'objectif des travaux décrits dans cette thèse était de mettre au point différentes procédures permettant de greffer des poly(organo)phosphazènes, à la surface de films de poly(vinyl alcool) (PVA) en vue d'en élargir les applications.

Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les différentes voies de synthèse et propriétés des polyorgano)phosphazènes (POPZ). Des généralités concernant les substrats PVA et copolymère (éthylène-vinyl alcool) (EVOH), ainsi que les modifications de surfaces y sont également reportées.

Pour atteindre le but que nous nous sommes fixés, nous avons exploré plusieurs stratégies. Elles feront chacune l'objet d'un chapitre.

La première voie envisagée (chapitre 2) consiste à réaliser un greffage superficiel du polyphosphazène par voie radicalaire. Pour ce faire, nous avons utilisé un polymère fonctionnalisé par des groupements allyliques (POPZ I), et le peroxyde de dibenzoyl, comme initiateur de radicaux. La réaction de greffage s'accompagne d'une réaction de réticulation du POPZ qui peut être mise à profit pour faire varier dans des proportions importantes l'épaisseur de la couche du phosphazène. Nous sommes ainsi parvenus, en effectuant des traitements successifs, à obtenir des épaisseurs déposées de l'ordre de 15 μm .

Dans le troisième chapitre, nous exposons une méthode de greffage qui repose sur la réactivité des fonctions hydroxyles du PVA vis-à-vis d'un polyphosphazène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique (POPZ IIAS).

Après avoir décrit l'introduction d'entités anhydride succinique dans le POPZ II, une étude de l'influence de la concentration en polyphosphazène sur le taux de greffage a été menée par analyse XPS, spectrométrie IR(ATR) et mesure d'angles de contact.

Le rôle joué par la densité superficielle de fonctions hydroxyles accessibles a été démontré en comparant les résultats obtenus à partir des films de PVA et d'EVOH. Le taux de greffage est plus important dans le premier cas. Un calcul par analyse XPS montre, en effet, qu'une concentration en POPZ de 0,1 g/l permet d'atteindre une épaisseur déposée de 60 Å en surface du PVA. Celle-ci n'est que d'environ 40 Å dans le cas de l'EVOH pour une concentration en POPZ cinq fois plus élevée.

L'analyse XPS permet aussi de montrer que le dépôt du POPZ non fonctionnalisé sur des films d'EVOH s'accompagne d'un important phénomène de protonation par des liaisons hydrogène des atomes d'azote de la chaîne phosphazène. Cette protonation (beaucoup moins importante dans le cas du PVA) est à l'origine d'une dégradation du polyphosphazène. Elle explique par ailleurs la présence de POPZ en surface des films après lavage, même en l'absence de groupements anhydride succinique.

Dans le quatrième chapitre, trois méthodes de greffage utilisant le triéthoxysilane $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ comme agent de couplage sont décrites. Les réactions mises en jeu, au cours de ces greffages, sont d'une part, la réaction d'hydrosilylation intervenant entre le silane et un POPZ porteur de fonctions allyliques (POPZ I), et, d'autre part, la réaction de condensation entre les fonctions silanols formées par hydrolyse des groupements éthoxysilanes correspondants, et les fonctions hydroxyles du substrat.

Ces trois méthodes diffèrent par l'ordre suivi pour réaliser les étapes de fonctionnalisation (du POPZ et du substrat) et de greffage.

Celle qui repose sur la fonctionnalisation préalable du POPZ par le silane permet d'obtenir des épaisseurs de phosphazène importantes, mais présente l'inconvénient d'être difficile à réaliser à cause de la réticulation du POPZ silylé (POPZ ISi).

La fonctionnalisation préalable du substrat permet d'obtenir des couches de POPZ de faibles épaisseurs, non caractérisables par spectrométrie IR (ATR), mais cependant suffisantes pour lui procurer un caractère hydrophobe.

L'opération consistant à réaliser simultanément les réactions de fonctionnalisation et de greffage constitue un bon compromis, tant au niveau de l'expérimentation, qu'à celui des épaisseurs de POPZ atteintes.

Les propriétés d'adhésivité du PVA vis-à-vis des matériaux cellulosiques nous ont incité à envisager le greffage à la surface du PVA d'un polyphosphazène porteur de fonctions hydroxyles (POPZ IIIOH).

L'étude correspondante fait l'objet du cinquième chapitre. Le POPZ IIIOH est obtenu par réaction du tribromure de bore sur un POPZ en partie substitué par des groupements méthoxyphénoxy (POPZ III), suivi d'une hydrolyse du complexe bromé ainsi formé.

L'adhésion du polyphosphazène hydroxylé en surface du PVA, qui repose sur la formation de liaisons hydrogène, a été mise en évidence par spectrométrie IR (ATR) et mesure d'angles de contact.

Lorsque les fonctions hydroxyles superficielles du PVA sont remplacées par des fonctions isocyanates, le greffage qui s'effectue cette fois par la formation de liaisons covalentes de type uréthane n'est pas amélioré.

La surface d'un substrat non hydroxylé peut également être modifiée par le POPZ IIIOH. C'est le cas du polyéthylène dont la modification résulte probablement d'une adsorption du polyphosphazène, et de la formation dans sa couche superficielle, de liaisons hydrogène intermoléculaires POPZ-POPZ.

Il a enfin été montré à l'aide de la spectrométrie IR(ATR) que de toutes les voies explorées, celle faisant intervenir POPZ ISi permet d'atteindre le plus fort taux de greffage, le plus faible étant obtenu avec POPZ IIIOH.

Tous les polyphosphazènes que nous avons greffés, dans le cadre de ce travail, sur du PVA rendent hydrophobe la surface de celui-ci. Il était donc logique d'étudier l'effet de ce greffage sur les propriétés de perméabilité des films de PVA, vis-à-vis de la vapeur d'eau et de l'oxygène. Le dernier chapitre sera donc consacré à cette étude.

La variation du flux de vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur de la couche POPZ permet de mettre évidence un effet barrière qui nécessite cependant, pour être significatif, des dépôts importants.

Même si les calculs de perméabilité restent incertains en raison de l'inhomogénéité des complexes formés, l'assimilation des couches successives POPZ-PVA-POPZ à des résistances en série, permet de supposer que la perméabilité à la vapeur d'eau du POPZ est supérieure à celle du PVA.

Cette partie du travail mériterait par la suite d'être poursuivie par une étude de la perméabilité de films de POPZ.

Enfin, nous avons pu montrer que le greffage de POPZ n'altère pas les propriétés barrière du PVA vis-à-vis de l'oxygène et ce quelle que soit l'humidité relative (0-84%).

Les voies de greffage explorées tout au long de ce travail ont ouvert de nouvelles perspectives quand à la modification de surface des matériaux, et ce, grâce aux nombreuses potentialités des polyphosphazènes. Par la suite, nous envisageons de mettre à profit les procédures que nous avons mises au point pour conférer à d'autres substrats, par l'intermédiaire de polyphosphazènes, des propriétés telles que la photorésistance ou la conductibilité.

ANNEXE

SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres RMN des noyaux ^{31}P , ^{13}C , ^1H ont été réalisés sur un spectromètre Bruker WP 300 dans le solvant CDCl_3 .

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à l'acide phosphorique (H_3PO_4 85%) pour la RMN ^{31}P et au tétraméthylsilane pour la RMN ^1H et ^{13}C .

Les abréviations suivantes ont été utilisés : s. (singulet), d. (doublet), t. (triplet), q. (quadruplet), m. (multiplet).

ANALYSES ELEMENTAIRES

Elles ont été obtenues auprès du Service Central d'Analyses du CNRS. Les résultats sont reportés page .

SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Les spectres en infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre BRUKER IFS 48.

Les spectres des poly(phosphazènes) sont obtenus à partir des films correspondants entre faces de KBr.

Les films de PVA et d'EVOH greffés ou non greffés sont analysés selon la technique de réflexion totale atténuée (ATR). L'accessoire ATR à angle variable (Graseby Specac) est équipé d'un cristal de Krs-5, l'angle d'incidence utilisé étant de 45° .

DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

Les mesures de masse moléculaire par chromatographie par perméation de gel (GPC) ont été réalisées au centre de Recherches de Lacq (ATOCHÉM) sur un chromatographe waters 150 ALC équipé d'un réfractomètre et de colonnes shodex 80M à microgarnissage organique styrène-divinylbenzène. L'éluant était le THF additionné de LiBr ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$).

SPECTROPHOTOMETRIE UV

Les spectres d'absorption UV ont été obtenus sur un spectrophotomètre à double faisceau Varian CARY 1. Les polymères ont été analysés en transmission à partir de films en utilisant le poly(vinyl alcool) comme référence. Toutes les valeurs d'absorbance correspondent à la moyenne de quatre mesures prises sur le haut ou sur le bas des films.

SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

Les mesures en spectrométrie de fluorescence X ont été réalisées à partir de films greffés ayant tous la même surface sur un spectromètre Philips PW 1400, muni d'un tube à anticathode de chrome, et d'un cristal analyseur de pentaerythritol. Les comptages sont effectués sur la raie $Pk\alpha$ pendant 100 secondes pour chaque échantillon. Les mesures sont corrigées du bruit de fond déterminé à partir d'un film de PVA de référence.

SPECTROMETRIE DES PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

Les analyses XPS ont été obtenues à partir d'un spectromètre Leybold AG LSH 10 équipé d'une source RX utilisant la radiation $AlK\alpha$ (1486,6 eV) et opérant à 13 KV et 10 mA.

Les photopics $Au\ 4f_{7/2}$ (84 eV), $Ag\ 3d_{5/2}$ (368,2 eV), $Cu\ 2p_{3/2}$ (932,7 eV) et $C1s$ (285 eV) sont utilisés pour la calibration en énergie de liaison.

Les échantillons sont soumis à un vide de 10^{-8} mbar et l'analyseur opère dans le mode FRR (Fixed Retarding Ratio) ($\Delta E/E = 30$)

MESURES DES ANGLES DE CONTACT

Deux systèmes de mesures ont été utilisés

- un système manuel (goniomètre KRUSS modèle G1) muni d'un éclairage à lumière froide et d'une microburette délivrant des micro-gouttes d'eau en surface des films. Les angles sont mesurés à l'aide d'un oculaire de chaque côté de la goutte à 25 °C. Au minimum deux répétitions ont été réalisées sur chaque face des films. Ceci concerne les mesures faites dans le sixième chapitre.

- un goniomètre FACE (Kyowa) pour les mesures décrites dans les autres chapitres .

MESURES DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS

L'épaisseur des films a été mesurée à l'aide d'une jauge électronique d'épaisseur (Elcometer 1044, SODEXIM S. A.). La précision est de 0,1 μm entre 0 et 100 μm .

DETERMINATION DES VALEURS DE PERMEABILITE A LA VAPEUR D'EAU ET A L'OXYGENE

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de Génie des Procédés Alimentaires et Biotechnologiques (ENSBANA) de l'université de Bourgogne.

Le matériel utilisé est décrit dans le sixième chapitre.

PREPARATION DES POLY(ORGANOPHOSPHAZENES)

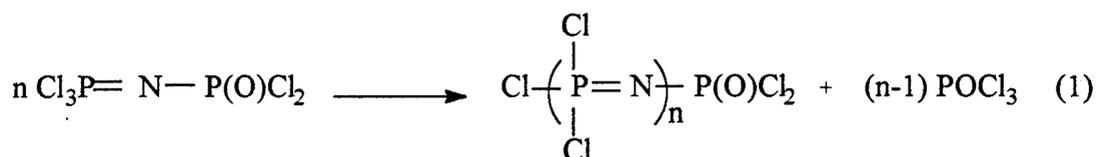
Nous avons utilisé trois types de polymères qui ont été préparés à l'échelle pilote au Groupement de Recherches de Lacq (ATOCHÉM) :

- le poly[(phénoxy)(p éthylphénoxy)(o méthoxy p allylphénoxy)phosphazène] : **POPZ I**,
- le poly[(phénoxy)(p éthylphénoxy)phosphazène] : **POPZ II**,
- le poly[(p méthoxyphénoxy)(p sec-butylphénoxy)(o allylphénoxy)phosphazène] : **POPZ III**.

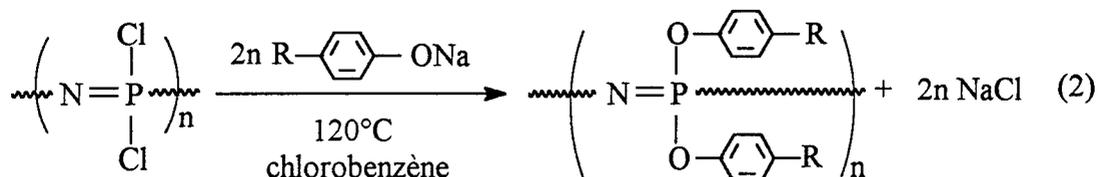
Le schéma général de synthèse est le suivant : il comprend trois étapes:

- la préparation du poly(dichlorophosphazène) $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$
- la substitution des atomes de chlore dans $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$
- la purification du poly(organophosphazène) ainsi obtenu.

- $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$ est préparé par polycondensation du P-trichloro N-dichlorophosphoryle monophosphazène $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ selon (1). La réaction se déroule à 180°C dans le trichlorodiphényl.



- La substitution de $(\text{NPCl}_2)_n$ est obtenue par réaction avec les alcoolates de sodium selon (2).



Les alcools utilisés sont répertoriés dans le tableau 1.

Tableau 1

POPZ I	POPZ II	POPZ II
HO- 	HO- 	HO-  -O-CH ₃
HO-  -CH ₂ -CH ₃	HO-  -CH ₂ -CH ₃	 -CH ₂ -CH ₃
HO-  -CH ₂ -CH=CH ₂		HO-  -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃
		HO-  -CH ₂ -CH=CH ₂

Pour les POPZ I et III, les phénates ont été préparés séparément selon qu'ils sont porteurs d'une fonction allylique ou non.

Dans ce cas, la substitution comprend deux étapes :

- ajout de $(\text{NPCl}_2)_n$ aux phénates porteurs de fonctions allyliques, puis réaction à 120 °C pendant deux heures

- ajout du reste des phénates, puis réaction à 120 °C pendant 48 heures.

Dans le cas du POPZ II, la substitution se fait en une seule étape.

En fin de réaction, les phénates résiduels sont dosés par acidimétrie, puis éliminés par ajout de la quantité stoechiométrique de HCl (33%).

- La purification :

Après évaporation des solvants sous pression réduite, la gomme obtenue est purifiée en subissant un cycle de trois lavages : méthanol-eau-méthanol.

Analyses élémentaires

POPZ I

Calculé d'après la RMN ¹ H	C	64,24 %	H	5,51 %	N	5,15 %	P	11,41 %
Trouvé		65,42		5,49		5,09		10,91

POPZ II

Calculé d'après la RMN ¹ H	C	64,26 %	H	5,15 %	N	5,56 %	P	12,31 %
Trouvé		64,09		4,96		5,70		12,34

POPZ III

Calculé d'après la RMN ¹ H	C	63,41 %	H	5,94 %	N	4,49 %	P	9,96 %
Trouvé		64,12		6,08		4,56		9,89

FONCTIONNALISATION DU POPZ II PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE

La manipulation a été réalisée selon le protocole décrit par Gléria dans le cas du poly[bis(4-sec-butylphénoxy)phosphazène].

A une solution de 60g/l de POPZ II dans le xylène, sont ajoutés l'anhydride maléique (30% en masse par rapport au POPZ II) et le peroxyde de dibenzoyl (20% en masse par rapport au POPZ II). Ce mélange, protégé de l'humidité par une colonne de CaCl₂, est porté à 125°C pendant 30 minutes. Le polymère fonctionnalisé (POPZ IIAS) est récupéré par précipitation dans le méthanol à -5°C, température nécessaire pour éviter l'estérification des fonctions anhydride par le méthanol. Cette précipitation permet d'éliminer l'excès d'anhydride maléique et de peroxyde. Le polymère fonctionnalisé est ensuite séché sous vide.

