60 000 164

D'ORDRE: 2625

### THESE

#### présentée à

#### L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

#### en vue de l'obtention du grade de

#### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

#### Spécialité: SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

par

**Fabienne HOCHART** 

## **MODIFICATION SUPERFICIELLE DE FILMS** ET TISSUS DE POLYACRYLONITRILE PAR LA **TECHNIQUE PLASMA FROID**

Soutenue publiquement le 22 novembre 1999

**(r F. WALLART** Ir B. SILLION Ir E. H. SCHACHT Ime S. RIOU Ir J. GRIMBLOT Ir O. LESAFFRE Ime J. LEVALOIS MITJAVILLE Ir R. DE JAEGER

Professeur, Université de Lille 1 Directeur de recherche, CNRS, Vernaison Professeur, Université de Gand Ingénieur, ADEME Professeur, E.N.S.C. Lille Directeur R & D, Dickson Constant Maître de conférences, Université de Lille 1 Examinateur Professeur, Université de Lille 1

Président Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Directeur de thèse



#### REMERCIEMENTS

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie le directeur, Monsieur Daniel Bougeard de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

La direction scientifique de cette thèse a été assurée par Monsieur Roger De Jaeger, professeur à l'USTL. Je le remercie très sincèrement pour ses conseils, ses nombreuses compétences scientifiques, sa disponibilité, son enthousiasme, sa gentillesse. Je ne saurais en quelques mots exprimer toute la reconnaissance que je lui porte.

Madame Joëlle Levalois Mitjaville, Maître de Conférences à l'USTL a également participé à ce travail. Je la remercie pour en avoir suivi l'évolution. Qu'elle trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Je remercie Monsieur Francis Wallart, professeur à l'USTL d'avoir aimablement accepté de présider ce jury.

Messieurs Bernard Sillion, directeur de recherche au CNRS à Vernaison et Etienne H. Schacht, professeur à l'Université de Gand ont bien voulu juger ce travail et en être les rapporteurs. Je les remercie vivement.

Cette thèse a été cofinancée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la Région Nord - Pas de Calais. Je remercie Madame Sylvie Riou, ingénieur ADEME pour l'intérêt qu'elle a porté à ces trois années de thèse et pour avoir pris part à ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Olivier Lesaffre, directeur de recherche et développement chez Dickson Constant pour avoir accepté de prendre part à ce jury. Je le remercie également pour m'avoir permis de réaliser dans la société les tests Schmerber. Que Monsieur Philippe Petot, Madame Delphine Baillet soient également assurés de ma reconnaissance pour avoir cru en ce projet. J'espère qu'ils continueront à y croire et que je ne les décevrai pas. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène en la personne de Monsieur Jean Grimblot, professeur à l'ENSCL. Je le remercie vivement pour les discussions que nous avons pu avoir ensemble et pour sa participation à ce jury.

Je ne pourrais oublier dans cette collaboration Monsieur Léon Gengembre, ingénieur de recherche au CNRS, qui m'a initiée à la spectroscopie XPS. Je le remercie vivement pour sa disponibilité, ses nombreuses discussions scientifiques et pour sa gentillesse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble du personnel du LASIR pour leur accueil et leur bonne humeur.

Je n'oublie bien sûr pas de saluer tous mes compagnons de route du laboratoire pour les excellents moments passés ensemble (pauses café, pauses clopes, fou-rires,...) notamment Lydie, les Isabelles, Ahmed (Mr Cr-cr-cr-cr), Natacha, Christophe, Yann B., Ludo, Pascal, Cyril, Claire, Jean-Marie, Anne-Charlotte, Philippe. Merci également à Arnaud, Monsieur Jér et Xavier pour m'avoir supportée pendant quelques mois en tant que petite chef.

Je remercie Sébastien, Yann (un conseil: évite les oignons!) et Madame Telle pour leur amitié tout simplement.

Je remercie du fond du cœur mes parents, ma sœur, toute ma famille et mes amis pour m'avoir toujours apporté leur soutien au cours de toutes ces années et pour la confiance qu'ils m'ont porté.

Enfin, je remercie Nicolas pour toutes ces raisons et bien d'autres encore...

Je remercie également l'ADEME et la Région Nord – Pas de Calais pour leur soutien financier.

# SOMMAIRE

### SOMMAIRE

	UCTION 1
--	----------

### **CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

Introduction	4
I. Traitements de surface	4
L1. Effets d'une modification de surface sur des polyoléfines	4
I.1.a. Formation de radicaux libres	4
I.1.b. Formation de structures oxydées	5
I.1.c. Greffage et polymérisation d'un monomère	5
I.2. Techniques de modification de surface	6
I.2.a. Traitement chimique	6
I.2.b. Traitements par flamme et par décharge couronne (CDT)	6
I.2.c. Bombardement ionique	8
I.2.d. Radiations ionisantes	8
I.2.e. Radiations UV	9
I.2.f. Traitement plasma froid	9
I.2.f.i. Définition et caractéristiques	9
I.2.f.ii. Principe et condition d'obtention	10
I.2.f.iii. Action d'un plasma à la surface d'un polymère	11
I.2.f.iiii. Applications. Avantages et inconvénients	12
I.2.g. Stratégie de modification de surface	14
I.3. Techniques d'analyses adaptées au plasma froid	14
II. Mouillabilité	15
II.1. Considérations générales sur l'angle de contact	15
II.2. Tension superficielle critique	18
II.3. Choix des groupements fluorés pour un non mouillage des surfaces	19
Bibliographie	21

## CHAPITRE II: MODIFICATION SUPERFICIELLE DE FILMS DE POLYACRYLONITRILE PAR UN PLASMA HELIUM

Introduction	24
I. Elaboration et caractérisation des films de polyacrylonitrile (PAN)	24
I.1. Caractérisation de la poudre de PAN	24
I.1.a. Spectrométrie infrarouge	25
I.1.b. XPS	26
I.2. Préparation des films	27
I.2.a. Influence du temps d'étuvage	27
I.2.b. Influence du lavage	29
II. Modification de surface des films de PAN par un plasma d'hélium	31
II.1. Appareillage	31
II.2. Choix du gaz	32
II.3. Mode opératoire	33
II.4. Optimisation du traitement	34
II.4.a. Influence du temps de traitement	34
II.4.b. Influence de la puissance du générateur	37
II.4.c. Influence du débit volumique de l'hélium	39
II.4.d. Etude de la stabilité des espèces formées	40
Conclusion	41
Bibliographie	42

## CHAPITRE III: MODIFICATION SUPERFICIELLE DE FILMS DE POLYACRYLONITRILE PAR PLASMA DE COMPOSES FLUORES

Introduction	44
I. Plasmas de composés fluorés. Polymérisation par plasma	44
I.1. Polymérisation par plasma	44
I.2. Plasmas de composés fluorés	48
I.2.a. Gaz ne donnant pas lieu à polymérisation	48
I.2.b. Gaz donnant lieu à une polymérisation	50
I.3. Application au polyacrylonitrile	52
II. Modification superficielle du PAN par un plasma CF <sub>4</sub>	53
II.1. Mode opératoire	53
II.2. Spectroscopie XPS	53
II.3. Mesures des angles de contact	57
III. Modification superficielle du PAN par un plasma (CF <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> )	58
III.1. Mode opératoire	58
III.2. Spectroscopie XPS	58
III.3. Mesures des angles de contact	61
IV. Modification superficielle du PAN par un plasma C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	62
IV.1. Mode opératoire	62
IV.2. Spectroscopie XPS	62
IV.3. Spectrométrie IR(ATR)	64
IV.4. Mesures des angles de contact	65
IV.5. Effet d'un lavage à l'eau	65
Conclusion	66
Bibliographie	68

## CHAPITRE IV: REACTIONS DE POLYMERISATION D'ACRYLATES ET METHACRYLATES FLUORES INDUITES PAR PLASMA ARGON.

### **EXTENSION AUX REACTIONS DE COPOLYMERISATION**

Introduction	70
I. Rappels bibliographiques	71
I.1. Préparation des acrylates et méthacrylates fluorés	71
I.1.a. Procédé par télomérisation: formation d'alcools linéaires	72
I.1.b. Procédé par électrofluoration d'acides sulfoniques:	
formation d'hydroxyéthyl sulfonamides	73
I.2. Polymérisation, copolymérisation et télomérisation des	74
fluoroalkyles (méth)acrylates	
I.2.a. Homopolymérisation	74
I.2.b. Copolymérisation et télomérisation	74
I.3. Polymérisation par plasma	75
II. Polymérisation de l'AC8 et caractérisation des polymères obtenus	78
II.1. Mode opératoire	78
II.2. Optimisation de la réaction de polymérisation de l'AC8	78
II.2.a. Influence de la présence ou non du stabilisant et de l'amorceur	80
II.2.b. Influence de la concentration en amorceur	81
II.2.c. Influence de la puissance du générateur	82
II.2.d. Influence de l'épaisseur du film de monomère	84
II.2.e. Influence de la nature du monomère	85
II.3. Caractérisation et structure des polyacrylates fluorés	86
II.3.a. Spectrométrie IR(ATR)	86
II.3.b. Spectroscopie XPS	87
II.3.c. Spectrométrie RMN <sup>1</sup> H	90
II.3.d. DSC	92
	93

III. Copolymères AC8-isodécyle acrylate	
III.1. Homopolymérisation de l'isodécyle acrylate	93
III.1.a. Suivi en RMN <sup>1</sup> H	93
III.1.b. Suivi en GPC	94
III.1.c. Mesure des viscosités	96
III.2. Copolymères AC8-isodécyle acrylate (ISO)	97
Conclusion	101
Bibliographie	103

### CHAPITRE V. APPLICATION A L'IMPERMEABILISATION DE TISSUS DE POLYACRYLONITRILE

Introduction	106
I. Rappels bibliographiques	108
I.1. Mobilité des chaînes à la surface des polymères	108
I.1.a. Effet de l'environnement	109
I.1.b. Effet de la température	109
I.1.c. Effet de la cristallinité	109
I.1.d Effet de la réticulation	110
I.1.e. Application aux polymères fluorés	110
I.2. Imperméabilité des tissus	113
II. Polymérisation et greffage de l'AC8 sur des tissus de PAN	116
II.1. Mode opératoire	116
II.2. Effet de la concentration en monomère	117
II.3. Effet de la température	120
II.4. Effet de l'agent réticulant	122

II.4.a. Influence de la concentration	122
II.4.b. Effet de la nature de l'agent réticulant	127
II.5. Influence du liquide de lavage	129
II.5.a. Lavage des tissus à l'eau	130
II.5.b. lavage des tissus au fréon et au chloroforme	132
II.6. Influence de la réticulation	135
II.7. Influence du lavage préalable des tissus	136
II.8 Tests de vieillissement	136
III. Polymérisation par plasma de l'AC8 sur les tissus de PAN	139
III.1. Mode opératoire	139
III.2. Influence des différents paramètres	140
III.3. Influence d'un lavage au fréon	143
Conclusion	143
Bibliographie	145

### CONCLUSION GENERALE------ 146

### ANNEXES

Annexe 1	150
Annexe 2	151
Annexe 3	153
Annexe 4	156

# INTRODUCTION

La modification chimique d'un polymère constitue l'une des plus importantes et des plus attrayantes préoccupations de la chimie des polymères, puisqu'elle permet non seulement de créer de nouveaux matériaux, mais aussi d'améliorer les propriétés de ceux déjà existants. Pour atteindre ce but, deux stratégies sont possibles:

- Il est possible d'intervenir au niveau de la macromolécule elle-même, en y introduisant des fonctions destinées à modifier ses propriétés chimiques et aussi sa réactivité. Les domaines des matériaux biocompatibles ou de ceux utilisables en catalyse constituent deux exemples.

- On peut aussi intervenir au niveau de la surface du matériau polymère, en y greffant des molécules ou macromolécules choisies en vue d'une application donnée. Cette méthode est alors utilisée pour modifier certaines propriétés de surface, telles que la mouillabilité ou l'adhésivité.

Cette seconde approche représente un défi, qui en cas de succès peut avoir de grandes retombées au niveau industriel.

Le domaine des plastiques destinés à l'emballage (alimentaire en particulier) peut être cité en exemple. Celui des textiles est également concerné par cette approche, en particulier lorsqu'il s'agit de leur conférer des propriétés hydro ou oléofuges.

Ce dernier type d'application fait encore l'objet de nombreuses publications et brevets. Ils concernent, pour la plupart, des dérivés fluorés souvent de type acrylate ou méthacrylate qu'il s'agisse de monomères, d'oligomères ou polymères. Dans le cas des polymères (homo ou copolymères), ils sont généralement obtenus en utilisant les techniques classiques de polymérisation en milieu solvant conventionnel ou en émulsion en présence de catalyseurs tels les péroxydes ou l'AIBN.

Parallèlement à ces procédés, ceux faisant appel au rayonnement UV et plus récemment à la technique plasma froid basse pression, ont pris de plus en plus d'importance en raison de l'intérêt croissant des industriels pour la recherche de procédés plus propres au niveau environnemental.

Notre travail s'inscrit dans cette démarche, puisqu'il concerne également l'utilisation du plasma pour le greffage de molécules ou macromolécules fluorées en surface de tissus de polyacrylonitrile en vue d'obtenir leur imperméabilisation.

1

Ce mémoire est composé de cinq chapitres.

Dans le premier, nous passons en revue les différentes techniques permettant de modifier la surface d'un matériau, un accent particulier étant mis sur la technique plasma froid basse pression utilisée dans le cadre du travail.

L'objectif final étant la modification superficielle de tissus, dont la mise en évidence s'avère difficile (bon nombre de techniques d'analyse sont en effet inutilisables dans ce cas), nous y rappelons également, dans ce chapitre, quelques définitions concernant le phénomène de mouillabilité d'une surface. Les résultats des tests d'imperméabilité sur tissus qui seront effectuées sont en effet intimement liés à la notion de tension superficielle.

Pour simplifier les problèmes liés à la caractérisation des surfaces, nous avons dans un premier temps travaillé sur des films de polyacrylonitrile. Dans le second chapitre, nous évoquons donc successivement leur élaboration et leur caractérisation ainsi que leur modification par un plasma hélium. Cette dernière étude a été entreprise afin d'optimiser les différents paramètres d'utilisation de notre installation plasma. Le suivi de cette modification est essentiellement basé sur l'analyse XPS et la mesure des angles de contact.

Le troisième chapitre concerne, outre quelques rappels généraux relatifs à la polymérisation plasma et aux plasmas de gaz fluorés, la modification superficielle des films de polyacrylonitrile par plasma de tétrafluorométhane (CF<sub>4</sub>), de mélanges CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> et par plasma de perfluorohexane (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>).

Les remarquables propriétés d'hydro-oléofugation des polymères fluorés, en particulier des polyacrylates ou polyméthacrylates à longues chaînes latérales fluorées, nous ont incité à étudier dans le quatrième chapitre la polymérisation induite par plasma argon des monomères 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle (méth)acrylate (AC8 et MAC8 respectivement). Leur cinétique de polymérisation sont étudiées, puis comparées à celle d'un analogue hydrocarboné, l'isodécyle acrylate (ISO).

L'étude de la copolymérisation des monomères AC8 et ISO sera également entreprise et le diagramme de composition correspondant déterminé.

Les résultats obtenus nous ont permis d'étendre cette méthode au cas des tissus de polyacrylonitrile. Le cinquième chapitre sera en partie consacré à cette étude. Après y avoir

2

rappelé les facteurs susceptibles d'influencer la mobilité des chaînes superficielles d'un polymère et décrit la méthode choisie pour la mise en évidence de l'imperméabilité d'un tissu, les résultats obtenus seront présentés. L'influence de la température et de l'environnement des tissus sur leur caractère imperméable sera abordé et discuté. Enfin, la polymérisation par plasma de l'AC8 en présence d'argon en tant que gaz vecteur sera étudiée. Dans ce cas, le monomère AC8 constitue en partie le gaz plasmagène et les premiers résultats obtenus seront discutés.

## **CHAPITRE I:**

## RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

#### Introduction

Avant d'aborder les modifications de surface engendrées par la technique plasma froid sur les films et tissus de polyacrylonitrile, il convient, dans un premier temps, de préciser pourquoi cette technique a été choisie au détriment d'une autre. Les différents procédés utilisés actuellement pour la modification superficielle des polymères seront passés en revue. Dans un second temps, nous rappellerons les définitions de la mouillabilité d'une surface solide. La notion d'énergie de surface critique sera introduite pour comprendre l'importance d'utiliser des composés fluorés pour obtenir un caractère hydrophobe à la surface d'un substrat.

#### I. Traitements de surface

La plupart des polymères organiques possèdent de bonnes propriétés massiques et sont bon marché, mais beaucoup de domaines d'applications industrielles (comme ceux de l'adhésion, des biomatériaux, des revêtements, de la friction, de l'impression, de la teinture,..) nécessitent des propriétés de surface spécifiques. La modification de surface des polymères est donc devenue un axe de recherche important. Pour ce faire, un grand nombre de méthodes ont été proposées et décrites dans la littérature. Dans cette partie, nous les passerons en revue. Les polyoléfines, étant parmi les polymères les plus utilisés et les plus étudies, seront donc prises ici comme exemple.

#### I.1. Effets d'une modification de surface sur des polyoléfines

#### I.1.a. Formation de radicaux libres

Plusieurs phénomènes accompagnent les modifications de surface des polymères hydrocarbonés comme le polyéthylène et le polypropylène: la rupture des liaisons C-H et C-C et la formation de radicaux libres, qui peuvent conduire à la scission de la chaîne principale, à la réticulation ou à la recombinaison des liaisons rompues<sup>[1]</sup>.

En l'absence d'oxygène, les réactions des radicaux libres se déroulent en trois étapes<sup>[2]</sup>:

- formation des radicaux,
- propagation par réaction de transfert des radicaux libres,

- combinaison des radicaux libres ou transfert d'hydrogène.

#### I.1.b. Formation de structures oxydées

Toute modification commence par la formation de radicaux libres en extrême surface à l'exception de la modification par traitement chimique. Dès la remise à l'air de l'échantillon traité, il se forme en présence de l'oxygène de l'air des radicaux oxydés, qui évoluent plus ou moins rapidement en groupements oxydés<sup>[1]</sup>. La variété des structures chimiques superficielles augmente donc.

Quelques exemples de différentes structures chimiques formées dans la masse et à la surface du polyéthylène sont présentées sur la figure I.1.



-C-O ; -C=O ; -O-C=O -O-C-C=O ; H-O-C=O

Oxydation par rupture de chaîne

Insaturation



Réticulation, sous atmosphère d'azote ou d'argon



Réticulation par radical peroxyde Figure I.1: Quelques exemples de structures formées dans la masse et à la surface du polyéthylène

La formation de ces structures oxydées dépend non seulement de la structure moléculaire des polymères, mais aussi du mode et de l'énergie de la source d'irradiation et donc du type de technique de modification utilisé.

#### I.1.c. Greffage et polymérisation d'un monomère

Les espèces oxydées créées à la surface d'un matériau traité, peuvent être à l'origine du greffage de monomères à la surface de ce matériau (cf. figure I.2). Cette étape nécessite néanmoins une oxydation significative du substrat. Toutes les techniques de modification de surface ne sont donc pas adaptées. Strobel *et al.*<sup>[3]</sup> ont comparé cinq procédés capables de produire une oxydation d'un polymère comme le traitement corona, le traitement par flamme, le plasma air, l'ozone et un traitement simultané UV/corona. Ils en ont déduit, dans le cas des films de polypropylène et de polytérephtalate, que les traitements corona, par flamme et plasma oxydent réellement les surfaces des films, le rapport nO/nC, obtenu par analyse XPS étant supérieur à 0,1.



Figure I.2: Création de surfaces greffées

#### L2. Techniques de modification de surface

#### I.2.a. Traitement chimique

Les traitements chimiques sont utilisés dans l'industrie pour traiter des objets larges, qu'il est difficile de traiter par d'autres méthodes. Des décapants chimiques sont utilisés pour rendre hydrophiles et rugueuses des surfaces de polymères lisses et hydrophobes, par dissolution des régions amorphes et oxydation superficielle. Le choix du décapant dépend du type de polymère. Par exemple, l'acide chromique, le dichromate de potassium, l'acide sulfurique et l'acide chlorosulfurique sont utilisés pour oxyder le polyéthylène basse densité<sup>[4-<sup>5]</sup>. Les traitements chimiques permettent une oxydation sur une profondeur d'environ 50Å.</sup>

#### I.2.b. Traitements par flamme et par décharge couronne (CDT)

Ils sont couramment utilisés dans la plasturgie pour augmenter l'adhésion<sup>6-8</sup> et l'impression<sup>[9-10]</sup> de films de polyoléfines et de grands objets. Le traitement par flamme utilise l'air chaud pour traiter la surface d'un matériau.

Le CDT se produit entre deux électrodes, l'une étant portée à un haut potentiel et l'autre reliée à la masse. Les gaz actifs (air, O<sub>2</sub>) ou inertes (Ar, He) situés entre les électrodes sont ainsi ionisés.

Les avantages de ces deux procédés sont les suivants:

- ils peuvent être utilisés tous deux en continu.

- l'équipement est très simple et peu onéreux. En effet, celui nécessaire à un traitement CDT se compose d'un générateur de haute tension et de haute fréquence, d'une électrode et d'une bobine en métal reliée à la masse. Le traitement par flamme ne nécessite qu'un brûleur et un réservoir de fuel.

Par contre, de nombreux désavantages subsistent dans ces traitements.

Pour le traitement CDT, les variations des conditions ambiantes, comme la température ou l'humidité, ne peuvent être évitées entraînant ainsi des résultats non reproductibles. Pour le traitement par flamme, il est difficile de contrôler précisément la composition chimique du fuel et la distance entre l'extrémité de la flamme et l'objet.

La contamination des surfaces, liée aux conditions opératoires (travail à l'air) peut être dans certains cas un problème. En particulier, des résidus chimiques ou des produits de combustion provenant de certaines flammes contribuent à la contamination des objets traités.

Pour certaines applications, ces traitements s'avèrent moins efficaces que d'autres (comme le traitement plasma froid). En effet, ces traitements créent des espèces oxydées à la surface des polyoléfines, mais dans le cas où ces espèces doivent être à l'origine d'un greffage et/ou d'une polymérisation ultérieure de certains monomères, ces méthodes ne sont pas applicables à tous les matériaux polymères. On peut citer comme exemple les polymères fluorés, comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Celui–ci ne subit aucune modification par action d'un traitement CDT contrairement à un traitement plasma froid<sup>[3]</sup>.

De plus, la souplesse d'utilisation de gaz de natures différentes n'existe ni dans le traitement CDT, ni dans le traitement par flamme.

Les traitements par flamme et par CDT permettent une modification superficielle sur une profondeur de 40 à 90Å et de quelques centaines d'Å respectivement.

7

#### I.2.c. Bombardement ionique

L'implantation ionique est un traitement de surface à basse température, améliorant les propriétés mécaniques et chimiques du matériau de la cible sans variation dimensionnelle. Un faisceau d'ions fortement accélérés est dirigé contre une cible pour en modifier l'extrême surface. Ils peuvent aisément rompre les chaînes moléculaires à la surface du matériau cible. Il peut se produire alors des changements considérables dans ses propriétés physiques et chimiques, telles que l'amélioration des propriétés électriques et mécaniques<sup>[11-12]</sup>.

Le bombardement ionique est utilisé pour texturer des surfaces de polymère, spécialement des fluoropolymères dans le but d'augmenter l'adhésion<sup>[12]</sup>. La texture produite à la surface d'un polymère dépend de l'énergie et de la dose du faisceau incident ainsi que de la nature du polymère. Les principales applications concernent la métallisation<sup>[13-15]</sup> et l'augmentation de la conductivité<sup>[16-17]</sup>.

#### I.2.d. Radiations ionisantes

Les radiations ionisantes, comme les électrons de grande énergie, les rayons X et  $\gamma$  peuvent provoquer le départ d'électrons d'atomes et molécules pour produire des ions. Ce sont des radiations de grande énergie, bien plus importante que celle associée aux liaisons chimiques.

Les sources de radiations industrielles les plus courantes sont des sources à électrons de grande énergie (0,1 -10 MeV) et des sources de Co-60. Les radiations  $\gamma$  sont essentiellement utilisées en laboratoire et leur profondeur de modification est assez grande. Le bombardement électronique (0,1 à 10 MeV) est utilisé dans différents procédés industriels. Il modifie la surface du substrat sur une profondeur élevée (plusieurs mm) et il est capable de fonctionner en continu ou en discontinu.

Les effets chimiques engendrés sur des polymères par de telles radiations sont nombreux. On peut observer une réticulation et une dégradation dans certains cas<sup>[18]</sup>. Le greffage d'un monomère sur un substrat peut être obtenu par irradiation de ce substrat en présence d'une solution contenant le monomère. Mais le greffage peut également être initié thermiquement de manière plus classique, en mettant en contact le polymère pré-irradié avec le monomère<sup>[19]</sup>. Dans ce dernier cas, d'autres sources peuvent être utilisées pour produire des

8

peroxydes à la surface du substrat, comme par exemple le traitement CVD, le traitement plasma froid, ....

#### I.2.e. Radiations UV<sup>[20]</sup>

L'utilisation des radiations UV apparaît comme étant une bonne technique pour le greffage de monomères ou polymères à la surface de matériaux. Le greffage par radiations UV a été largement utilisé pour modifier les propriétés de surface des polymères comme l'adhésion, l'impression, les propriétés anti-statiques, anti-vieillissement, anti-corrosion, la teinture, la biocompatibilité...

L'avantage de cette technique par rapport à celle utilisant des radiations ionisantes réside dans le fait que la modification engendrée par cette technique ne concerne que les régions superficielles. De plus, de grandes concentrations d'espèces actives peuvent être produites localement à l'interface substrat-solution du monomère contenant un amorceur. D'autre part, le greffage peut être initié sur la plupart des polymères (grâce à l'abstraction d'un hydrogène sur le polymère par l'état triplet excité du groupement carbonyle de l'amorceur).

Par ailleurs, c'est une technique simple et le coût de la source UV est relativement faible en comparaison avec d'autres sources (bombardement, ...).

#### I.2.f. Traitement plasma froid

Le traitement plasma, comme le CDT, est une technique maintenant utilisée commercialement pour modifier les polyoléfines en vue d'améliorer par exemple leurs propriétés d'adhésion et d'impression. Il permet d'obtenir une modification chimique très rapide des quelques mono couches superficielles du matériau. Le traitement plasma froid est probablement la technique de traitement de surface la plus modulable.

Son utilisation pour la modification des films et tissus de polyacrylonitrile constituant le sujet de ce mémoire, nous en rappelons ci-dessous le principe.

#### I.2.f.i. Définition et caractéristiques<sup>[21]</sup>

Le terme plasma a été utilisé pour la première fois en 1923 par les physiciens américains Langmuir et Tonks pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, il a été utilisé pour désigner plus généralement un état dilué de la matière, analogue à un gaz, constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportion telles que le milieu reste globalement neutre. Par abus de langage, il désigne également tous les gaz ionisés quelque soit leur degré d'ionisation  $\alpha$ , dans la mesure où ils sont électriquement neutres.

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

$$\alpha = n / (n + n_o)$$

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

Les plasmas présentent des propriétés très variables et une première classification s'impose. On différencie ainsi deux types de plasmas:

- les plasmas dits «thermiques» auxquels correspondent des pressions de l'ordre de 1000hPa. Ils sont fortement ionisés. Toutes les espèces (ions, atomes,...) ont des températures thermodynamiques voisines de celle des électrons Te. Ces plasmas sont donc à l'équilibre thermodynamique.

- les plasmas dits froids auxquels correspondent des pressions comprises entre  $10^{-4}$  et 50hPa. Leur taux d'ionisation est faible, la température de translation des électrons Te est très élevée devant celle des autres particules (ions, atomes, radicaux,...) Tg. On est donc dans une situation de non équilibre thermodynamique. Le plasma froid est donc une source d'électrons très rapide et de photons énergétiques.

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

#### I.2.f.ii. Principe et condition d'obtention

La puissance fournie par le générateur micro-onde permet la formation, via les atomes ou molécules de gaz introduites dans la chambre, d'ions positifs, d'électrons et de radicaux libres, de molécules ou atomes excités. De plus, la relaxation de ces molécules ou atomes, de leur état excité à leur état fondamental, provoque l'émission de photons dans un domaine de longueur d'onde allant de l'UV lointain à l'IR lointain. Ce milieu plasmagène est très réactif. En effet, certaines espèces (ions, électrons et radicaux libres) sont en elles mêmes très réactives mais aussi l'énergie des électrons, des ions ou des radiations UV est suffisante pour rompre la plupart des liaisons chimiques.

#### I.2.f.iii. Action d'un plasma à la surface d'un polymère<sup>[22]</sup>

Lorsqu'une surface est exposée à un plasma, une interaction mutuelle a lieu. La surface de ce substrat est bombardée par les ions, les électrons, les radicaux libres et les radiations UV de la phase plasma (figure I.3). Ce bombardement donne naissance à un flux de produits volatils du substrat vers le plasma. Ces produits volatils vont donc changer la composition chimique de la phase plasma.



Figure I.3: Présentation schématique de l'interaction plasma-polymère

Le bombardement ionique provoque pour sa part un décapage de la surface lié à la fois à l'énergie des ions et à leur réactivité chimique vis-à-vis du substrat. Les radiations UV peuvent être à l'origine de réactions de photo-ionisation, ou de réactions de dissociation avec formation de radicaux libres. Le bombardement de la surface par ces radicaux peut se traduire par:

- une capture de ces derniers,

- des ruptures de chaîne,

- la formation de péroxydes par réaction de l'oxygène avec les radicaux après remise à l'air,

- le départ d'atomes d'hydrogène,

- la polymérisation ou une réticulation superficielle.

Dans tous les cas, le décapage du substrat s'accompagne d'un phénomène de redéposition lié à la présence de produits volatils dans le plasma. Lorsque ces produits sont des molécules insaturées, ces dernières peuvent polymériser en raison de la présence de radicaux en surface du polymère.

#### I.2.f.iiii. Applications. Avantages et inconvénients

Les principales applications d'un plasma froid sont:

- la polymérisation, par plasma, qui dépose une fine couche de polymère réticulé à la surface du substrat par vaporisation du monomère correspondant<sup>[23]</sup>.

- La modification superficielle d'un matériau qui varie selon la nature du gaz plasmagène utilisé. Il peut s'agir d'un décapage, de la fonctionnalisation de la surface du substrat ou encore de la création de péroxydes. Les principales applications sont résumées dans le tableau I.1.

Cette technique présente de nombreux avantages. Notamment, la modification engendrée par un tel traitement est généralement confinée à plusieurs centaines d'Angstrom et n'affecte donc pas les propriétés massiques du substrat.

De plus, les espèces excitées présentes dans le plasma peuvent modifier les surfaces de tous les polymères et ceci indépendamment de la structure et de la réactivité chimique de ces derniers. D'autre part, de par la grande variété de gaz pouvant être utilisés, il est possible de choisir le type de modification chimique souhaitée à la surface du polymère. Des gaz de différentes natures comme H<sub>2</sub>O, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> peuvent conduire à des propriétés de surface uniques nécessaires pour certaines applications. Par exemple, un traitement plasma oxygène peut augmenter l'énergie de surface des polymères, contrairement à celui d'un gaz fluoré. Un traitement plasma d'un gaz inerte provoque généralement une réticulation superficielle du polymère. La modification est uniforme sur toute la surface soumise au plasma. Mais le principal avantage de cette technique réside dans le fait que c'est une technique propre. En effet, l'utilisation de gaz plasmagènes pouvant conduire à des propriétés de surface différentes évite l'utilisation de solvants organiques.

Application	Gaz utilisé	Substrat	Remarques	Réfé-
Adhésion	Ar, H <sub>2</sub> O	PTFE	Adhésion de résines époxy	[24]
	He, Ne, Ar,	PE	Adhésion de résines époxy	[25],[26]
	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>		Adhésion de résines époxy	
	Ar, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	PE	Adhésion d'argent	[27]
	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ,	PP	Augmentation de l'adhésion des	[28]
	Ar		métaux	
		PE	Augmentation de l'adhésion des	[29]
	Ar, He, O <sub>2</sub>		fibres	
Membranes	He, Ar	PAN		[30],[31]
	H <sub>2</sub> , Ar, N <sub>2</sub>	PE, PP, PVDF,	Augmentation de l'hydrophilie,	
			Greffage induit par plasma	
Augmentation	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O,	PTFE		[32]
de la	$H_2$	PET		[33], [34]
mouillabilité	Ar, N <sub>2</sub> , air			
Baisse de la	CF <sub>4</sub>	PP		[35]
mouillabilité				
Propriétés	Ar	PP, PET, PMMA		[36]
barrières	CO/Ar	PVC		[37]
Résistance aux	Air	PET		[38]
salissures				
Retardateur de		Cellulose	Greffage de monomères	[39],[40]
flammes			phosphorés	
Diélectrique	Air/I <sub>2</sub>	PPS	Augmentation de la conductivité	[41]
			électrique	
Biomédical	NH <sub>3</sub>	PE, PP, PVC	······································	[42]
		PP	Couplage d'albumine	[43]
		PS	Réduction de l'adsorption des	[44]
			protéines	

Tableau I.1: Principales applications des plasmas froids

Comme dans toute technique, il existe néanmoins des désavantages. Les traitements plasmas sont réalisés sous pression réduite, ce qui augmente le coût de l'appareillage.

De plus, les paramètres expérimentaux du procédé (temps de traitement, puissance, débit du gaz,...) sont très dépendants du système utilisé. Les paramètres optimaux trouvés pour un système ne peuvent pas être systématiquement adoptés pour un autre système.

Enfin, il est très difficile de comprendre et de contrôler les mécanismes de réactions engendrées dans le plasma. La grande échelle d'énergie (0,5-5eV) de la décharge génère un grand nombre de fragments moléculaires neutres ou chargés. Des sources d'énergie variées, comme le rayonnement UV, l'UV du vide (la lumière VUV est définie comme étant une radiation électromagnétique de longueur d'onde < 175nm), le bombardement électronique et l'ozone sont également impliquées dans le traitement plasma si l'oxygène de l'air est présent dans le réacteur<sup>[45]</sup>.

#### I.2.g. Stratégie de modification de surface

Les différentes techniques citées précédemment présentent toutes des avantages et des inconvénients. Aucune d'entre elles n'est réellement à exclure pour la modification de surface. Néanmoins, la technique plasma nous est apparue comme étant la plus intéressante, et la possibilité de rendre une surface hydrophile ou hydrophobe nous a incité à l'utiliser pour cette étude.

#### I.3. Techniques d'analyses adaptées au plasma froid

La technique plasma froid permet la modification des couches superficielles d'un polymère sur une profondeur allant de 25 à 100Å. De telles modifications ne peuvent être mises en évidence par l'utilisation de méthodes classiques de caractérisation. Des techniques spécifiques d'analyse de surface doivent être utilisées.

La spectroscopie photoélectronique induite par rayons X (ESCA ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)), les microscopies électroniques à balayage (MEB) ou en transmission et la résonance paramagnétique électronique (RPE), bien que nécessitant des appareillages lourds sont, le plus souvent, mieux adaptées à la caractérisation des modifications de surface et sont d'ailleurs parfois couplées au réacteur plasma.

Dans notre étude, nous avons utilisées l'XPS, le MEB, la mesure des angles de contact et la spectrométrie infrarouge de surface (réflexion totale atténuée ATR). Chaque technique donne

des informations sur une profondeur particulière. La figure I.4 recense ces différentes méthodes et les profondeurs analysées correspondantes.



Figure I.4: Méthodes de caractérisation de surface et profondeurs analysées.

#### II. Mouillabilité

#### II.1. Considérations générales sur l'angle de contact

Une goutte de liquide, déposée sur la surface parfaitement lisse d'un solide peut présenter différentes formes, qui sont caractérisées par la valeur de l'angle  $\theta$  que fait le liquide avec cette surface (cf. figure I.5).

Lorsque  $\theta > 90^\circ$ , le liquide mouille très peu le solide

 $\theta < 90^{\circ}$ , le liquide mouille plus ou moins le solide

 $\theta = 0^{\circ}$ , le liquide mouille parfaitement le solide et s'étale donc complètement à sa surface.



Figure I.5: Représentation schématique des angles de contact

Cette forme, et donc la valeur de  $\theta$  sont déterminées par les tensions superficielles et interfaciales des phases en présence. Le système est habituellement représenté par le modèle de Young (figure I.6)<sup>[46]</sup>.



Figure I.6: Mesure de l'angle de contact à l'équilibre (Modèle de Young)

Dans lequel:

\*  $\gamma_{SV}$  est l'énergie libre de surface du solide en équilibre avec la vapeur saturée du liquide \*  $\gamma_{LV}$  est l'énergie libre de surface du liquide en équilibre avec sa vapeur saturante

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

Dans un tel système, la relation à l'équilibre s'écrit :

 $\gamma_{\rm SV} = \gamma_{\rm SL} + \gamma_{\rm LV} \cos \theta$ 

$$\overline{\gamma_{SV}} + \overline{\gamma_{SL}} + \overline{\gamma_{LV}} = 0 \tag{I.1}$$

(I.2)

soit

Le solide étant en présence de la vapeur de liquide, il faut distinguer le terme  $\gamma_S$  du terme  $\gamma_{SV}$ .  $\gamma_S$  représente l'énergie de surface du solide sans vapeur adsorbée et  $\gamma_{SV}$  l'énergie de surface du solide avec de la vapeur adsorbée. L'adsorption de vapeur diminue l'énergie de surface et l'on a coutume de représenter par  $\pi e$ , la pression d'étalement, la différence  $\gamma_S - \gamma_{SV}^{[47]}$ . La relation d'équilibre de Young devient donc

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta + \pi_e \tag{I.3}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sL} - \pi_e}{\gamma_{LV}} \tag{I.4}$$

soit

L'angle de contact est donc une fonction de la tension superficielle du solide et du liquide, et pour un même liquide il diminue lorsque la tension superficielle du solide augmente. Si l'on admet que les interactions entre le solide et le liquide ne sont que de nature dispersives et polaires (ce qui revient à supposer qu'il n'existe pas d'interactions ioniques ou covalentes), la théorie de Fowkes<sup>[48-49]</sup> postule que:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} - I_{SL}^p$$
(I.5)

expression dans laquelle  $\gamma^d$  représente les composantes dispersives et  $I_{SL}^p$  représente un terme incluant les interactions de nature polaire.

La relation I.5 a été reprise par Kaelbe<sup>[50]</sup> sous la forme:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d} - 2 \cdot \sqrt{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p}$$
(I.6)

dans laquelle  $I_{SL}^{p}$  est remplacé par la moyenne géométrique des composantes polaires  $\gamma^{p}$ . En fonction de cos $\theta$ , l'équation I.6 peut donc s'écrire:

$$\cos\theta = 2 \cdot \frac{\sqrt{\gamma_{SV}^d \cdot \gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} + 2 \cdot \frac{\sqrt{\gamma_{SV}^p \cdot \gamma_{LV}^p}}{\gamma_{LV}} - 1$$
(I.7)

Cette expression qui permet de déterminer les deux composantes  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^p$  d'un solide à partir de la mesure des angles de contact de deux liquides de tensions superficielles connues, est largement utilisée pour déterminer la mouillabilité des polymères.

Pour des interactions liquide-solide où le solide est un polymère de basse tension superficielle, les termes  $\pi_e$  et  $I_{SL}^p$  peuvent être négligés et si  $\gamma_{LV} \approx \gamma_L$ , l'équation I.7 peut alors se simplifier pour donner:

$$\cos\theta = 2 \cdot \frac{\sqrt{\gamma_{sv}^d \cdot \gamma_{Lv}^d}}{\gamma_{Lv}} - 1 \tag{I.8}$$

Cette expression permet de montrer qu'une goutte d'eau ( $\gamma_L = 72,8 \text{ mJ.m}^{-2}$ ;  $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) ferait avec une surface de téflon ( $\gamma_s = 23,9 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) un angle  $\theta$  peu différent de 112°, alors qu'une goutte d'hexadécane ( $\gamma_L = \gamma_L^d = 27,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) ferait un angle de seulement 30°.

L'aptitude d'un liquide à mouiller un solide sera d'autant plus grande que  $\gamma_s$  et  $\pi e$  seront grands et  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SL}$ , et  $\theta$  auront des valeurs les plus faibles possibles. Dans le cas d'un non mouillage, on doit avoir des surfaces de faible  $\gamma_s$ .

#### **II.2.** Tension superficielle critique

Si de nombreuses méthodes directes de mesure de la tension superficielle d'un liquide existent (de Wilhelmy<sup>[51-53]</sup>, de la goutte pendante<sup>[51-54]</sup>, ou du capillaire<sup>[51-53]</sup>), il n'en est pas de même pour la mesure directe de l'énergie superficielle d'un polymère à l'état solide qui est beaucoup plus difficile<sup>[51]</sup>. Elle peut néanmoins se faire, soit en tenant compte du fait que cette énergie augmente avec la masse moléculaire (et donc en extrapolant à masse infinie, les valeurs de tensions superficielles de polymères de bas poids moléculaire à l'état liquide) soit en mesurant les tensions superficielles de polymères fondus (pour différentes températures et en extrapolant à une température plus froide), soit enfin à partir de la mesure des angles de contact.

Dans ce dernier cas, Zisman *et al.*<sup>[55]</sup> ont montré qu'il existe une relation linéaire entre le  $\cos\theta$  obtenu pour une série de liquides homologues et les tensions de surface  $\gamma_{LV}$  de ces liquides. L'extrapolation de cette droite à  $\cos\theta = 1$  conduit à la tension superficielle critique de mouillage  $\gamma_{C}$ . Donc, quand  $\cos\theta = 1$  et  $\gamma_{C} = \gamma_{LV}$ , l'équation I.3 peut se réécrire sous la forme suivante:

$$\gamma_{\rm C} = \gamma_{\rm S} - (\gamma_{\rm SL} + \pi e) \tag{I.9}$$

L'équation I.9 indique que  $\gamma_C$  est toujours plus petit que  $\gamma_S$ , comme le montre le tableau I.2 qui regroupe les valeurs de  $\gamma_S$  et  $\gamma_C$  pour quelques polymères<sup>[51]</sup>.

En fait, la tension superficielle critique  $\gamma_C$  d'un solide n'est autre que celle que devrait avoir un liquide pour mouiller parfaitement ce solide, c'est-à-dire pour lequel l'angle de contact  $\theta$ liquide-solide serait égal à zéro. Même si  $\gamma_C$  est par nature empirique, il reste cependant très utile pour étudier la mouillabilité des polymères.

Polymères	Tension superficielle $\gamma_S$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Tension superficielle critique γ <sub>C</sub> (mN.m <sup>-1</sup> )
Polyéthylène	35,7	31,0
Polystyrène	40,7	33,0
Polychlorotrifluoroéthylène	32,1	31,0
Polyméthyle acrylate	40,1	35,0
Polyméthyle méthacrylate	41,1	39,0
Polyéthylène terephtalate	42,1	42,0

Tableau I.2: Tensions superficielle et tensions superficielles critiques de quelques polymères

#### II.3. Choix des groupements fluorés pour un non mouillage des surfaces

D'après ce qui a été montré précédemment, des liquides possédant des tensions superficielles inférieures à  $\gamma_{\rm C}$  mouilleront donc parfaitement le solide tandis que ceux ayant des tensions superficielles supérieures à  $\gamma_{\rm C}$  formeront des gouttes faisant un angle > 0 avec la surface du solide. Dans le tableau I.3 sont reportées quelques valeurs de  $\gamma_{\rm C}$  et de  $\gamma_{\rm L}$  pour certains polymères et pour quelques liquides<sup>[56-57]</sup>.

Si des liquides tels que le café ou de l'huile par exemple tombent sur un textile tel que le coton ou la laine, il se forme une tâche. Par contre, si la surface de ce textile possède une tension superficielle plus faible que celle du liquide, le mouillage n'est pas total. Dans ce dernier cas, on dit que le liquide est déperlant. Etant donné la tension superficielle de l'eau (72mN.m<sup>-1</sup>), l'élaboration de revêtements hydrophobes n'est donc pas très difficile à obtenir, contrairement à celle de revêtements permettant de se protéger vis-à-vis des liquides organiques de tensions superficielles plus faibles.

Matériau	$\gamma_{\rm C} ({\rm mN.m}^{-1})$	Liquide	$\gamma_L (mN.m^{-1})$
Polyamide	46	H <sub>2</sub> O	72,8
Laine	45	H <sub>2</sub> O (pluie)	58
Coton	44	vin rouge	45
Polyester	43	Lait	43
Fibre PVC	39	Huile arachide	40
Polystyrène	33	Café	38
Polyacrylonitrile	27	Huile olive	32
Hydrofugeant, paraffine	26	Chloroforme	27
Hydrofugeant siliconée	24	Essence	26
DTTE	19	n heptane	21,6
r i re		n octane	20
Apprêt fluoré	10	Hydrocarbures perfluorés	10-15

Tableau L3: Tensions superficielles ( $\gamma_L$ ) de quelques liquides et énergies

superficielles ( $\gamma_c$ ) de quelques polymères

Dans le tableau I.4 sont regroupées les tensions superficielles critiques de surface recouvertes de différents groupements chimiques<sup>[58]</sup>.

Constitution superficielle	$\gamma_{\rm C} ({\rm mN.m^{-1}})$
Surfaces fluorées	. <u></u>
-CF <sub>3</sub>	6,0
-CF <sub>2</sub> H	15,0
-(-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -)-	18,5
-(-CF <sub>2</sub> -CFH-)-	22,0
-(-CF <sub>2</sub> -CFCl-)-	31,0
CF <sub>3</sub> -(CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	12,0-13,0
	14,3-14,1
CF <sub>3</sub> -(CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	17,0-18,0
Surfaces hydrocarbonées	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e
-CH <sub>3</sub>	24,0
-(-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -)-	31,0
Surfaces chlorocarbonées	
-(-CClH-CH <sub>2</sub> -)-	39,0
-(-CCl <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -)-	40,0

Tableau I.4:  $\gamma_C$  pour différentes surfaces

On remarque que cette tension dans le cas d'une surface parfaitement recouverte de groupements CF<sub>3</sub> est extrêmement faible, de l'ordre de 6mN.m<sup>-1</sup>. La simple substitution d'un atome de fluor par un hydrogène fait plus que doubler  $\gamma_C$  (comparaison entre CF<sub>3</sub> et CF<sub>2</sub>H). Les groupements CF<sub>2</sub> ont également une énergie de surface plus élevée.

On voit donc à l'examen de ce tableau et de ce qui a été dit précédemment, que seuls des liquides ayant des tensions superficielles inférieures à  $6mN.m^{-1}$  seraient susceptibles de mouiller parfaitement une surface recouverte de groupements CF<sub>3</sub>, ce qui n'est pas le cas de l'eau ou des huiles.

Cela montre tout l'intérêt que l'on a d'introduire de tels groupements fluorés à la surface d'un substrat, si l'on veut obtenir à la fois un revêtement hydrophobe et oléophobe.

#### **Bibliographie**

[1] Charlesty A., «Molecular weight changes and network formation by scission and crosslinking» Crosslinking and scission in Polymers, O. Güven, 1-14, Kluwer academic Pub., (1990)

[2] Fontanille M., Gnanou Y., «Structure moléculaire et morphologie des polymères» Techniques de l'ingénieur, traité sur les matériaux non métalliques, A 3042, 1-27 (1993)

[3] Strobel M., Walzak M. J., Hill J. M., Lin A., Karbashewski E., Lyons C. S., J. Adhesion Sci. Technol., 9, 365-383 (1995)

[4] Briggs D., Zichy V. J. I., Brewis D. M., Comyn J., Dahm R. H., Green M. A., Konieczko M. B., Surf. Interface Anal., 2, 107-114 (1980)

[5] Holmes-Farley S. R., Bain C. D., Whitesides G. M., Langmuir, 4, 921-925 (1988)

[6] Briggs D., J. Adhes., 13, 287-301 (1982)

[7] Briggs D., Kendall C. R., Polymer, 20, 1053-1054 (1979)

[8] Hjertberg T., Sultan B. A., Sörvik E. M., J. Appl. Polym. Sci., 37, 1183-1187 (1989)

[9] Strobel M., Dunatov C., Strobel J. M., Lyons C. S., Perron S. J., Morgen M. C., J. Adhesion Sci. Technol., 3, 321-335 (1989)

[10] Lanauze J. A., Myers D. L., J. Appl. Polym. Sci., 40, 595-611 (1990)

[11] Kojima M., Satake H., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 20, 2153-2158 (1982)

[12] Michael R., Stulik D., J. Vac. Sci. Technol., A4, 1861-1866 (1986)

[13] Bachman B. J., Vasile M. J., J. Vac. Sci. Technol., A7, 2709-2716 (1989)

[14] Paik K. W., Ruoff A. L., J. Adhes. Sci. Technol., 4, 465-474 (1990)

[15] Contarini S., Schultz J. A., Tachi S., Jo Y. S., Rabalais J. W., Appl. Surf. Sci., 28, 291-301 (1987)

[16] Marletta G., Oliveri C., Ferla G., Pignataro S., Surf. Interface Anal., 12, 447-454 (1988)

[17] Zussman M. P., Wood S., Scala L. C., Bartko J., Vincenz A., J. Appl. Polym. Sci., 35, 2183-2191 (1988)

[18] Suzuki M., Kishida A., Iwata H., Macromolecules, 19, 1804-1808 (1986)

[19] Chapiro A., Radiat. Phys. Chem., 14, 101-116 (1979)

[20] Chan C. M., Polymer surface modification and characterization, New York, Hanser/Gardner Publications, Inc.(1994)

[21] Dessaux O., Dupret C., Goudmand P., COMETT II «Interactions rayonnements hautes fréquences-gaz» (1992)

[22] Terlingen J. G. A., Thèse: «Introduction of functional groups at polymer surfaces by glow discharge techniques», Belgique (1993)

- [23] Yasuda H., Plasma polymerization, New York, Academic Press (1985)
- [24] Gesser H. D., Long R., Polym. Lett., 5, 469-470 (1967)
- [25] Schonhorn H., Hansen R. H., J. Appl. Polym. Sci., 11, 1461-1474 (1967)
- [26] Hall J. R., Westerdahl C. A. L., Devine A. T., Bodnar M. J., J. Appl. Polym. Sci., 13, 2085-2096 (1969)
- [27] Gerenser L. J., J. Vac. Sci. Technol., A6, 2897-2903 (1988)
- [28] André V., Tchoubiney F., Arefi F., Montazer-Rahmati P., Amouroux J., Plasma Surf. Eng., 2, 679-686 (1989)
- [29] Ladizsky N. H., Ward I. M., J. Mater. Sci., 24, 3763-3773 (1989)
- [30] Shimomura T., Hirakawa M., Murase I., Sasaki M., Sano T., J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 38, 173-183 (1984)
- [31] Wiegel T., Schulz E., Makschin W., Albrecht W., Klug P., Gröbe V., Acta Polymerica, 4, 174-177 (1988)
- [32] Vargo T. G., Gardella Jr. J. A., Meyer A. E., Baier R. E., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 29, 555-570 (1991)
- [33] Hsieh Y. L., Chen E. Y., Ind. Eng. Chem. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 246-252 (1985)
- [34] Hsieh Y. L., Timm D. A., Wu M., J. Appl. Polym. Sci., 38, 1719-1737 (1989)
- [35] Strobel M., Corn S., Lyons C.S., Korba G. A., J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 23, 1125-1135 (1985)
- [36] Chang F. Y., Shen M., Bell A. T., J. Appl. Polym. Sci., 17, 2915-2918 (1973)
- [37] Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 57078425 A2 (1982).
- [38] Jahagirdar C. J., Venkatakrishnan S., J. Appl. Polym. Sci., 41, 117-128 (1990)
- [39] Simionescu C. I., Denes F., Macoveanu M. M., Cazacu G., Totolin M., Popescu F., Percec S., Cellulose Chem. And Techn., 13, 463-475 (1979)

[40] Simionescu C. I., Denes F., Macoveanu M. M., Cazacu G., Totolin M., Percec S., Balaur

- D., Cellulose Chem. And Techn., 14, 869-883 (1980)
- [41] Tu D. M., Zhuang G. P., Kao K. C., J. Appl. Polym. Sci., 43, 1625-1632 (1991)
- [42] Benedict R. W., Williams M. C., Biomat. Med. Dev., Art. Org., 7, 477-493 (1979)
- [43] Sipehia R., Chawla A. S., Chang T. M. S., Biomater., 7, 471-473 (1986)
- [44] Giroux T. A., Cooper S. L., J. Colloid Interface Sci., 139, 351-362 (1990)
- [45] Denes F., TRIP, 5, 23-31 (1997)

[46] Young T., Phil. Trans. Roy. Soc., 95, 65 (1805)

[47] Fowkes F. M., McCarthy D. C., Mostafa M. A., J. Colloid Interface Sci., 78, 200-206 (1980)

[48] Fowkes F. W., J. Phys. Chem., 67, 2583 (1963)

[49] Fowkes F. W., Ind. Eng. Chem., 56, 40 (1964)

[50] Kaelbe D. H., J. Adhes., 1, 102-123 (1969)

[51] Wu S., Polymer Interface and Adhesion, New-york, Dekker (1982)

[52] Johnson Jr. R. E., Dettre R. H., Surface Colloid Sci., 2, 85-153 (1969)

[53] Adamson A. W., Physical Chemistry of surfaces, New-York, Wiley (1982)

[54] Ambwani D. S., Fort Jr. T., Surface Colloid Sci., 11, 93-119 (1979)

[55] Shafrin E. G., Zisman W. A., J. Phys. Chem., 64, 519 (1960)

[56] Corpart J. M., Dessaint A., «Les apprêts fluorés» L'industrie textile nº 1252, mars 1994

[57] Rudolf Chemie. Info Rudolph 27/96

[58] Pittman A. G., «Surface properties of fluorocarbon polymers» in fluoropolymers, New-York, L.A. Wall Ed. Wiley Interscience (1971)

### **CHAPITRE II:**

# MODIFICATION SUPERFICIELLE DE FILMS DE POLYACRYLONITRILE PAR UN PLASMA HELIUM
## Introduction

Ce deuxième chapitre constitue une étude préliminaire ayant pour objet la prise en main de l'installation plasma avec l'étude et l'optimisation des différents paramètres. Il concerne la modification superficielle du polyacrylonitrile par action d'un traitement hélium. Nous avons choisi pour des commodités de traitement et de suivi des modifications apportées de travailler, dans un premier temps, sur des films plutôt que sur des tissus.

Le polyacrylonitrile appartient à la famille des polymères acryliques, sa formule développée étant la suivante:



Le champ d'application du polyacrylonitrile est très vaste. Plus particulièrement, il est utilisé pour le développement de nouvelles membranes<sup>[1-2]</sup>, en tant que fibres textiles, ou encore en tant que précurseurs de fibres de carbone<sup>[3]</sup>. Néanmoins, le polyacrylonitrile n'existe pas commercialement sous forme de films. La première partie de cette étude concerne donc leur élaboration à partir de la poudre de PAN, ainsi que leur caractérisation par différentes techniques spectroscopiques (analyse XPS, IR(ATR)) et par mesures des angles de contact vis-à-vis de l'eau. Cette élaboration nécessite, pour les obtenir, de façon reproductible et parfaitement homogènes, la mise en œuvre de différents tests pour lesquels nous ferons varier différents paramètres tels que le temps de séchage, la température ou la procédure de lavage.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à la modification des films de PAN par plasma hélium. L'étude des différents paramètres de l'installation plasma (débit du gaz, temps de traitement et puissance délivrée par le générateur) en vue de l'optimisation des traitements sera décrite.

# I. Elaboration et caractérisation des films de polyacrylonitrile (PAN)

## I.1. Caractérisation de la poudre de PAN

Préalablement à l'étude des films, nous avons procédé à la caractérisation par spectroscopie infrarouge et par analyse XPS du polymère sous forme de poudre utilisé pour

leur fabrication (La poudre est fournie par la société Courtaulds European Fibres. La notice analytique correspondante se trouve en annexe 1 ). Nous avons aussi utilisé comme base de comparaison une poudre commercialisée par Aldrich.

I.1.a. Spectrométrie infrarouge

La figure II.1 représente le spectre caractéristique obtenu entre 3200 et 400 cm<sup>-1</sup> et le tableau II.1 regroupe les différentes bandes d'absorption observées ainsi que les attributions correspondantes.



Figure II.1: Spectre IR de la poudre de PAN

Nombre d'onde d'absorption IR (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des vibrations
2941	Vas (CH <sub>2</sub> )
2244	V (C≡N)
1454	$\delta_s(\mathrm{CH}_2)$
1361	γω (CH <sub>2)</sub>
1251	γω (C-H)



Le spectre IR révèle également de faibles absorbances à v = 1733 cm<sup>-1</sup> et v = 1629 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont également signalées par Ulbricht et Belfort<sup>[4]</sup> qui les attribuent à la présence de poly (acétate de vinyle) et à des défauts de structure intervenant lors de la synthèse du polymère. Dans notre cas, elles peuvent s'expliquer en partie par la présence de 0,5% de polyacrylate de méthyle (cf. notice en annexe 1), la bande à v = 1733 cm<sup>-1</sup> étant représentative de la v (C=O) et par la présence de solvant résiduel: le diméthylformamide, se traduisant donc par l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la liaison C=O (v = 1629 cm<sup>-1</sup>).

#### <u>I.1.b. XPS</u>

Le spectre photoélectronique C1s (expérimental et simulé) de la poudre est représenté sur la figure II.2.



Figure II.2: Photopic C1s de la poudre de polyacrylonitrile

Il présente trois composantes asymétriques. La première à 285,1eV est attribuée au groupement -CH<sub>2</sub>- et la deuxième à 286,4eV correspond à la fois au carbone de la fonction nitrile et à celui du groupement -CH- portant cette fonction nitrile. Ces valeurs sont conformes à celles relevées dans la littérature<sup>[5]</sup>. La troisième composante à 288,5eV, de plus faible amplitude, peut être attribuée aux fonctions ester du polyacrylate de méthyle.

Le photopic N1s du PAN est positionné à 399,6eV, valeur que nous prendrons systématiquement comme référence. Il présente un profil étroit (largeur à mi-hauteur 1,8eV).

La répartition des différentes fonctions chimiques présentes dans les couches accessibles à l'analyse XPS ainsi que les rapports atomiques nN/nC et nO/nC sont reportés dans le tableau II.2. La valeur obtenue pour le rapport nN/nC est de 0,28. On pourrait s'attendre normalement à un rapport égal à 0,33 correspondant à un azote pour trois carbones.

Ce résultat est à comparer avec celui d'un polyacrylonitrile de référence (produit Aldrich) pour lequel la valeur de ce même rapport atomique est de 0,29 (cf. tableau II.2).

·	P	oudre de PA	Р	oudre de P	AN			
		(Courtaulds)				(Aldrich)		
	Pic	Energie de	%	nN/nC	nO/nC	Energie de	%	nN/nC
		liaison	atomique			liaison	atomique	
		(±0,2eV)				(± 0,2eV)		
	[-CH <sub>2</sub> -	285,1	25	0,28	0,03	285,0	29,4	0,29
$C_{1s}$		286,4	70			286,3	70,6	
	-C(0)OR	288,5	5					
	N <sub>ls</sub>	399,6	· .			399,6		
	O <sub>ls</sub>	532,8						

Tableau II.2 : Données XPS obtenues sur les poudres de PAN

#### I.2. Préparation des films

Le polyacrylonitrile est commercialisé sous forme de poudre, de fibres ou de membranes. Différents brevets ont été déposés sur la fabrication de films<sup>[6-12]</sup>. Ils sont généralement obtenus par la technique du spin coating ou par moulage (« casting ») à partir d'une solution diluée de PAN dans le diméthylformamide ou le diméthylsulfoxyde. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue en raison de sa facilité d'exécution. Le mode opératoire est le suivant:

On prépare une solution de PAN dans le diméthylformamide à la concentration de 30g/l, que l'on place dans une boîte de pétri à fond plat. L'ensemble est ensuite placé en étuve à 60°C. Après évaporation du solvant, les films sont lavés dans différents solvants. Afin d'optimiser leur élaboration, nous avons étudié l'influence du temps d'étuvage et de lavage.

# I.2.a. Influence du temps d'étuvage

Elle est suivie par analyse XPS, mesure des angles de contact vis-à-vis de l'eau et spectrométrie infrarouge. En effet, par la suite, ces méthodes seront utilisées pour mettre en évidence les changements d'état de surface de films ayant été soumis à un traitement plasma. L'obtention de films présentant un état de surface initial reproductible était donc indispensable.

#### \* Mesures XPS

L'évolution des rapports atomiques nN/nC et nO/nC obtenus pour des films étuvés à 60°C pendant des durées de 1 à 15 jours est reportée sur la figure II.3.



Figure II.3: Variation des rapports atomiques en fonction du temps d'étuvage (T°=60°C)

On peut remarquer, qu'il n'existe pas de modification très importante des rapports nN/nC et nO/nC. En première conclusion, il apparaît donc que l'étuvage n'altère pas les caractéristiques superficielles des films. Jusqu'à deux jours, il y a une légère diminution du rapport nN/nC puis stabilisation à une valeur qui correspond à celle de la poudre. Inversement, le rapport nO/nC dépasse légèrement celui de la poudre.

\* Mesures des angles de contact

Les résultats sont présentés figure II .4.



Figure II.4: Angles de contact en fonction du temps d'étuvage (T°=60°C)

On observe une légère augmentation puis une stabilisation à  $\theta = 63^{\circ}$ , de la valeur de l'angle de contact mesuré. Cette augmentation n'est cependant pas assez significative pour conclure à une modification de surface. Il est par contre possible de différencier les deux faces du film formé. En effet, à la face, qui lors du séchage est en contact avec la boîte de pétri («face boîte») correspond un angle de contact  $\theta = 53^{\circ}$ . Le même angle pour la face en contact avec l'air («face air») est égal à 63°. Cette différence peut s'expliquer par une plus grande concentration du DMF résiduel à l'interface verre-film. La présence de DMF résiduel rend donc la surface correspondante plus hydrophile que celle exposée à l'air.

# \* Résultats IR (ATR)

Après étuvage, les spectres IR (ATR) confirment la présence de diméthylformamide résiduel (v(C=O) = 1667cm<sup>-1</sup>) (cf. figure II.5, spectre a) alors que la spectrométrie XPS n'avait pas permis de mettre en évidence le DMF résiduel.

#### I.2.b. Influence du lavage

Dans le but d'éliminer le DMF résiduel, les films (ayant été étuvés pendant 24h) sont lavés par différents solvants: dichlorométhane, éthanol et eau pendant 24h, chaque lavage étant suivi d'un séchage à 60° pendant également 24h. Les films ainsi obtenus sont caractérisés successivement par IR(ATR), XPS et mesure des angles de contact.

# \* Résultats IR (ATR):

Sur la figure II.5 sont représentés les spectres IR(ATR) des différents films lavés ou non. On note que le DMF subsiste même après lavage quel que soit le solvant utilisé. Néanmoins, le lavage à l'eau s'avère être le plus efficace. On observe en effet une légère diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la liaison C=O à 1667cm<sup>-1</sup>.





#### \* Résultats XPS

Le tableau II.3 regroupe les rapports atomiques nN/nC et nO/nC obtenus par analyse XPS pour les films lavés. On remarque qu'un lavage à l'eau altère la surface du film. En effet, on note une augmentation de la composante à 285 eV dans le photopic C1s, caractéristique des groupements  $CH_2$  et une diminution du rapport nN/nC. Une hydrolyse des groupements -  $C \equiv N$  en  $-C(O)NH_2$  et -C(O)OH pourrait expliquer un tel résultat. Par contre, un lavage au dichlorométhane ou à l'éthanol ne modifie pas la surface des films, les rapports nN/nC et nO/nC restant sensiblement égaux.

non lavé	eau	dichlorométhane	éthanol	poudre
0,26	0,14	0,29	0,27	0,28
0,05	0,11	0,07	0,05	0,03
62,6	66,7		67	
52,8	65		64	
	non lavé 0,26 0,05 62,6 52,8	non lavé eau   0,26 0,14   0,05 0,11   62,6 66,7   52,8 65	non lavéeaudichlorométhane0,260,140,290,050,110,0762,666,752,852,865	non lavéeaudichlorométhaneéthanol0,260,140,290,270,050,110,070,0562,666,76752,86564

**Tableau II.3**: Etude XPS et mesure des angles de contact réalisées sur des films de PANlavés par différents solvants. Données XPS de la poudre de PAN

# \* mesures des angles de contact

Les résultats sont regroupés dans le tableau II.3. Ils nous amènent les remarques suivantes:

- pour «la face air», la valeur de  $\theta$  est légèrement plus élevée pour un film lavé à l'eau ou à l'éthanol que pour un film non lavé

- la différence entre la «face air» et la «face boîte» s'estompe après lavage.

Les lavages éliminent donc très superficiellement le DMF résiduel, les surfaces devenant ainsi plus hydrophobes. Néanmoins, ils ne sont pas suffisants pour l'éliminer complètement puisqu'en IR (ATR), on observe toujours la bande caractéristique du groupement carbonyle.

Ainsi, les films utilisés pour les études suivantes ont été ceux obtenus après deux jours d'étuvage.

# II. Modification de surface des films de PAN par un plasma d'hélium

#### II.1. Appareillage

L'installation plasma que nous avons utilisée a été fabriquée par la société Europlasma (Belgique). Elle est représentée sur la figure II.6.

Elle se compose de trois éléments:

- un générateur micro-onde

- une pompe

- un module de réaction.

Le générateur micro-onde émet un signal à une fréquence fixe de 2,46gHz avec une puissance réglable de 0 à 600W. Une pompe à palette Edwards permet d'atteindre une pression minimum de 3,3Pa.

Le module de réaction se compose du réacteur, des systèmes d'entrée de gaz et de contrôle (débitmètres, vannes). Le réacteur est en aluminium et d'une capacité de 30 l.



Figure II.6: Schéma de l'appareil à plasma

#### II.2. Choix du gaz

Il s'agissait ici d'étudier l'influence des différents paramètres de l'installation plasma en vue de l'optimisation des traitements.

Les modifications de surface des polymères engendrées par un gaz plasmagène dépendent de différents paramètres d'obtention du plasma (géométrie du réacteur, débit, puissance, temps de traitement...)<sup>[13]</sup>. Ces modifications sont classées en deux catégories: la dégradation proprement dite (etching)<sup>[14-16]</sup> et la réticulation appelée CASING (Cross Linking Activated Species of Inert Gases)<sup>[17-18]</sup>. Les gaz nobles (Ar, He,...)<sup>[19-20]</sup> provoquent plus de réticulation que les autres plasmas (O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>,...) plus dégradants<sup>[14-15]</sup>.

Ulbricht *et al.*<sup>[4,21]</sup> ont étudié l'action d'un plasma d'hélium sur des membranes de PAN. Dans cette étude, le traitement hélium est suivi d'une réaction de greffage par immersion de la membrane activée dans une solution d'un monomère polymérisable (ici en l'occurrence: le 2-hydroxyethylmethacrylate ou l'acide acrylique). Dans ce cas, le traitement He est donc utilisé pour activer la surface par création de peroxydes.

C'est par analogie à ces travaux, que nous avons choisi l'hélium comme gaz plasmagène pour l'optimisation des différents paramètres de l'installation plasma. Ce dernier pourrait également être utilisé par la suite, pour activer la surface du PAN en vue d'un greffage d'un monomère fluoré.

Pour déterminer les conditions optimales du traitement plasma, nous avons étudié l'influence de trois paramètres:

- la durée de traitement (pour une puissance et un débit constants);

- la puissance du générateur (au temps optimal trouvé et à débit constants);

- le débit volumique de l'hélium (aux temps et puissance optimaux constants).

L'efficacité du traitement a été évaluée en mesurant les angles de contact vis-à-vis de l'eau et en évaluant les rapports atomiques de surface nN/nC et nO/nC par analyse XPS.

## **<u>II.3. Mode opératoire</u>**

Les films de PAN, déposés sur une coupelle de verre, sont placés au milieu de la chambre du réacteur. Dès que la pression atteint la valeur de 9,3Pa, l'hélium est introduit au débit désiré et la décharge est initiée pendant un temps déterminé. Après traitement, la chambre est remise sous pression atmosphérique et les films sont ensuite analysés.

# II.4. Optimisation du traitement

#### II.4.a. Influence du temps de traitement

Afin de se rapprocher des conditions opératoires utilisées par Ulbricht et Belfort<sup>1</sup>, les débit et puissance initiaux étaient de 0,51/min et 50W respectivement.

# \* mesures des angles de contact

La figure II.7 représente la variation des angles de contact en fonction du temps de traitement. On remarque que cet angle, qui est de  $\theta = 63^{\circ}$  pour un film de départ, diminue rapidement pour atteindre une valeur de 41° au bout de 30s de traitement et de 20° au bout de 10 minutes. La modification de l'angle de contact semble suivre deux régimes: l'un très rapide jusqu'à une minute puis une évolution lente de 1 à 10 minutes. Globalement, cette diminution témoigne d'une augmentation du caractère hydrophile de la surface du film.





# \* Mesures XPS

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.4 et la figure II.8 montre les spectres C1s, N1s et O1s du PAN traité pendant 3 minutes.



Figure II.8: Spectres C1s, N1s et O1s d'un film de PAN traité plasma He ( $D_{He} = 0,5 \ l/min, P$ =50W et t =3min)

	Composantes							
	Total (%)	E (eV)	0⁄0 <sup>(a)</sup>	E (eV)	0⁄0 <sup>(a)</sup>	E (eV)	% <sup>(a)</sup>	
Carbone							<u></u>	
- non traité	81,3	285,0	35,4	286,6	60,2	288,7	4,4	
- 10s	75,2	285,0	29,7	286,4	62,2	288,5	8,1	
- 30 s	72,5	285,0	33,8	286,4	56	288,5	10,2	
- 1 min	70,9	285,2	28,0	286,5	60,9	288,6	11,1	
- 2 min	69,9	285,0	27,6	286,3	60,1	288,4	12,2	
- 3 min	68,5	285,5	28,9	286,9	58,3	289,0	12,8	
- 7 min	68,5	285,0	32,5	286,4	54,6	288,5	12,9	
- 7 min	64,9							
(incidence rasante)								
Azote		н						
- non traité	17,1	399,6 <sup>(b)</sup>	100					
- 10s	15,8	399,6	93,0	401,6	7,0			
- 30 s	17,4	399,6	88,7	401,5	11,3			
- 1 min	17,7	399,6	87,4	400,9	12,6			
- 2 min	19,6	399,6	84,1	401,1	15,9			
- 3 min	17,8	399,6	84,4	401,3	15,6			
- 7 min	19,2	399,6	80,0	401,0	20,0			
- 7 min	18,2				-			
(incidence rasante)	,							
Oxygène								
- non traité	1,6							
- 10s	9,0	532,4	75,3	533,7	24,7			
- 30 s	10,1	532,3	63,9	533,7	36,1			
- 1 min	11,4	532,6	59,8	534,3	40,4			
- 2 min	10,5	532,0	58,3	533,5	41,7			
- 3 min	13,7	532,1	62,1	533,5	37,9			
- 7 min	12,3	531,8	55,4	533,2	44,6			
- 7 min	16,9	531,8	59,6	533,3	40,4			
(incidence rasante)	· · ·			-	-			

(a): ces pourcentages représentent les pourcentages atomiques de chaque composante présente dans le photopic C1s, N1s ou O1s après décomposition (b): cette valeur est prise comme référence

**Tableau II.4:** Données XPS pour des films de PAN non traité ettraités par plasma He à différents temps.

Les résultats nous amènent les remarques suivantes:

- le pourcentage de carbone diminue avec le temps de traitement alors que celui de l'oxygène augmente. La surface du PAN traité est donc oxydée. Ce résultat est confirmé par l'étude en incidence rasante ; l'oxygène introduit étant davantage localisé en surface.

- le pourcentage d'azote varie assez peu avec le temps de traitement. Néanmoins, l'étude plus détaillée du photopic N1s nous montre une dégradation des fonctions nitrile. En effet, à partir d'une durée de traitement de 10s, on note dans le photopic N1s, en plus de la composante caractéristique de la fonction nitrile (399,6 eV) l'apparition d'une deuxième composante (401,1 eV), dont l'intensité augmente avec le temps de traitement.

Le spectre C1s d'un film de PAN traité peut être décomposé en trois composantes d'énergie de liaison égales à 285; 286,5 et 288,7eV. Différentes fonctions peuvent être attribuées à ces énergies de liaison<sup>[5,22-23]</sup>. Elles sont reportées dans le tableau II.7.

Groupement	- <u>C</u> H₂	- <u>C</u> -C- <u>C</u>    0	- <u>c</u> -c <sup>//0</sup>	- <u>C</u> ≡N - <u>C</u> -O- - <u>C</u> -O- <u>C</u> -	<u>)</u> _=0	- <u>C</u> -NH <sub>2</sub>    O	- <u>c</u> ,0
Energie de	285	285,4	285,7	286,5 -	287,7	288,6	289,2
liaison (eV)				286,2	288,2		290,5

Tableau II.7: Energies de liaison du niveau C 1s pour différentes fonctions

La composante à 288,7 eV peut donc être attribuée à une fonction oxydée du type amide. Les pourcentages par rapport à la totalité du carbone de cette composante sont de 12,2 et 12,8 après 2 et 3min respectivement. Mais par rapport à la composition totale de la surface traitée les pourcentages sont de 8,5 et 8,8% (alors que ceux de l'oxygène dans ces mêmes échantillons sont respectivement 10,5 et 13,7). Cela laisse penser que l'oxygène intervient aussi dans des liaisons de type -C-O (hydroxyle, éther ou époxy). En effet, le spectre O1s d'un film traité peut être décomposé en deux composantes qui correspondent à -C-O (533,6 eV) et -C=O (532,2 eV). Quelle que soit la durée du traitement plasma, on observe ce phénomène. La composante C1s à 286,6eV peut donc être attribuée non seulement à la fonction nitrile et au groupement -CH- mais également à une liaison de type C-O.

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux concernant la dégradation thermique et photochimique du PAN<sup>[24-31]</sup>. Différents produits de dégradation y sont répertoriés. Les composés pouvant correspondre aux produits de dégradation du PAN dans notre cas sont présentés sur le schéma II.1.



Schéma II.1: Structures des produits de dégradation du PAN

Cependant, la composition chimique exacte et le profil des surfaces traitées ne peuvent être obtenus complètement. De plus, contrairement à Ulbricht *et al.*<sup>[4]</sup>, nous n'avons pas pu déceler les modifications engendrées par le plasma He sur les films de PAN par spectroscopie IR(ATR). En effet, aucune modification n'est observée entre un film non traité et un film traité à différents temps.

#### II.4.b. Influence de la puissance du générateur

Elle a été étudiée pour un débit constant (0,51/min) et un temps de traitement plasma de 45 secondes ou 3minutes.

\* mesures des angles de contact



**Figure II.9**: Variation des angles de contact en fonction de la puissance du générateur pour un plasma hélium

Le profil des courbes, reporté sur la figure II.9, est sensiblement identique au précédent (cf. figure II.7). Quel que soit le temps de traitement, on observe un palier pour une puissance de

100W dans les deux cas. L'augmentation du temps de traitement de 45 secondes à 3 minutes entraîne une diminution de l'angle  $\theta$  de 10° comme précédemment.

#### \* XPS

La figure II.10 regroupe les différents pourcentages d'intensités des photopics C1s, N1s et O1s (*fig.(a*)) et également les pourcentages atomiques de chaque composante à l'intérieur de chaque photopic (*fig.(b, c, d*)) obtenus pour une durée de traitement de 3 minutes.



Figure II.10: Pourcentage atomique des intensités: (a): des photopics C1s, N1s et O1s des films de PAN non traité et traités à différentes puissances; et de chacune des composantes à l'intérieur du photopic: (b): C1s; (c): N1s; (d): O1s.

Les mêmes remarques que pour la variation du temps de traitement peuvent être faites. Le pourcentage de carbone diminue avec l'augmentation de la puissance avec accentuation du signal de l'oxygène.

On note toujours une oxydation de la surface après une remise à l'air, l'introduction d'oxygène étant de 14% pour une puissance de 400W.

Comme pour les angles de contact, on note un palier pour les pourcentages respectifs pour une puissance de 100W.

Les fonctions citées précédemment, à savoir des fonctions amides et du type -C-O (éther ou alcool ou époxy) sont également identifiées.

#### II.4.c. Influence du débit volumique de l'hélium

Les deux paramètres constants, dans ce cas, sont le temps (3 min) et la puissance (100W). La figure II.11 représente les résultats obtenus en XPS.





Un palier est très rapidement atteint pour un débit de 0,11/min pour les 3 photopics. Comme dans les deux cas précédents, le PAN est oxydé: il y a une forte augmentation de l'oxygène dès qu'il est traité (quel que soit le débit) alors que la contribution du pic d'azote n'est que très peu perturbée.

#### II.4.d. Etude de la stabilité des espèces formées

D'après ce qui vient d'être dit, la remise à l'air de l'échantillon à la fin du traitement par plasma froid entraîne donc une altération de la surface modifiée. Nous avons voulu évaluer la stabilité des surfaces traitées en fonction du temps. Pour ce faire, des fractions d'un même échantillon traité plasma hélium ont été étudiées par XPS après des temps d'exposition à l'air à température ambiante variant de 15 minutes à 13 jours. Les résultats sont présentés sur la figure II.12.





Comme il a déjà été mentionné précédemment, on remarque dès la remise à l'air de l'échantillon une introduction superficielle importante d'oxygène, le pourcentage d'azote ne variant pratiquement pas. Ensuite, ces pourcentages restent constants avec le temps. Les radicaux créés lors du traitement, se recombinent avec l'oxygène de l'air immédiatement dès la remise à l'air dans la chambre.

# Conclusion

Dans un premier temps, après la caractérisation spectroscopique de la poudre de polyacrylonitrile, la mise au point de la fabrication de films de PAN à partir de cette poudre a été effectuée. La méthode retenue pour cette élaboration est celle dite par «moulage» («casting») qui consiste à mettre le PAN en solution dans le diméthylformamide (30g/l) dans une moule (ici en l'occurrence une boîte de pétri à fond plat) et d'évaporer le solvant dans une étuve à 60°C pendant un temps déterminé. L'influence du temps d'étuvage sur la composition superficielle des films a été étudiée par XPS, IR(ATR) et mesures des angles de contact vis-à-vis de l'eau. Les différents résultats nous indiquent d'une part que l'étuvage n'altère pas les caractéristiques superficielles des films de PAN et d'autre part qu'il subsiste toujours du DMF, même après 15 jours d'étuvage dans des solvants de différentes natures (eau, dichlorométhane et éthanol) et séchage des films.

La deuxième partie concerne la modification superficielle des films de PAN par un plasma hélium. Cette modification a également été mise en évidence par analyse XPS et par mesures des angles de contact vis-à-vis de l'eau. Différents traitements ont été réalisés en fonction de la puissance délivrée par le générateur, du temps de traitement ou encore du débit volumique du gaz plasmagène. Dans les trois cas, le principal résultat est une introduction importante d'oxygène à la surface des films traités après leur remise à l'air, se traduisant par une augmentation du caractère hydrophile.

# **Bibliographie**

- [1] Shimomura T., Hirakawa M., Murase I., Sasaki M., Sano T., J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 38, 173-183 (1984)
- [2] Bryjak M., Gancarz I., Krajciewicz A., Piglowski J., Angew. Makromol. Chem., 234, 21-29 (1996)
- [3] Gupta A. K., Paliwal D. K., Bajal P., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., C 31, 1-89 (1991)
- [4] Ulbricht M., Belfort G., J. Appl. Polym. Sci., 56, 325-343 (1995)
- [5].Clark D.T., Harrison A., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 1945-1955 (1981)
- [6] Hungerford G.P., Brevet US nº 4066 731, Mobil (1978).
- [7] Idem., Brevet US n° 4.386.897, Mobil (1983).
- [8] Idem., Brevet US nº 4.403.055, Mobil (1983).
- [9] Idem., Brevet US n° 4.32.917, Mobil (1984).
- [10] Idem., Brevet US n° 4.439.389, Mobil (1984).
- [11] Zwick M.M., Brevet US nº 4.301.112, American Cyanamid (1981).
- [12] Bashir A., Brevet d'application, PCT/GB91/011111236.8, Courtaulds
- [13] Terlingen J. G. A., Thèse: Introduction of functional groups at polymer surfaces by glow discharge techniques, Belgique (1993)
- [14] Nuzzo R. G., Smolinsky G., Macromolecules, 17, 1013-1019 (1984)
- [15] Wrobel A. M., Lamontage B., Wertheimer M. R., Plasma Chem. Plasma Process., 8, 315-329 (1988)
- [16] Hirotsu T., Nugroho P., J. Appl. Polym. Sci., 66, 1049-1057 (1997)
- [17] Hansen R. H., Schonhorn H., J. Polym. Sci. B, Polym. Lett. Ed., 4, 203-209 (1966)
- [18] Sharpe L. H., Schonhorn H., Adv. Chem. Ser., 43, 189-201 (1964)
- [19] Clark D. T., Dilks A., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 16, 911-936 (1978)
- [20] Clark D. T., Dilks A., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 15, 2321-2345 (1977)
- [21] Ulbricht M., Belfort G., J. Appl. Polym. Sci., 111, 193-215 (1996)
- [22] Lopez G. P., Castner D. G., Ratner B. D., Surface and interface analysis, 17, 267-272 (1991)
- [23] Briggs D., Beamson G., Analytical Chemistry, 64, 1729-1736 (1992)
- [24] Rajalingham P., Radhakrishnan G., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.,C31, 301-310 (1991)
- [25] Brandrup J., Peebles L. H., *Macromolecules*, 1, 64-72 (1968)
- [26] Brandrup J., Macromolecules, 1, 72-79 (1968)

[27] Grassie N., McGuchan R., Eur. Polym. J., 7, 1357-1371 (1971)

[28] Coleman M. M., Petcavich R. J., J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 16, 821-832 (1978)

[29] Takahagi T., Shimada I., Fukuhara M., Morita K., Ishitani A., J. Polym. Sci., A, Polym.

Chem. Ed., 24, 3101-3107 (1986)

[30] Hiraoka H., Lee W., Macromolecules, 11, 622-624 (1978)

[31] Ishitani A., Polym. Prep., 24, 221-222 (1982)

# **CHAPITRE III:**

# MODIFICATION SUPERFICIELLE DE FILMS DE POLYACRYLONITRILE PAR PLASMA DE COMPOSES FLUORES

Chap. III: Modification superficielle de films de polyacrylonitrile par plasma de composés fluorés

# Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons le traitement par plasma de gaz fluorés de films de polyacrylonitrile en vue de leur conférer un caractère hydrophobe.

La première partie sera consacrée à un rappel concernant la polymérisation par plasma. Nous présenterons également quelques éléments relatifs à la décharge de composés organo-fluorés. Nous rappellerons quelles sont les espèces prédominantes dans la phase gazeuse et quel est l'effet de l'ajout d'une autre molécule au gaz plasmagène fluoré sur la surface du matériau traité.

La deuxième partie concernera la fluoration superficielle du PAN par l'intermédiaire du gaz plasmagène CF<sub>4</sub>.

Dans les troisième et quatrième parties, nous étudierons la possibilité de mener des réactions de polymérisation à la surface du PAN, en utilisant respectivement, des mélanges  $CF_4$ - $H_2$  et le perfluorohexane  $C_6F_{14}$  comme gaz plasmagènes.

Les modifications apportées seront suivies par la mesure des angles de contact, par spectrométrie XPS et IR(ATR).

# I. Plasmas de composés fluorés. Polymérisation par plasma.

Deux types de polymérisation sont répertoriés selon la tension de vapeur du monomère utilisé:

- la polymérisation par plasma

- la polymérisation induite par plasma.

#### **I.1. Polymérisation par plasma**

Dans ce cas, le monomère est volatil dans les conditions opératoires et il constitue en totalité ou en partie le plasma. Dans le deuxième cas, les monomères possèdent une faible tension de vapeur. L'objet de ce chapitre étant l'utilisation de gaz fluorés, ce deuxième type

de polymérisation ne sera pas abordé ici. Un exemple en sera donné dans les deux chapitres suivants.

La polymérisation par plasma a lieu dans le plasma au sein duquel les électrons et les autres espèces réactives possèdent suffisamment d'énergie pour casser n'importe quelle liaison. Par cette méthode, n'importe quels composés organiques, même ceux ne possédant pas nécessairement une fonction polymérisable dans le sens classique du terme, peuvent donc être utilisés<sup>[1]</sup>. De très nombreux composés organiques insaturés, éthyléniques et aromatiques mais également saturés comme les alcanes peuvent ainsi être polymérisés. Dans ce cas, la molécule se dissocie sous l'effet de la décharge et les différents fragments se réarrangent en un «plasma-polymère» qui se dépose non seulement sur un substrat introduit dans l'enceinte mais aussi sur les parois du réacteur. On parle ainsi de polymérisation par plasma froid, bien qu'il ne s'agisse pas d'une polymérisation moléculaire pour laquelle l'unité constitutive du polymère est voisine de celle du monomère. Ici, la polymérisation se produit dans la phase gazeuse et à l'interface plasma – substrat. La nature chimique et physique des dépôts (huile, poudre ou film) est liée à la vitesse de la réaction de polymérisation, à la nature du monomère et éventuellement du gaz plasmagène, à la pression au sein de la chambre et à la puissance de décharge utilisés<sup>[2-3]</sup>.

Les mécanismes de polymérisation sont particulièrement complexes. Dans la littérature, on distingue deux types de mécanismes de formation de films<sup>[1,4]</sup>.

Selon Bell<sup>[4]</sup>, la réaction entre les espèces radicalaires ou ioniques (minoritaires), générées par collisions inélastiques électrons-molécules, est à l'origine de la polymérisation. Le mécanisme qu'il propose (schéma III.1) fait intervenir différentes étapes.

Amorçage	Propagation hétérogène sur le substrat
1) $e^{-} + M_g \rightarrow M_g^{+} + H_2 + e^{-}$	10) $R'_{sn} + M_g (ou M_g') \rightarrow R_{sn+1}'$
2) $e' + M_g \rightarrow M_g' + 2H' + e'$	11) R' + M <sub>s</sub> ou M <sub>s</sub> ' $\rightarrow$ R <sub>sn+1</sub> '
3) $e^{-} + M_g \rightarrow 2R_g^{-} + e^{-}$	12) $H^{\cdot} + H_{s}^{\cdot} \rightarrow H_{2}$
Propagation homogène en phase gazeuse	Terminaison
5) $H' + M_g (ou M_g') \rightarrow R_{gl}'$	13) $R'_{gn} + H' \rightarrow P_{gn}$
6) $R_{gn} + M_g (ou M_g') \rightarrow R_{gn+1}$	14) $R_{gn}^{\cdot} + R_{gm}^{\cdot} \rightarrow P_{gn+m}$
Adsorption des radicaux ou monomères à la surface 7) $S + M_{\alpha}$ (ou $M_{\alpha}$ ') $\rightarrow M_{s}$ ou $M_{s}$ '	15) $R'_{gn} + R'_{sm} \rightarrow P_{gn+m}$ 16) $R'_{sn} + R'_{sm} \rightarrow P_{sn+m}$
8) S + H <sup>·</sup> $\rightarrow$ H <sub>s</sub> <sup>·</sup>	a de la companya de l Portes de la companya
9) $S + R_{gn} \rightarrow R_{sn}$	

Schéma III.1: Mécanisme de polymérisation par plasma selon Bell (avec  $M_g$ : monomère en phase gazeuse;  $R_g$ : radical en phase gazeuse;  $P_s$ : fragment du polymère, H: hydrogène ;  $P_g$ : oligomère en phase gazeuse ;  $M_g$ ': fragment de monomère,  $R_s$ : radical à la surface)

Ce mécanisme ne fait état que d'espèces «monoradicalaires». Cependant, Yasuda<sup>[1]</sup> a proposé un schéma réactionnel, appelé RSGP (Rapid Step Growth Polymerization), dans lequel coexistent des espèces mono et biradicalaires (cf. schéma III.2).



Schéma III.2: Représentation schématique du RSGP

Les polymères ainsi formés présentent des caractéristiques complètement différentes de ceux obtenus par les techniques classiques de polymérisation. Ils possèdent des propriétés physiques et chimiques uniques et sont en particulier très fortement réticulés. Il subsiste néanmoins au sein de ces matériaux de nombreux radicaux très peu mobiles. Des films très minces d'épaisseur variable (d'une centaine d'Å à 1 $\mu$ m) peuvent ainsi être préparés. Ces plasma-polymères peuvent être formés sur pratiquement tous les substrats, qu'il s'agisse de polymères, de verre, de métaux de semi-conducteurs et même de céramiques. En général, une bonne adhésion existe entre le polymère et le substrat. Le tableau III.1 donne quelques exemples de composés ayant été polymérisés par plasma et leurs applications

Application	Substrat	Gaz	Références
	Polyamide	Allylamine Hexamethyldisiloxane	[5]
	PE, PVC, PTFE	{ Acétylène	[6]
Adhésion	PE, PMMA, PTFE, PP	{ Tetraméthylsilane	[7]
• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	PE, PTFE	$ \left\{ \begin{array}{l} Tetraméthoxysilane \\ Tetraméthylsilane + O_2 \end{array} \right. $	[8]
Propriétés barrière à la vapeur d'eau	PE	Tétraméthylsilane	[9]
Compatibilité sanguine	PET	Acétone, Ethylène oxyde Méthanol Allyl alcool Acide formique	[10]
	Gommes silicones	$\left\{ \begin{array}{l} Tétrafluoroethylène \\ Hexafluoroéthane \\ Hexafluoroéthane + H_2 \end{array} \right.$	[11]
Propriétés barrières	PVC	Méthane Acétylène	[12]

Tableau III.1: Quelques exemples de polymères déposés par plasma

#### I.2. Plasmas de composés fluorés

Les plasmas de composés fluorés sont utilisés pour apporter des propriétés hydrophobes aux surfaces de polymères. Dans de tels plasmas, des réactions à la surface ou un décapage du substrat et une polymérisation peuvent avoir lieu. Les espèces actives présentes dans le plasma sont responsables de la compétition décapage/polymérisation. Même si les décharges de gaz fluorés produisent beaucoup d'espèces excitées électroniquement ou à l'état fondamental, pouvant interagir entre elles ou avec le substrat, seulement trois classes d'espèces actives sont responsables du décapage ou de la polymérisation:

- les espèces chargées
- les atomes de F
- les radicaux  $CF_r^{\bullet}$ <sup>[13]</sup>.

\* Les espèces chargées sont responsables des réactions de dissociations, des phénomènes d'excitations dans la phase gazeuse et des différents types de bombardement des substrats. La nature et l'énergie de ces espèces dépend des conditions opératoires, comme par exemple la position du substrat dans le réacteur, la fréquence de la décharge....<sup>[14-15]</sup>

Les espèces chargées, via leur bombardement à la surface du substrat, jouent un rôle primordial, d'une part dans le processus de décapage avec l'altération des surfaces et d'autre part dans le processus de polymérisation en créant des liaisons pendantes et des sites actifs.

\* Les atomes de F peuvent soit réagir avec les surfaces et conduire à la formation de produits volatils ou soit réagir avec des radicaux et des composés insaturés de la phase gazeuse conduisant ainsi à des composés gazeux saturés.

\* Les radicaux  $CF_x^*$  sont responsables de réactions de polymérisation. Ils peuvent également réagir avec les atomes F ou d'autres radicaux et composés insaturés menant à des réactions d'addition et à la formation d'intermédiaires pour la polymérisation.

# I.2.a. Gaz ne donnant pas lieu à polymérisation

Une manière de classer les molécules fluorées en gaz donnant lieu ou non à une polymérisation est possible en considérant le rapport atomique  $F/C^{[16-18]}$ . Les gaz avec un

48

rapport F/C petit (<3) donnent lieu à une polymérisation sous plasma, contrairement à ceux ayant un rapport F/C élevé, tels les gaz  $CF_4$  et  $C_2F_6$  (de rapport F/C égaux à 4 et 3 respectivement).

Un autre critère pour déterminer si un gaz fluoré conduit au processus de polymérisation ou non est de considérer le rapport des espèces actives  $[F]/[CF_x^*]$  dans le plasma plutôt que le rapport F/C du gaz monomère initial. Une grande densité à la fois d'atomes de F et de radicaux  $CF_x^*$  n'est pas possible puisqu'ils réagissent ensemble très rapidement et donc, seules les espèces en excès survivent au procédé de recombinaison. Les densités en atomes de F et en radicaux  $CF_x^*$  peuvent être rattachés respectivement au décapage et à la polymérisation.

Les plasmas CF<sub>4</sub> sont caractérisés par une grande concentration d'atomes de F et une faible concentration en radicaux  $CF_x^*$ , ce qui induit un décapage accentué du substrat<sup>[19]</sup>. La première étape dans le procédé de décomposition du CF<sub>4</sub> consiste dans la formation d'atomes de fluor et de radicaux  $CF_3^*$  provenant d'un impact électronique direct. Ensuite, la création de  $CF_2^*$  peut se faire de différentes manières:

$$CF_x^{\bullet} + CF_x^{\bullet} \rightarrow CF_{x+1}^{\bullet} + CF_{x-1}^{\bullet}$$
 Réaction (1)  
 $CF_x^{\bullet} \rightarrow CF_{x-1}^{\bullet} + F$  Réaction (2)

Si la réaction (1) est possible du point de vue énergétique dans le cas de  $CF_3^*$   $(2CF_3^* \rightarrow CF_4 + CF_2^* \text{ avec } \Delta H = -42\text{Kcal/mole})$  cela n'est pas vrai pour  $CF_2^*$   $(2CF_2^* \rightarrow CF_3^* + CF^*)$  qui est une réaction endothermique<sup>[17]</sup>. La réaction (2) est suggérée dans le cas où x = 1 à 3. La recombinaison  $CF_{x-1}^* + F \rightarrow CF_x^*$  peut avoir lieu pour x = 1 à 3, mais plus lentement pour x = 4.

Le schéma III.3 donne une représentation des différentes réactions possibles dans un plasma CF<sub>4</sub><sup>[20]</sup>.



Schéma III.3: Schéma réactionnel dans un plasma CF4

Ainsi, un plasma CF<sub>4</sub> n'induit pratiquement pas de réactions de polymérisation. Ses principaux effets d'un plasma CF<sub>4</sub> sur un polymère organique sont principalement une perte de masse du substrat et une fluoration <sup>[18, 20-26]</sup>.

#### I.2.b. Gaz donnant lieu à une polymérisation

Comme il a déjà été mentionné précédemment, les plasmas de gaz fluorés de rapport F/C petit donnent lieu à des processus de polymérisation. On peut citer comme exemple  $C_8F_{18}^{[18]}$ ,  $C_6F_{14}^{[18, 27-28]}$  ou encore  $C_2F_4^{[18, 29]}$ .

L'autre critère que nous avons déjà mentionné est le rapport  $[F]/[CF_x^*]$  Pour un plasma à majorité d'atomes de F, on assistera plutôt à un décapage de la surface contrairement à un plasma à majorité de radicaux  $CF_x^*$ , où dans ce cas la polymérisation est prédominante. Le rapport relatif  $[F]/[CF_x^*]$  peut varier soit en changeant la nature du gaz fluoré soit par ajout d'une autre molécule au gaz fluoré. L'addition d'oxygène favorise le décapage<sup>[30]</sup> alors que l'addition d'hydrogène favorise la polymérisation. En effet, l'hydrogène réagit avec les atomes de F conduisant à HF, espèce non réactive et stable (son énergie de liaison est de 135kcal/mol alors que celle de F<sub>2</sub> est de 37kcal/mol). Les processus de recombinaison du fluor avec les différents radicaux  $CF_x^*$  sont réduits et dès lors la densité en  $CF_x^*$  augmente. Des conditions similaires peuvent être obtenues en ajoutant une molécule insaturée comme par exemple C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, etc... au fréon. Des résultats similaires sont également obtenus avec un gaz fluoré contenant lui-même un atome d'hydrogène, comme CHF<sub>3</sub><sup>[20, 31]</sup>. Ainsi, il a été montré que l'ajout d'H<sub>2</sub> à CF<sub>4</sub> pouvait conduire à un dépôt de polymère<sup>[23, 32-33]</sup>. Un autre exemple concerne le dépôt de fines couches de plasma polymère produit par un mélange de C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> et d'H<sub>2</sub><sup>[34-35]</sup>. L'effet de l'addition d'un gaz étranger au gaz fluoré peut être résumé sur le schéma III.4.



Schéma III.4: Influence de l'ajout d'un autre agent au gaz fluoré sur les propriétés de décapage/polymérisation de la décharge (avec I et I<sup>+</sup>: ions, e<sup>-</sup>: électron)

Un modèle simplifié noté «Activated Growth Model» (AGM)<sup>[36]</sup> a été suggéré pour illustrer la polymérisation par plasma. Il tient compte des différents résultats expérimentaux et peut être représenté par le schéma suivant:



#### Schéma III.5: Représentation simplifiée de l'AGM

Dans ce schéma réactionnel, les radicaux  $CF_x^*$  ont deux alternatives: soit ils peuvent former des composés d'addition réagissant dans la phase gazeuse avec d'autres radicaux et composés insaturés (réaction III.1, voie a) ou peuvent contribuer à la croissance du polymère en réagissant avec les sites "activés" sur la surface du polymère,  $(POL)_n^*$ , où n représente le nombre d'atomes de carbone dans une chaîne polymére particulière (réaction III.1, voie b). La réaction III.2 est l'étape d'activation. A la fois, les ions positifs et les électrons peuvent contribuer à cette étape, selon le potentiel global ou local du substrat. Toutes les particules chargées, peuvent en effet introduire des modifications significatives à la surface du film, comme par exemple des insaturations chimiques, des liaisons pendantes, des ruptures de chaîne, etc... La réaction III.3 est l'étape de désactivation, qui peut inclure plusieurs combinaisons chimiques différentes.

# I.3. Application au polyacrylonitrile

Une recherche exhaustive de tous les travaux concernant la modification superficielle du PAN a été effectuée. On trouve très peu de travaux se référant aux modifications induites par plasma froid de gaz fluorés. De cette bibliographie, nous retiendrons les travaux récents de Bryjak *et al.* <sup>[27]</sup> qui concernent la modification de membranes de PAN par un traitement plasma issu du mélange perfluorohexane/Ar. Cela permet de déposer superficiellement un polymère dont l'épaisseur dépend du diamètre des pores. Ces auteurs parviennent à boucher ces derniers après 6 à 7minutes de traitement. La surface modifiée présente alors un caractère très hydrophobe, puisque la valeur de l'angle de contact vis-à-vis de l'eau mesurée pour une membrane traitée pendant 10min est égale à 122,2°.

Très récemment (1999), Garbassi *et al.*<sup>[26]</sup> ont étudié, par XPS et par la mesure des angles de contact en dynamique, la modification de surfaces de fibres de PAN par plasma radio fréquence. Ils se sont intéressés à deux molécules fluorées: le tétrafluorométhane (CF<sub>4</sub>) et le perfluorohexane (C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) et à deux monomères siliconés: l'hexaméthyldisiloxane ([(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>O) et le tétraméthyldisiloxane ([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH]<sub>2</sub>O). Pour les conditions utilisées, les fibres traitées par CF<sub>4</sub> présentent une légère fluoration (le pourcentage d'atomes de fluor introduit ne dépasse pas 45% des atomes présents à la surface des membranes) et une hydrophilie plus importante, due à la grande quantité d'oxygène présent en surface ( $\theta_A = 25^{\circ}$  pour une membrane traitée pendant 10min). Pour le traitement C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, ces auteurs observent un

dépôt de polymère de type téflon, avec néanmoins un rapport atomique nF/nC plus faible (nF/nC = 1,0 - 1,5) que celui attendu pour un tel polymère (nF/nC = 2,0). Les surfaces ainsi traitées deviennent hydrophobes (augmentation de l'angle de contact à l'avancée). Les traitements avec les deux monomères siliconés conduisent rapidement à des dépôts de couches de type polysiloxane présentant également une grande hydrophobie.

# II. Modification superficielle du PAN par un plasma CF4

Il s'agit ici d'étudier par spectroscopie XPS et mesure des angles de contact, l'effet d'un traitement par plasma CF<sub>4</sub> sur les films de PAN que nous avons élaborés précédemment (cf. chap.II, partie I).

# II.1. Mode opératoire

Les films de PAN utilisés ne sont pas lavés avant le traitement (cf. chap. II, partie I). Le mode opératoire utilisé est le même que celui développé précédemment pour le traitement par plasma hélium (cf. chap. II, partie II). Les films de PAN sont déposés sur une coupelle en verre. Nous étudierons l'influence du temps de traitement, pour un débit en  $CF_4$  et une puissance du générateur fixes et égaux à 0,11/min et 100W respectivement. Les durées de traitement varient de 0,5 à 15 min.

# **II.2.** Spectroscopie XPS

Les surfaces des films traités sont analysées par XPS. La figure III.4 représente les photopics C1s des films non traité et traités plasma aux différents temps de traitement.



Figure III.1: Photopics C 1s des films de PAN non traité (a) et traités par un plasma CF<sub>4</sub> à différents temps (b): 30s, (c): 2min, (d): 5min et (e): 15min. (Les lignes en tirets représentent l'ensemble des différentes contributions)

Les résultats obtenus amènent les remarques suivantes:

- nous notons l'apparition de nouvelles composantes aux grandes énergies de liaison, attribuées dans la littérature aux groupements CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> conformément aux valeurs reportées dans le tableau III.2.

Crownort	Energie de liaison (eV)					
Groupement	[37]	[38]	[39]			
-CF3	294	293,6	293,9			
-CF2-	292,1	291,5	291,9			
-CF-	289,5	289,6	288,9			
$\sim \frac{C}{1}$ -CF-	287,5		286,3			

Tableau III.2: Energies de liaison du pic C1s en fonction de l'incorporation de fluor

- nous notons également une augmentation des pourcentages relatifs de ces différentes espèces avec le temps de traitement, au dépend de celui correspondant aux espèces carbonées -CH<sub>2</sub> et -C=N du PAN. Cette augmentation est confirmée par la variation du rapport atomique nF/nC (calculé à partir des intensités des pics F1s et C1s respectivement) en fonction du temps de traitement, qui est représentée sur la figure III.1. Ce rapport, nul dans le cas d'un film non traité devient égal à 1,7 pour un film traité pendant 15min.

Les espèces réactives fluorées du plasma  $CF_4$  réagissent donc avec la surface du PAN pour donner majoritairement les entités  $CF_2$  et CF, par substitution des atomes d'hydrogène. Des ruptures de chaîne et / ou greffage superficiel peuvent expliquer la présence de groupements  $CF_3$ .



Figure III.2: Variation des rapports atomiques nN/nC et nF/nC en fonction du temps de traitement par plasma  $CF_4$  (P = 100W,  $D_{CF4} = 0, 11/min$ )

Sur la figure III.2 est également représentée la variation du rapport atomique nN/nC en fonction du temps de traitement. On remarque que ce rapport reste pratiquement constant quelle que soit la durée. Ce résultat est donc en accord avec une simple fluoration du PAN, un dépôt superficiel devant se traduire par une diminution du rapport nN/nC, voire une disparition du photopic N1s. Garbassi *et al.*<sup>[26]</sup> ont émis la même conclusion mais néanmoins leurs pourcentages en fluor introduit à la surface des fibres de PAN sont beaucoup plus faibles que les nôtres probablement parce qu'ils utilisent des débits beaucoup plus faibles (0,021/min). De plus, leur source d'excitation du plasma est une source radio fréquence.

En analysant plus en détail les photopics N1s des films non traité et traités, on remarque en plus de la composante à 399,6 eV, caractéristique de l'azote de la fonction nitrile, l'apparition de deux autres composantes à 401,2 et 402,8 eV. On note également une augmentation de l'intensité de ces composantes au détriment de celle à 399,6eV avec l'augmentation du temps de traitement. Cela plaide en faveur d'une substitution des atomes d'hydrogène du squelette du PAN par des atomes de fluor.

De plus, il est possible de déterminer si tout le fluor détecté en XPS est lié ou non de façon covalente au carbone du substrat, en comparant les rapports  $R_1$  et  $R_2$ , définis de la manière suivante:

$$R_{1} = \frac{F \ 1s}{C \ 1s} = \frac{nF}{nC} = \frac{\% calcul\acute{E}F1s}{\% calcul\acute{C}1s} \quad \text{et} \quad R_{2} = \frac{\sum_{x=1}^{3} xI_{CF_{x}}}{I_{C1s}} = \frac{3I_{CF_{3}} + 2I_{CF_{2}} + I_{CF_{2}}}{I_{C1s}}$$

où  $I_{CF_x}$  représente l'aire de la composante  $CF_x$  du photopic  $C1s^{[40]}$ .

Le rapport  $R_1$  est proportionnel à la concentration atomique de fluor lié ou non aux atomes de carbone du PAN. Le rapport  $R_2$  est proportionnel à la concentration atomique de fluor lié de façon covalente aux carbones du PAN. Dans notre cas, ces différents rapports sont calculés pour les différents temps de traitement et rassemblés dans le tableau III.3. On constate que  $R_1$  et  $R_2$  bien qu'évoluant de façon parallèle, sont assez éloignés ce qui semble indiquer que près d'un cinquième du fluor détecté en XPS n'est pas lié de façon covalente au substrat. D'autre part, la présence d'oxygène peut s'expliquer par une réaction des radicaux de grande durée de vie, générés pendant le traitement plasma, avec l'oxygène de l'air dès la remise à l'air de l'échantillon.

	<b></b>			Pourcentage (%)						
t	nF/nC	nO/nC	Comp	Composantes carbonées non fluorées				CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>
(min)	= <b>R</b> <sub>1</sub>		285,4 eV	286,5 eV	287,8 eV	288,3 eV	289,1 eV	291,3 eV	293,2 eV	
0	0,00	0,04	37,3	58,6		4,1				
0,5	0,42	0,13	24,0	43,4	10,1		12,6	7,6	2,3	0,35
2	0,92	0,11	20,1	30,2	7,2		16,9	19,2	6,4	0,75
5	1,27	0,09	18,0	18,3	6,0		20,3	27,1	10,3	1,05
15	1,72	0,07	9,7	3,4	8,0		26,3	37,0	15,6	1,47

Tableau III.3: Données XPS pour des films non traité (t=0) et traités à différents temps t

Parallèlement à l'étude XPS des surfaces des films, des mesures des angles de contact vis-àvis de l'eau ont été effectuées.

# II.3. Mesures des angles de contact

Les résultats obtenus en fonction du temps de traitement sont présentés sur la figure III.3.



Figure III.3: Variation des angles de contact en fonction du temps de traitement par plasma CF<sub>4</sub>

On remarque que pour un traitement d'une durée de 2min, la valeur de l'angle de contact a fortement augmenté ( $\theta = 105^{\circ}$ ) par rapport à celle d'un film non traité ( $\theta = 62^{\circ}$ ). Ensuite, elle

se stabilise autour de 115° dès 5min de traitement. Ces différentes valeurs témoignent bien du caractère très hydrophobe des surfaces ainsi traitées.

En conclusion, cette étude montre qu'un traitement par plasma CF<sub>4</sub> permet de conférer un caractère hydrophobe aux films de PAN, mais ne permet pas l'obtention d'un film superficiel qui se serait déposé au cours du processus.

# III. Modification superficielle du PAN par un plasma (CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>)

Dans le but d'obtenir un dépôt d'un polymère de type téflon à la surface des films de PAN, l'influence de l'ajout d'hydrogène H<sub>2</sub> dans un plasma CF<sub>4</sub> a donc été étudiée.

#### III.1. Mode opératoire

Le mode opératoire est le même que celui utilisé précédemment. Le débit en  $H_2$  varie de 0,021/min à 0,051/min, le débit en CF<sub>4</sub> restant toujours constant et égal à 0,11/min. Le pourcentage volumique en  $H_2$  par rapport au CF<sub>4</sub> varie donc de 17% à 33,3%. Dans chaque cas, la puissance du générateur et le temps de traitement sont fixes et égaux à 100W et 2min respectivement.

#### III.2. Spectroscopie XPS

Les figures III.4 et III.5 représentent respectivement la variation des rapports atomiques nN/nC et nF/nC obtenus par XPS en fonction du pourcentage volumique en hydrogène et les spectres C1s d'un film traité avec CF<sub>4</sub> seul et d'un film traité avec le mélange (77% CF<sub>4</sub>-23%H<sub>2</sub>).


Figure III.4: Variation des rapports atomiques nN/nC et nF/nC, déterminés par les mesures XPS en fonction du pourcentage d'H<sub>2</sub> introduit dans le mélange CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>



Figure III.5: Photopics C1s des films de PAN non traité et traités par CF4 et par CF4-H2

Ces figures mettent en évidence une diminution notable des espèces fluorées avec le pourcentage croissant d'hydrogène ajouté à  $CF_4$ . Le spectre C1s obtenu pour un mélange 77% $CF_4$ -23% $H_2$  est pratiquement analogue à celui du polyacrylonitrile non traité, les composantes correspondant aux groupements fluorés (CF,  $CF_2$  et  $CF_3$ ) étant absentes. Pourtant, des atomes de fluor sont fixés sur le substrat car le rapport nF/nC dans ce cas est de 0,23. Il subsiste, par conséquent, toujours un nombre d'atomes de F voisin de celui d'atomes

d'azote. Le fluor détecté en XPS n'est donc pas lié de façon covalente au substrat carboné. Les énergies de liaison des différents photopics et leur pourcentage obtenus pour les différents films traités ou non sont présentés sur le tableau III.4.

Proportion d'H <sub>2</sub>			17%		23%		29%		33%	
	dans le mélange		2370							
Pic Energie		Aire	nO/nC	Aire	nO/nC	Aire	nO/nC	Aire	nO/nC	
		de	(%)		(%)		(%)		(%)	
		liaison								
		(± 0,2eV)								
	(-CH <sub>2</sub> -	285,1	38,0		39,1		27,4		33,1	
	-CH- ך									
	]-C≡N	- 286,5	49,5		51,9		67,2		55,4	
CIs <sup>4</sup>	-C-OH			0,05		0,06		0,05		0,11
	-C(0)0	R 288,6	9,2		9,0		5,4		11,5	
	-CF	290,2	3,3		0,0		0,0		0,0	
	C									
		399,6	84,4		82,2		77,4		63,2	
	NIs	400,9	15,6		16,8		14,4		23,6	
		402,4	0,0		0,0		8,2	aa too ka	13,2	
	i.	686,3	25,8		74,0		84,2		80,5	
	Fls	687,8	74,2		26,0		0,0		0,0	
		688,5	0,0		0,0		15,8		19,5	

Tableau III.4: Données XPS pour les films traités par plasma produit avecun mélange (CF4-H2)

L'examen de ce tableau nous amène les remarques suivantes:

- dans le photopic F1s, une composante de faible énergie de liaison (686,3eV) apparaît pour tous les films traités avec un mélange  $CF_4$ - $H_2$  alors qu'elle est absente pour le traitement plasma  $CF_4$ .

- la composante F 1s à 687,8eV, caractéristique des liaisons C-F n'est majoritaire que pour des films traités avec un mélange (83% CF<sub>4</sub>-17% H<sub>2</sub>). Dans ce dernier cas, on note, en effet la présence de groupements CF (3,3%).

- pour les films traités avec un pourcentage important d'H<sub>2</sub> (29 et 33,3%), cette composante à 687,8eV disparaît au dépend d'une composante d'énergie de liaison plus élevée (688,5eV).

Pour ces mêmes films, on note l'apparition d'une troisième composante (402,4eV) dans le spectre N1s correspondant.

Cette incorporation de fluor non lié au réseau carboné du substrat pourrait s'expliquer par deux phénomènes différents:

- d'une part par la formation d'une fonction de type imine (-C=N-H)dans laquelle H serait remplacé par un atome de fluor donnant lieu à une fonction de type -C=N-F.

- d'autre part par l'intervention de liaisons hydrogènes entre l'atome d'azote de la fonction nitrile du PANet par des produits fluorés de type CF<sub>3</sub>H, CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou plus vraisemblablement HF. En effet, dans un mélange plasmagène CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, les atomes d'hydrogène réagissent avec les atomes de fluor conduisant à la formation de HF non réactif, avec augmentation de la concentration en radicaux  $CF_3^{\bullet}$ . Il est donc vraisemblable que dans un premier temps, HF créé dans le réacteur plasma, vienne partiellement protoner l'azote du PAN (R-C=N- -H-F) conduisant ainsi à de nouvelles composantes dans les photopics F1s et N1s. L'intervention de telles liaisons expliquerait le rapport nF/nC constant et égal au rapport nN/nC pour des films traités avec un pourcentage en H<sub>2</sub> supérieur ou égal à 23%.

A ce stade de l'étude, nous ne pouvons exclure aucune des deux hypothèses.

## III.3. Mesures des angles de contact

La variation des angles de contact en fonction de la teneur en H<sub>2</sub> dans le plasma CF<sub>4</sub> met en évidence une perte du caractère hydrophobe comme le montre la figure III.6. La surface devient même hydrophile ( $\theta = 39^{\circ}$ ) pour un mélange comportant 66,6% de CF<sub>4</sub> et 33,3% d'H<sub>2</sub>. Le rapport atomique nO/nC élevé (égal à 0,11), déterminé en XPS pour ce dernier cas (cf. tableau III.4) peut sans doute expliquer cette faible valeur de l'angle de contact.

En conclusion, nous n'observons pas, pour les teneurs en hydrogène utilisées, de polymérisation à la surface des films de PAN, contrairement à ce qui a déjà été décrit. De plus, l'ajout d'hydrogène entraîne une perte du caractère hydrophobe des films traités, ce qui va à l'encontre de nos objectifs.



Figure III.6: Variation des angles de contact en fonction du pourcentage d'H<sub>2</sub> introduit dans le mélange CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>

# IV. Modification superficielle du PAN par un plasma C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>

# IV.1. Mode opératoire

Le perfluorohexane est un liquide à pression atmosphérique mais compte tenu de sa pression de vapeur saturante élevée, il est sous forme gazeuse à la pression de travail utilisée (50 Pa). Le mode opératoire est le même que celui adopté précédemment lors des traitements des films par plasma  $CF_4$  ou  $CF_4$ -H<sub>2</sub>. Le perfluorohexane est placé dans un réservoir relié directement au débitmètre. Pour cette étude, par analogie au traitement par plasma  $CF_4$  un temps de traitement de 15min est choisi (temps pour lequel le pourcentage de fluor introduit à la surface des films de PAN est maximum). Différents débits et différentes puissances de traitement seront examinées.

#### **IV.2. Spectroscopie XPS**

Le tableau III.5 présente les résultats obtenus pour des traitements par plasmas  $C_6F_{14}$  réalisés sur des films de PAN, à des débits et puissances différents pour un temps de traitement de 15min.

Les photopics C1s de ces films ainsi traités sont représentés sur la figure III.7.



Figure III.7 : Photopics C1s des films de PAN: (a) non traité, (b) traité  $C_6F_{14}$ , P =100W, (c) traité  $C_6F_{14}$ , P = 300W, (e) traité CF<sub>4</sub>, P = 300W (Les lignes en tirets représentent l'ensemble des différentes contributions)

	nN/nC	nF/nC
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> 0,021/min 100W	0,28	0,51
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> 0,091/min 100W	0,21	0,65
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> 0,091/min 300W	0,05	1,90
CF4 0,091/min 300W	0,24	1,90

Tableau III.5: Données XPS pour des films traités par plasma C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> et CF<sub>4</sub>

Ces résultats amènent les remarques suivantes:

- pour une puissance de 100W, la surface du PAN est assez peu fluorée, que se soit pour un débit de 0,021/min (nF/nC=0,51) ou de 0,91/min (nF/nC=0,65).

- pour une puissance de 300W et un débit de 0,091/min, le rapport atomique nF/nC est élevé (1,90) contrairement au rapport nN/nC (0,05).

Nous observons donc beaucoup moins l'azote du substrat. Seul un dépôt de polymère, d'une épaisseur de l'ordre de grandeur de la profondeur analysée en XPS (soit de l'ordre de 20Å au moins) peut expliquer cette forte diminution. De plus, l'épaisseur de cette couche devient suffisante pour être caractérisée en spectrométrie infrarouge de surface IR(ATR)

## IV.3. Spectrométrie IR(ATR)

Les spectres obtenus nous informent sur le caractère polymérisable du perfluorohexane. Sur la figure III.8, nous pouvons distinguer le spectre du PAN traité par un plasma C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> (fig. III.8.c) qui présente, en plus des bandes de vibration caractéristiques du PAN de départ (fig. III.8.a), de nouvelles bandes de vibration d'élongation symétrique et asymétriques caractéristiques des groupements CF<sub>2</sub> ( $\nu_s$ =1152cm<sup>-1</sup> et  $\nu_{as}$ =1250cm<sup>-1</sup>).



Figure III.8: Spectres IR (ATR) des films (a) non traité, (b) traité CF<sub>4</sub> (P= 300W, D = 0,091/min) et (c) traité par C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> (P = 300W, D = 0,091/min)

A titre de comparaison, un traitement plasma CF<sub>4</sub>, effectué dans les mêmes conditions (300W, 15min, 0,091/min) conduit, en XPS, à un rapport atomique nF/nC identique (= 1,90) et à un rapport atomique nN/nC plus élevé égal à 0.24 (cf. tableau III.5), ce qui est bien en accord avec une simple fluoration de la surface du PAN. D'autre part, le spectre IR(ATR) obtenu à partir d'un film de PAN traité par plasma CF4 (figure III.8.b) présente une structure identique au PAN non traité (figure III.8.a).

# IV.4. Mesures des angles de contact

La mesure des angles de contact a été effectuée sur des films traités par plasma  $C_6F_{14}$ pendant 15min. Quel que soit le débit du gaz utilisé pour une puissance délivrée par le générateur fixée à 300W, la valeur de l'angle de contact est sensiblement la même à savoir 115°.

Lorsque la puissance du générateur décroît, le pourcentage de fluor à la surface du film diminue et parallèlement la valeur de l'angle de contact diminue pour atteindre la valeur de 102°, quel que soit le débit en  $C_6F_{14}$ . La surface des films devient donc également hydrophobe.

## IV.5. Effet d'un lavage à l'eau

Il était intéressant de vérifier la tenue à l'eau des films soumis à ces différents traitements. Pour cela, nous avons effectué un lavage à l'eau, pendant 24 heures, des films traités  $C_6F_{14}$  et  $CF_4$  (300W, 15min, 0,09l/min). Les résultats, obtenus en XPS, après lavage et séchage des films sont présentés tableau III.6.

On observe, dans les deux cas, une faible diminution du rapport nF/nC. De plus, la valeur de l'angle de contact, qui est de 115° pour un film traité par  $C_6F_{14}$  et non lavé passe à 108° dans le cas d'un film lavé.

L'effet d'un lavage à l'eau n'altère donc que partiellement les propriétés superficielles des films traités. Le lavage à l'eau des films traités par un plasma  $CF_4$  élimine donc les espèces fluorées non directement greffées au réseau carboné du polymère mais vraisemblablement adsorbées, telles les molécules protonant la fonction nitrile du polymère comme cela a été décrit précédemment

	nN/nC	nF/nC
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	0,05	1,90
0,09/min, 300W		
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub> 0,091/min, 300W	0,07	1,73
lavé eau, séché	0.24	1.00
CF4 0,091/min, 300W	0,24	1,90
CF4 0,091/min, 300W lavé eau et séché	0,26	1,50

Tableau III.6: Données XPS des films traités par plasma, lavés et séchés

# Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que des films de polyacrylonitrile peuvent être modifiés superficiellement par traitement plasma micro-ondes en utilisant les gaz fluorés  $CF_4$ ,  $CF_4/H_2$  et  $C_6F_{14}$ . Le but était de leur conférer un caractère hydrophobe sans modifier leurs propriétés massiques.

L'utilisation d'un plasma CF<sub>4</sub> conduit à une simple fluoration de la surface. En effet, l'analyse XPS des photopics C1s révèle la présence de groupements fluorés –CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub> et CHF pour des temps de traitement variant de 30s à 15min. La spectroscopie XPS nous a également permis de constater que près d'un cinquième du fluor détecté en XPS n'est pas lié de façon covalente au réseau carboné du polymère. La présence de fluor se traduit par une augmentation de l'angle de contact de  $\theta = 63^{\circ}$  pour un film non traité à  $\theta = 115^{\circ}$  au bout de 2min de traitement, ce qui reflète bien le caractère hydrophobe des surfaces ainsi traitées. Cette fluoration devient quasi inexistante dans le cas de plasmas de mélanges CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

Dans le cas d'un traitement par plasma  $C_6F_{14}$ , nous avons montré que la fluoration s'accompagne d'une polymérisation superficielle mise en évidence en XPS, d'une part par la disparition du photopic N1s, représentatif des fonctions nitrile du PAN et d'autre part par le pourcentage très élevé des entités  $CF_2$  dans le photopic C1s. L'épaisseur de la couche déposée devient suffisante pour être observée en IR (ATR). Dans ce cas, un polymère type téflon est donc déposé à la surface des films de PAN.

# **Bibliographie**

- [1] Yasuda H., Plasma polymerization, New York, Academic Press (1985)
- [2] Tibitt J. M., Shen M., Bell A. T., J. Macromol. Sci., Chem., A10, 519-533 (1976)
- [3] Tibitt J. M., Bell A. T., Shen M., J. Macromol. Sci., Chem., A11, 139-148 (1977)
- [4] Bell A. T., Topics in current chemistry 94, Springer Verlag Berlin (1980)
- [5] Wertheimer M. R., Schreiber H. P., J. Appl. Polym. Sci., 26, 2087-2096 (1981)
- [6] Moshonov A., Avny Y., J. Appl. Polym. Sci., 25, 771-781 (1980)
- [7] Inagaki N., Itami M., Katsuura K., Int. J. Adhes. Adhes., 2, 169-174 (1982)
- [8] Chen K. S., Inagaki N., Katsuura K., J. Appl. Polym. Sci., 27, 4655-4660 (1982)
- [9] Inagaki N., Ohnishi Y., Chen K. S., J. Appl. Polym. Sci., 28, 3629-3640 (1983)
- [10] Ertel S. I., Ratner B. D., Horbett T. A., J. Biomed. Mater. Res., 24, 1637-1659 (1990)
- [11] Yeh Y.-S., Iriyama Y., Matsuzawa Y., Hanson S. R., Yasuda H., J. Biomed. Mater. Res.,
  22, 795-818 (1988)
- [12] Iriyama Y., Yasuda H., J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 42, 97-124 (1988)
- [13] D'Agostino R., Capezzuto P., Bruno G., Cramarossa F., Pure Appl. Chem., 57, 1287-1298 (1985)
- [14] Chapman B., Glow discharge Processes. Wiley, New York (1980)
- [15] Bruce R.H., Flamm D.L., Donnelly V.M., Duncan B.S., J. Electrochem. Soc. 81, 631-637 (1981)
- [16] Kay E., Dilks A., Hetzler U., J. Macromol. Sci. Chem. A12, 1393-1398 (1979)
- [17] Kay E., Dilks A., J. Vac. Sci. Technol., 16, 428-430 (1979)
- [18] Iriyama Y., Yasuda H., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 30, 1731-1739 (1992)
- [19] D'Agostino R., Cramarossa F., De Benedictis S., Symp. Proc. -Int. Symp. Plasma.
   Chem., 6<sup>th</sup>, 2, 394-399 (1982)
- [20] Loh I.H., Klausner M., Baddour R.F., Cohen R.E., Polym. Eng. Sci., 27, 861-868 (1987)
- [21] Strobel M., Corn S., Lyons C.S., Korba G.A., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 25, 1295-1307 (1987)
- [22] Strobel M., Thomas P. A., Lyons C.S., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 25, 3343-3348 (1987)
- [23] Wang J., Feng D., Wang H., Rembold M., Thommen F., J. Appl. Polym. Sci., 50, 585-599 (1993)
- [24] Hopkins J., Badyal J.P.S., Langmuir, 12, 3666-3670 (1996)

- [25] Sigurdsson S., Shishoo R., J. Appl. Polym. Sci., 66, 1591-1601 (1997)
- [26] Garbassi F., Occhiello E., J. Adhesion Sci. Technol., 13, 65-78 (1999)
- [27] Bryjak M., Gancarz I., Piglowski J., Env. Prot. Eng., 19, 113-119 (1993)
- [28] Clarotti G., Schue F., Sledz J., Geckeler K.E., Göpel W., Orsetti A., J. Memb. Sci., 61, 289-301 (1991)
- [29] Lin Y., Yasuda H., Miyama M., Yasuda T., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 34, 1843-1851 (1996)
- [30] Egitto F. D., Vukanovic V., Taylor G. N., *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*, Academic Press, Inc, Chap 5, ,p321
- [31] Doucouré A., Guizard C., Durand J., Berjoan R., Cot L., J. Memb. Sci., 117, 143-150 (1996)
- [32] Inagaki N., Tasaka S., Mori K., J. Appl. Polym. Sci., 43, 581-588 (1991)
- [33] Yasuda T., Okuno T., Yoshida K., Yasuda H., J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. ,26, 1781-1794 (1988)
- [34] Huber F., Springer J., Muhler M., J. Appl. Polym. Sci., 63, 1517-1526 (1997)
- [35] Masuoka T., Yasuda H., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20, 2633-2642 (1982)
- [36] D'Agostino R., Cramarossa F., Fracassi F., Illuzzi F., Plasma Deposition, Treatment and Etching of polymers, R. D'Agostino (Ed.), Chap. 2 Academic Press New York (1990)
- [37] Dilks A., Kay E., Macromolecules, 14, 855-862 (1980)
- [38] Coburn J. W., Plasma Chem., Plasma Process., 2, 1-41 (1982)
- [39] Iriyama Y., Yasuda H., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 30, 1731-1739 (1992)

[40] Poncin-Epaillard F., Pomepui B., Brosse J. C., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 31, 2671-2680 (1993)

# **CHAPITRE IV:**

a philipped and a trian with party and party and the attempt

REACTIONS DE POLYMERISATION D'ACRYLATES ET METHACRYLATES FLUORES INDUITES PAR PLASMA ARGON. EXTENSION AUX REACTIONS DE COPOLYMERISATION

# Introduction

Le champ d'utilisation des polymères fluorés et en particulier des polyacrylates et méthacrylates à chaînes latérales fluorées est extrêmement vaste. Ces derniers interviennent en effet dans de nombreuses applications nécessitant des propriétés de non-adhésion, de résistance chimique et thermique, de résistance à la fatigue ou à l'abrasion et surtout d'hydro et d'oléofugation pour la protection des textiles, du papier et du cuir ....

C'est la société 3M aux Etats-Unis qui la première développa dans les années 50 un composé fluorocarboné appelé «Scotchgard», destiné à l'hydro-oléofugation des fibres textiles. D'autres ont ensuite pris le relais, les sociétés Dupont, Daikin Industries, Asahi Glass, Atochem, et on peut estimer à plusieurs dizaines de tonnes, la quantité de produits actuellement utilisée chaque année pour ce type d'application, que ce soit sous forme d'émulsions ou de solutions. La plupart de ces produits sont des copolymères préparés à partir de mélanges contenant des proportions variées d'acrylates ou méthacrylates fluorés de formule générale suivante:

## $CH_2 = CH(CH_3)-C(O)-O-X-R_F$

où  $R_F$  représente une chaîne fluorée linéaire ou ramifiée, responsable des propriétés d'hydro et d'oléofugugation, et X représente un groupement espaceur hydrocarboné bivalent pouvant contenir des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote. Son rôle consiste principalement à favoriser la réaction de polymérisation en réduisant l'effet attracteur d'électrons des atomes de fluor.

Ces copolymères de même que les homopolymères sont généralement obtenus par les techniques classiques de polymérisation en solution ou en émulsion.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'homopolymérisation et à la copolymérisation d'un acrylate et méthacrylate fluoré: les 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle (méth)acrylate ( $R_F = C_8F_{17}$ ) (que l'on désignera dans la suite par les abbréviations AC8 et MAC8) induites par plasma froid micro-ondes, technique considérée comme propre puisque ne nécessitant pas l'utilisation de solvants. L'optimisation de ces différentes polymérisations nous permettra par la suite (cf. Chapitre V) de pouvoir étendre cette technique aux tissus de polyacrylonitrile (PAN). Ces monomères étant actuellement utilisés pour l'imperméabilisation

des textiles, leur polymérisation et leur greffage à la surface du PAN devrait en principe permettre le même effet.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à un rappel concernant les deux principales méthodes industrielles de synthèse des acrylates et méthacrylates fluorés et à leur polymérisation. La technique de polymérisation induite par plasma sera également abordée et comparée avec des travaux déjà décrits dans la littérature.

Dans la deuxième partie, la polymérisation induite par plasma Argon de l'acrylate fluoré AC8 sera étudiée dans diverses conditions (temps de traitement, présence ou non d'un stabilisant et d'un amorceur, puissance du générateur, ...). Les polymères obtenus seront caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (IR, XPS, mesures des angles de contact, Rayons X, viscosité...). La cinétique de polymérisation du méthacrylate correspondant (MAC8) sera comparée à celle de l'acrylate.

La troisième partie concernera la possibilité de copolymériser sous plasma l'acrylate fluoré avec un analogue hydrocarboné sous plasma. Les valeurs des rapports de réactivité seront déterminés par la méthode de Fineman-Ross.

# I. Rappels bibliographiques

## I.1. Préparation des acrylates et méthacrylates fluorés

Leur préparation repose sur la synthèse préalable d'un alcool fluoré, qui par réaction d'estérification avec l'acide acrylique ou méthacrylique, ou par réaction de transestérification avec le méthylacrylate ou le méthyle méthacrylate conduit aux monomères fluorés du schéma IV.1.

# (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>

Des alcools de type  $R_{F}$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH ou  $R_{F}$ -SO<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH (n =1 ou 3) sont disponibles commercialement et se présentent sous forme de mélanges dans lesquels la chaîne  $R_{F}$  contient de 4 à 14 atomes de carbone.

Deux principaux procédés de synthèse des alcools fluorés ont été industrialisés: le procédé par télomérisation (Sociétés Atochem<sup>[1]</sup> et Ciba-Geigy<sup>[2]</sup>) et celui par électrofluoration<sup>[3]</sup> (Société 3M).

# I.1.a. Procédé par télomérisation: formation d'alcools linéaires

Il repose sur la formation d'un iodoperfluoroalkyl par réaction du tétrafluoroéthylène  $CF_2=CF_2$  avec l'iodofluoroethane ou propane. Cette réaction peut se faire à 150°C sous pression en présence d'éthanolamine et d'un catalyseur  $(ZrCl_4)^{[2]}$  ou à plus haute température (350°C) à la pression atmosphérique<sup>[1]</sup>. Cet iodoperfluoroalkyl est ensuite traité avec de l'oléum pour donner le sulfate correspondant  $R_FC_2H_4OSO_3H$ , qui est ensuite hydrolysé pour obtenir l'alcool  $R_FC_2H_4OH$ . L'ensemble des réactions est représenté sur le schéma IV.1.

$$nCF_2=CF_2 + CF_3-CF_2-I$$

$$\downarrow$$

$$CF_3-CF_2-(CF_2-CF_2)_n-I$$

$$\downarrow + CH_2=CH_2$$

$$CF_3-CF_2-(CF_2-CF_2)_n-CH_2-CH_2-I$$

$$\downarrow + oléum 25^{\circ}C$$

$$CF_3-CF_2-(CF_2-C F_2)_n-CH_2-CH_2-O-SO_3H$$

$$\downarrow hydrolyse$$

$$CF_3-CF_2-(CF_2-CF_2)_n-CH_2-CH_2-OH$$

$$\downarrow + CH_2=CH(CH_3)-COOH$$

$$CF_3-CF_2-(CF_2-CF_2)_n-CH_2-O-C(O)-CH(CH_3)=CH_2$$

## Schéma IV.1: Procédé de télomérisation

Une variante à ce procédé est la réaction radicalaire d'un iodoperfluoroalkyl sur un alcool allylique en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN)<sup>[4-5]</sup>, suivie de la réduction de l'iodo alcool ainsi formé en alcool selon le schéma IV.2<sup>[6]</sup>.

 $CF_{3}-(CF_{2})_{n}-I + CH_{2}=CH_{2}-(CH_{2})_{m}-OH \xrightarrow{80^{\circ}C} CF_{3}-(CF_{2})_{n}-CH_{2}-CHI-(CH_{2})_{m}-OH \xrightarrow{AIBN} U \xrightarrow{AIBN, -4^{\circ}C} U \xrightarrow{AIBN, -4^{\circ}C} U \xrightarrow{Bu_{3}SnH} CF_{3}-(CF_{2})_{n}-(CH_{2})_{m+2}-OH \xrightarrow{CHI-(CH_{2})_{m}-OH} Schéma IV.2$ 

La réaction d'estérification est ensuite catalysée par la diméthylaminopyridine (DMAP) selon le schéma IV.3<sup>[7-8]</sup>.

$$CF_{3}-(CF_{2})_{n}-(CH_{2})_{m}-OH + CH_{2}=C(CH_{3})-C(O)OH + C_{6}H_{11}-N=C=N-C_{6}H_{11}$$

$$\downarrow DMAP$$

$$CH_{2}=C(CH_{3})-C(O)O-(CH_{2})_{m}-(CF_{2})_{n}-CF_{3}+(C_{6}H_{11}-NH)_{2}-C=O$$

Schéma IV.3

Le procédé par télomérisation permet donc d'obtenir des chaînes perfluorées linéaires.

I.1.b. Procédé par électrofluoration d'acides sulfoniques: formation d'hydroxyéthyl sulfonamides

Dans ce procédé, un chlorure d'acide sulfonique est fluoré électrochimiquement dans l'acide fluorhydrique liquide anhydre (Cf. schéma IV.4, réaction (1)). Par réaction de ce sulfochlorure avec une amine, on obtient alors un sulfonamide qui par ethoxylation conduit à l'alcool correspondant (cf. schéma IV.4, réactions (2) et (3))<sup>[9]</sup>.

$$C_{8}H_{17}SO_{2}Cl + 18 \text{ HF} \xrightarrow{e} C_{8}F_{17}SO_{2}F + 17 \text{ H}_{2} + \text{HCl} \qquad (1)$$

$$C_8F_{17}SO_2F + H_2N-C_2H_5 \longrightarrow C_8F_{17}SO_2-NH-C_2H_5$$
(2)

$$C_8F_{17}SO_2-NH-C_2H_5 + Cl-C_2H_4-OH \longrightarrow C_8F_{17}SO_2-N-C_2H_4-OH$$
(3)

### Schéma IV.4

Ce procédé permet cette fois d'accéder à des chaînes perfluorées ramifiées. Il existe de nombreux travaux sur ce sujet et l'on s'accorde généralement à admettre qu'au cours de la fluoration, il y a formation de radicaux  $CF_3^{\bullet}$  qui conduisent à des branchements courts.

Ce procédé a été utilisé par la société I.C.I. pour la préparation de sulfonamides de type  $C_{10}F_{19}$ -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH<sup>[10]</sup> et par Bouvet et coll<sup>[11]</sup>. pour la préparation d'alcools fluorés à partir de R<sub>F</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>Cl (n = 2-4).

Chap. IV: Réactions de polymérisation d'acrylates et méthacrylates fluorés induites par plasma...

I.2. Polymérisation, copolymérisation et télomérisation des fluoroalkyles (méth)acrylates

# I.2.a. Homopolymérisation

Ces monomères se comportent d'une façon générale comme des acrylates classiques. Les travaux de Bovey et coll.<sup>[12]</sup> relatent la polymérisation des 1,1 dihydroperfluoroalkyle acrylates contenant de 1 à 9 atomes de carbone fluorés. Ils ont montré que cette réaction se fait aussi bien en masse qu'en solution ou émulsion. Pittman *et al.*<sup>[13]</sup> ont également réalisé la synthèse de nombreux homopolymères fluorés en vue d'étudier la variation de leurs propriétés en fonction de la nature des substituants. La réaction qui se fait dans le xylène hexafluoré est amorcée par l'AIBN.

Plus récemment, l'équipe de Boutevin s'est intéressée à l'homopolymérisation radicalaire de plusieurs fluoro(méth)acrylates<sup>[14]</sup>. L'influence de la nature de la chaîne fluorée et de la longueur de l'espaceur entre celle-ci et le groupe ester y est étudiée. Ils ont ainsi montré que la réactivité des acrylates fluorés est plus grande que celle des méthacrylates correspondants et que la réactivité des monomères fluorés augmente avec la longueur de l'espaceur, ceci étant dû à la perte du caractère attracteur d'électrons de la chaîne fluorée dans ce cas.

Enfin, la photopolymérisation du 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate initiée par UV a été réalisée par Bongiovanni *et al*<sup>[15]</sup>.

#### I.2.b. Copolymérisation et télomérisation

La plupart des produits actuellement disponibles sur le marché sont obtenus par copolymérisation des monomères fluoroalkyles acrylates précédents, avec d'autres généralement de type acrylique ou vinylique qui permettent d'obtenir des propriétés autres que l'hydro ou l'oléofugation, comme par exemple la souplesse ou la résistance à l'abrasion, et aussi d'assurer une bonne réticulation du produit. Un grand nombre de brevets et de publications concernent la synthèse de ces copolymères<sup>[16-28]</sup>. Ils proviennent généralement d'un mélange de monomères contenant

- (i) des (méth)acrylates fluorés auxquels correspond la formule générale CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>3</sub>) C(O)-O-X-R<sub>F</sub>

(ii) des monomères non fluorés contenant un maillon éthylène et un autre groupement vant induire des réactions de réticulation

- (iii) et occasionnellement, des monomères ioniques possédant des anions solubles dans

ıme, pour l'homopolymérisation des monomères fluorés, ces copolymères sont obtenus les techniques classiques de polymérisation en émulsion ou en solution, en présence de lyseurs comme des composés peroxydes ou l'AIBN.

D'autre part, la photopolymérisaton initiée par UV a été utilisée pour:

- la préparation de copolymères et de terpolymères à partir du méthylméthacrylate, de C8 ou du N-méthyl perfluoro octyl sulfonamido éthyl méthacrylate (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(O)O-I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-SO<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>) et/ ou du méthoxy polyethylèneglycol méthacrylate I<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(O)O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>23</sub>-CH<sub>3</sub>)<sup>[29]</sup>.

- la réticulation de macromonomères méthacryliques contenant des structures yether<sup>[30]</sup> et des monomères acryliques fluorés, contenant éventuellement des éroatomes<sup>[31]</sup>.

ns ces deux exemples, il a été montré par les auteurs que les groupements fluorés se neentraient sélectivement à l'interface film-air.

Boutevin *et al.*<sup>[18]</sup> ont également étudié la copolymérisation radicalaire de l'AC8 et de n analogue méthacrylate (MAC8) avec le morpholinoéthyle méthacrylate. Il s'avère dans ce s, que le méthacrylate est plus réactif que l'acrylate. Cette réactivité est inversée en mopolymérisation.

#### I.3. Polymérisation par plasma

Le plasma froid a déjà largement été utilisé en tant qu'initiateur de polymérisation is la chimie macromoléculaire. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, xiste deux types de polymérisation selon la tension de vapeur du monomère utilisé:

- la polymérisation par plasma

- la polymérisation induite par plasma.

us ne reviendrons pas dans ce chapitre sur la polymérisation par plasma, un rappel sur son ncipe et un exemple ayant été fournis dans le chapitre précédent. Nous nous intéresserons

uniquement à la polymérisation induite par plasma, dont nous détaillons ci-dessous le principe et les différents travaux jusqu'à présent réalisés.

Ce type de polymérisation concerne les monomères ayant une faible tension de vapeur. Dans ce cas, le plasma initie la polymérisation à la surface du monomère à l'état liquide qui doit contenir contrairement aux monomères utilisés pour la polymérisation par plasma une fonction polymérisable comme une double ou une triple liaison ou posséder une structure aromatique. Ensuite, la polymérisation se propage dans la masse par un mécanisme de polymérisation classique. Ce type de réaction est comparable aux polymérisations induites par les rayonnements UV et  $\gamma$  ou par bombardement électronique.

Cette polymérisation peut se poursuivre même après arrêt du plasma, tant que subsistent des espèces réactives (comme par exemple des radicaux libres) contrairement à la polymérisation par plasma dans laquelle la polymérisation ne peut intervenir que dans les conditions du plasma. Le plasma est donc en contact avec la phase solide ou liquide et par conséquent le transfert d'espèces excitées de la phase plasma au monomère peut avoir lieu. C'est ici la différence essentielle existant entre ce type de polymérisation et la photopolymérisation classique, dans laquelle la création d'espèces réactives (ions ou radicaux libres) n'est due qu'à l'énergie transférée au monomère.

Deux types de polymérisation induites par plasma ont été décrites:

\* Dans le premier, de nombreuses études ont été réalisées<sup>[32-53]</sup>. Le monomère est introduit dans une ampoule sous vide (13 à 13.10<sup>-3</sup>Pa) sur laquelle sont adaptées des électrodes. Le système est statique, c'est à dire qu'il n'y a pas de courant gazeux. Sous l'effet du vide, le monomère (qui est généralement un composé vinylique ou acrylique) est partiellement évaporé et une décharge est appliquée dans la phase gazeuse pendant quelques secondes, la propagation se poursuivant dans la phase liquide ou solide. Le plasma créé à la surface du monomère en masse ou en solution est constitué en partie ou en totalité du monomère. Les taux de conversion sont faibles. Il n'est par exemple que de 40% dans le cas de la polymérisation du méthylméthacrylate après 100h<sup>[45]</sup>. Les propriétés physico-chimiques de ces polymères plasma sont parfaitement connues<sup>[32,36,38-41]</sup>. Leur microstructure est proche de celle des polymères obtenues par voie radicalaire. Un mécanisme semblable est donc probable pour ce type de polymérisation pour lequel l'étape d'amorçage se produit dans la phase gazeuse, la propagation dans la phase liquide ou solide, les terminaisons par transfert étant négligeables<sup>[34,36,42,46]</sup>.

\* Dans le second type de polymérisation induite par plasma, le monomère à faible tension de vapeur ne constitue pas le plasma. C'est un *gaz autre que la vapeur du monomère qui est alors employé comme gaz plasmagène*. Les principaux travaux concernant cette technique sont la polymérisation de composés généralement acrylique amorcée par le plasma d'une vapeur organique pouvant être générée dans un autre réacteur<sup>[54-55]</sup>.

Les publications concernant la polymérisation induite par plasma de monomères lourds étalés sur des supports sont peu nombreuses. Hirotsu a été le premier à polymériser de cette manière les tridécyle et octadécyle méthacrylates<sup>[56]</sup>.

Plus récemment, Epaillard *et al.* ont décrit la polymérisation induite par plasma radiofréquence de monomères lourds hydrogénés comme des mono, di, triacrylates et de prépolymères époxydes<sup>[57]</sup>. Ils ont montré que le taux de conversion et la structure du polymère dépendent essentiellement de la nature du monomère et du gaz plasmagène utilisés, ainsi que des conditions d'obtention du plasma et de l'épaisseur du film déposé. De plus, la vitesse de disparition des monomères trifonctionnels comme le triacrylate de triméthylolpropane est lente, mais elle peut-être améliorée par l'ajout de plasma amorceurs. L'efficacité de ces derniers est liée aux conditions du plasma, ainsi qu'à la présence ou non de co-catalyseur.

Des réactions concurrentes de celle de la polymérisation sont présentes comme par exemple des réactions d'addition sur la double liaison. Ces dernières sont plutôt le résultat du bombardement d'espèces actives que de l'effet des radiations. Elles sont favorisées par une augmentation de la puissance de la décharge, notamment dans le cas des plasmas He et  $CF_4$ .

Enfin, que la polymérisation dans un plasma d'azote est essentiellement induite par les radiations UV- visible du plasma.

La polymérisation induite par un plasma froid peut donc être décrite comme étant issue de deux types de transferts d'énergies: un transfert direct (bombardement d'espèces réactives à la surface du film) et un transfert indirect (absorption par le monomère des radiations UV-visible émises par le plasma, lesquels provoquent respectivement des réactions de modification et de polymérisation chimiques.

Pour la suite de l'étude, nous nous focaliserons sur cette dernière technique de polymérisation. En effet, nous allons maintenant étudier la polymérisation induite des monomères acrylates fluorés par plasma froid micro-onde.

# II.Polymérisation de l'AC8 et caractérisation des polymères obtenus

## II.1. Mode opératoire

Le monomère fluoré est étalé sur une coupelle en verre pour obtenir un film liquide d'épaisseur variable. Cette coupelle est ensuite placée au centre du réacteur plasma. Dès que la pression a atteint la valeur de 40Pa, l'argon est introduit au débit désiré (0,51/min) et le plasma est alors créé pendant un temps variable (de 10s à 15 min). Après traitement, la chambre est remise à pression atmosphérique et les films obtenus sont enlevés des coupelles.

## II.2. Optimisation de la réaction de polymérisation de l'AC8

Dans le but d'optimiser la polymérisation de l'AC8 sous plasma Ar, nous avons étudié l'influence sur sa cinétique:

- de la présence ou non d'un stabilisant;
- de la présence ou non d'un amorceur et de sa concentration;
- de la puissance du générateur.

Pour ce faire, nous avons utilisé la RMN <sup>1</sup>H. Les spectres de l'AC8 et d'un mélange monomère - polymère sont présentés sur la figure IV.1.





Le spectre du monomère de départ présente successivement à

-  $\delta$  = 2,2ppm: un multiplet correspondant aux deux protons méthyléniques en  $\alpha$  de la chaîne fluorée (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>);

-  $\delta = 4,4$  ppm: un triplet caractéristique des protons ester méthyléniques (-O-CH<sub>2</sub>);

-  $\delta$  = 5,75ppm, 6,4ppm et 6,10ppm un système ABB' attribuable aux protons du groupement -CH=CH<sub>2</sub>.

Les autres signaux visibles dans le spectre à  $\delta = 1,3$ ; 7,2 et 7,8ppm correspondent aux protons présents dans le darocur utilisé comme photoamorceur (cf. suite).

Lorsque le temps de traitement augmente, nous observons une diminution de l'intensité du signal correspondant aux protons vinyliques alors que celle du signal des protons -O-CH<sub>2</sub>- reste constante au cours de la polymérisation. Pour chaque temps de traitement, il est alors possible de calculer le rapport  $\mathbf{R}$  des intensités relatives représentatives des protons vinyliques et esters O-CH<sub>2</sub>.

$$\mathbf{R} = \frac{I_{H}(CH_{2} = CH_{-})}{I_{H}(-OCH_{2})}$$

A partir de ce dernier, il est possible de déterminer le taux de conversion p monomèrepolymère:

$$p = (3-2R)/3$$

et donc le taux de fonctions acrylates résiduelles 1-p:

$$1 - p = 2R/3$$

La pression de vapeur de l'AC8 (< 1,3hPa) étant très proche de la pression dans le réacteur plasma (p = 1,25 hPa pour  $D_{Ar} = 0,51/min$ ), la désorption possible du monomère sous vide, était susceptible d'entraîner des erreurs dans le calcul des vitesses de disparition du monomère. Pour le vérifier, des coupelles de verre recouvertes de monomère ont été pesées avant et après traitement. Le pourcentage de perte de masse après 10 min de traitement étant inférieur à 1%, nous n'en tiendrons donc pas compte dans les calculs suivants. Le fait que la polymérisation se produise initialement à la surface du film de monomère exposé au plasma empêche cette désorption.

## II.2.a. Influence de la présence ou non du stabilisant et de l'amorçeur

Le monomère utilisé est un produit commercial qui contient un stabilisant, en l'occurence l'hydroquinone. D'autre part, il a été montré dans la littérature que les rayonnements UV-visible émis dans la phase plasmagène jouaient un rôle très important dans les réactions induites par plasma. Nous avons donc voulu vérifier dans un premier temps le rôle joué par le stabilisant et par un photoamorçeur de polymérisation, l'hydroxy- $\alpha$ ,  $\alpha$ diméthylacétophénone (Darocur 1173). Le processus de formation de radicaux pour un tel composé est le suivant:



Le darocur ne produit pas comme certains photoamorceurs de sous produits colorés. De plus, Epaillard a montré que le darocur était le photoamorceur le plus efficace pour la polymérisation induite par plasma des acrylates hydrogénés<sup>[56]</sup>.

Un AC8 débarassé de son stabilisant (par deux lavages successifs dans une solution de soude à 10% puis séchage sur MgSO<sub>4</sub>) et un AC8 commercial ont donc été polymérisés pendant des temps différents avec ou sans photoamorçeur. La figure IV.2 et le tableau IV.1 présentent ces résultats.



Figure IV.2: Influence de la présence d'un stabilisant et d'un amorceur sur la cinétique de polymérisation dans un plasma Ar ( $D_{Ar} = 0.5 l/min; P = 100W$ , film de 190µm)

Vitesse de disparition du monomère								
$(x \ 10^{-2} m \ ol.l^{-1}.s^{-1})$								
AC8	AC8 + stabilisant	AC8 + amorceur	AC8 + stabilisant + amorceur					
0,62	0,42	4,12	4,06					

#### Tableau IV.1: Vitesses de disparition de l'AC8

Ils amènent les remarques suivantes:

- rôle joué par le stabilisant:

- dans les mêmes conditions (P = 100W,  $D_{Ar} = 0,51/min$ ), les cinétiques de polymérisation de l'AC8 avec ou sans hydroquinone sont comparables. Les vitesses de disparition du monomère sont du même ordre de grandeur, voisines de 0,5  $10^{-2}$  mol.1<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> en l'absence de darocur, et de 4  $10^{-2}$  mol.1<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> en présence de darocur. Le stabilisant n'empêche donc pas la polymérisation lors du traitement plasma et son élimination n'est donc pas nécessaire.

## - rôle joué par le photoamorceur:

- en l'absence d'amorceur, l'AC8 polymérise, mais sa cinétique de polymérisation est assez lente. Le pourcentage de fonctions acrylates résiduelles est encore de 90% au bout d'1 minute de traitement. Par contre, ce pourcentage passe de 90 à 20% lorsque la polymérisation est réalisée en présence de darocur.

Le photoamorceur augmente donc bien (d'un facteur 7) la vitesse de réaction et dans la suite du travail, nous utiliserons toujours les monomères en présence de darocur.

## II.2.b. Influence de la concentration en amorçeur

Au vu des résultats précédents, à savoir l'importance du rôle joué par l'amorçeur sur la vitesse de polymérisation de l'AC8, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de sa concentration sur la vitesse de polymérisation de l'acrylate. La variation du pourcentage de fonctions acrylates résiduelles (pour un temps de traitement de 1 minute, P = 100W,  $D_{Ar} = 0.5$  l/min)) en fonction de la concentration en poids en amorceur est représentée sur la figure IV.3.



Figure IV.3: Influence de la concentration en amorceur sur la polymérisation dans un plasma Ar (t = 1min;  $D_{Ar} = 0.51/min$ ; P = 100W, film de  $190\mu m$ )

Ce résultat montre que sa concentration optimale est voisine de 2,5%. En effet, pour des concentrations supérieures, le pourcentage de fonctions acrylates résiduelles ne diminue pas de façon sensible. C'est donc cette concentration que nous utiliserons dans la suite de l'étude.

# II.2.c. Influence de la puissance du générateur

L'acrylate fluoré en présence de 2,5% de darocur est soumis à un plasma d'argon pour différentes puissances comprises entre 50 et 400W. La figure IV.4 représente les résultats obtenus en terme de fonctions acrylates résiduelles pour différentes puissances et pour une durée de traitement constante et égale à 1 min.





La vitesse de polymérisation augmente avec la puissance. Cependant au delà de 100W, elle reste sensiblement constante. Il existe donc un effet seuil et l'augmentation de l'un des paramètres n'entraîne pas toujours une augmentation de l'effet recherché. Cela peut s'expliquer par l'existence de réactions concurrentes de celle de polymérisation (comme par exemple la fixation d'atomes excités de gaz par addition sur la double liaison).

En conclusion, les conditions optimales pour la polymérisation de l'AC8 sous plasma argon sont donc les suivantes: utilisation d'un monomère non débarassé de son stabilisant, de l'amorceur darocur à la concentration de 2,5% en poids, d'une puissance de 100W.

Ces différentes expériences nous ont également permis de montrer que la polymérisation de l'AC8 en présence d'un amorceur obéit bien au schéma classique d'une polymérisation radicalaire. En effet, à partir de la variation du nombre de fonctions acrylates résiduelles en fonction du temps de traitement, et de la détermination de la vitesse de disparition du monomère, pour un temps de traitement de 1 minute, à différentes concentrations en amorceur (figure IV.5), on peut montrer que cette vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration en monomère (cinétique d'ordre 1) et proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur (cinétique d'ordre ½).



Figure IV.5: Cinétique de disparition du monomère AC8 dans un plasma Ar ( $[AC8]_0 = 3,12$ mole. $l^1$ ; [Darocur]: 2,44-9,71 10<sup>-2</sup> mole. $l^1$ ;  $D_{Ar} = 0,5l/min$ ; P = 100W; film de 190 µm)

#### II.2.d. Influence de l'épaisseur du film de monomère

Toutes les expériences citées ci dessus ont été réalisées à partir de films de monomères d'épaisseur constante égale à 190µm. Etant donné que la polymérisation de l'AC8 est aisée pour cette épaisseur (qui est importante par rapport à celles utilisées dans d'autres procédés comme la polymérisation sous UV), il nous a semblé intéressant d'étudier la polymérisation de films monomères d'épaisseurs variables. La figure IV.6 représente le pourcentage de fonctions acrylates résiduelles en fonction de l'épaisseur déposée pour un temps de traitement de 1 minute (c'est-à-dire pour de faibles taux de conversion).



Figure IV.6: Influence de l'épaisseur du film déposé sur la polymérisation dans un plasma Ar ( $t = 1min; D_{Ar} = 0.5l/min; P = 100W$ )

On peut noter que ces deux paramètres varient dans le même sens. Le pourcentage de fonctions résiduelles double lorsque l'épaisseur passe de  $100\mu$ m à 550 $\mu$ m. Il semble toutefois tendre vers une limite au-delà de laquelle la cinétique de polymérisation reste identique. Cela peut s'expliquer par le fait que dans le cas de films minces, l'amorçage de la réaction, qui est surtout un phénomène de surface, n'est pas négligeable devant la propagation qui, elle, concerne à la fois la surface et la profondeur du film. Par contre, à de plus grandes épaisseurs, la vitesse de migration des espèces actives devient alors le facteur limitant de la conversion monomère- polymère. Ceci montre qu'il est possible, en jouant sur le temps de traitement, de polymériser totalement de grandes épaisseurs de monomères. Il a été vérifié dans le cas de grandes épaisseurs de film, que la réaction de polymérisation se poursuit si on arrête le générateur plasma et qu'on laisse l'échantillon sous vide dans le réacteur, ou encore si on augmente le temps de traitement (t = 20min).

## II.2.e. Influence de la nature du monomère

Dans les conditions optimales déterminées précedemment pour l'AC8, le 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle méthacrylate (MAC 8) a été polymérisé en utilisant différents temps de traitement. Les cinétiques de polymérisation correspondantes, comparées à celle de l'acrylate AC8, sont représentées sur la figure IV.7. Comme précédemment, le pourcentage de fonctions méthacrylates résiduelles a été calculé par RMN<sup>1</sup>H et s'exprime par 1-p = R.



Figure IV.7: Comparaison des cinétiques de polymérisation de l'AC8 et du MAC8 sous plasma Ar ( $D_{Ar} = 0.5 l/min; P = 100W$ , film de 190µm)

On remarque que la vitesse de disparition du MAC8 avec amorceur est du même ordre de grandeur que celle de l'AC8 sans amorceur (de l'ordre de  $0,5.10^{-2} \text{ mol.}1^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). De plus pour 10min de traitement, temps pour lequel tout l'AC8 est polymérisé, il reste encore 20% de fonctions méthacrylates résiduelles. Même en augmentant le temps de traitement (jusque 15min), ce pourcentage ne s'annule pas.

La réactivité de l'acrylate est donc plus importante sous plasma que celle du méthacrylate correspondant. Ce phénomène est également observé pour des polymérisations classiques par voie radicalaire.

## II.3. Caractérisation et structure des polyacrylates fluorés

Les polymères obtenus à partir de l'acrylate fluoré ont été analysés par différentes techniques de surface et massiques. Les polyacrylates dont le taux de conversion est proche de 1, c'est à dire ceux préparés dans les conditions suivantes: t = 10min, P = 100W,  $D_{Ar} = 0,51/min$ , épaisseur: 190µm ont été analysés. Les films obtenus après plasma étant entièrement solubles dans le 1,1,2 trichloro, 2,2,1 trifluoro éthane (fréon 113), l'argon, gaz plasmagène utilisé lors de la polymérisation, n'induit donc pas de réticulation du polyacrylate fluoré.

# II.3.a. Spectrométrie IR(ATR)

Les spectres IR (ATR) obtenus pour le monomère AC8 et le polyAC8 «côté air» et «côté verre» sont représentés sur la figure IV.8. Le tableau IV.2 rassemble les attributions des différentes bandes d'absorption caractéristiques de l'AC8.



Figure IV.8: Spectres IR(ATR): (a): de l'AC8 monomère; d'un film de polyAC8:(b): analysé côté verre; (c): analysé côté air et (d): analysé côté air après chauffage 3 jours à 100°C

•	
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ), Intensité	Attribution
1730 (F)	v (C=O)
1638 (f)	ν (C=C)
1412 (f)	δ (=CH <sub>2</sub> )
1243 (F)	$v_{as}$ (CF <sub>2</sub> ) ; r (CF <sub>2</sub> )
1204 (F)	δ (C-C-C) ; ν (C-C)
1149 (F)	$v_{s}$ (CF <sub>2</sub> ) ; $\delta$ (CF <sub>2</sub> )
986 et 810 (f)	δ (=CH)
710 (f)	r (CF <sub>2</sub> ) ; ω (CF <sub>2</sub> )
660 (f)	ω (CF <sub>2</sub> )

Tableau IV.2: Attribution des bandes d'absorption pour l'AC8 ((F): Forte; (f): faible)

Les doubles liaisons acryliques présentent en infrarouge trois bandes d'absorption caractéristiques à

- \* 810 cm<sup>-1</sup> (vibration de torsion hors du plan  $\delta$  CH=CH<sub>2</sub>))
- \* 1412 cm<sup>-1</sup> (vibration de déformation  $\delta$  (=CH<sub>2</sub>))
- \* 1638 cm<sup>-1</sup> (vibration d'élongation v (C=C)).

Après plasma, nous notons la disparition de ces bandes, quel que soit le côté du film analysé. D'autre part, sur les deux spectres caractéristiques du polyAC8 (côtés air et verre), nous observons la bande à 1680 cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration d'élongation de la liaison C=O présente dans le darocur. Cette bande disparaît après chauffage du film pendant 3 jours à 100°C. On peut noter que la concentration en darocur est plus grande à l'interface verrepolymère qu'en surface «côté air». Cela est certainement lié à la différence de tensions superficielles existant entre la surface du verre hydrophile et le monomère fluoré hydrophobe qui doit provoquer une migration du darocur vers l'interface coupelle-monomère.

# II.3.b. Spectroscopie XPS

Pour déterminer la structure chimique superficielle des polymères obtenus par plasma et pour étudier l'effet du gaz plasmagène sur la nature du film, deux films de polyAC8 ont été analysés: les polyAC8  $\underline{1}$  et  $\underline{2}$  polymérisés respectivement avec 2,5% en poids et sans darocur. Le polyAC8 <u>1</u> a été analysé à deux profondeurs différentes: en incidences rasante ( $\theta = 10^{\circ}$ ) et normale ( $\theta = 90^{\circ}$ ).

Quoique le polyAC8 présente neuf atomes de carbones chimiquement différents, le photopic C1s peut être décomposé en six composantes principales (cf. figure IV.9). Les attributions, les énergies de liaison et les pourcentages relatifs de ces composantes ainsi que les rapports atomiques nF/nC et nO/nC sont rassemblés dans le tableau IV.3.

	Pourcentages relatifs des composantes du photopic C1s							
	nF/nC	nO/nC	( <u>C</u> H <sub>2</sub> -CH) <sub>n</sub>	(CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H) <sub>n</sub>	$\underline{\underline{C}}_{H_2}$	COOR	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
				$\underline{C}H_2$ - $CF_2$	COOR			
			285,0 eV	286,0eV	287,3 eV	289,4 eV	291,3 eV	293,5 eV
			(∓0,1)	(∓0,1)	(∓0,1)	(∓0,1)	(∓ 0,1)	(∓0,1)
n°1								
θ=10°	1,16	0,20	20,3	15,1	6,9	10,9	39,7	7,1
θ=90°	1,18	0,18	15,5	14,5	9,1	11,6	41,1	8,2
n°l'								
θ=10°	1,37	0,13	11,2	13,0	6,5	9,9	50,2	9,2
θ=90°	1,39	0,11	11,4	12,1	5,7	9,5	50,7	10,6
n°2								
<del>θ=</del> 90°	1,40	0,12	11,5	15,2	7,5	10,5	46,6	8,7
					• .	··· .		1. A. 1.
Théo-	1,30	0,15					· · · ·	
rique								

Tableau IV.3: Données XPS pour les films de polyAC8: n°1: polymérisé en présence de2,5% en poids de darocur, n°1': même film que n°1 mais chauffé 3 jours à 100°C ; n°2:polymérisé seul (absence de darocur)



Figure IV.9: Photopic C1s obtenu pour un film de polyAC8 2

Ces résultats amènent les remarques suivantes:

- en incidence normale, les rapports atomiques nF/nC et nO/nC du polyAC8 <u>2</u> sont relativement proches des rapports théoriques massiques d'un polyAC8 linéaire. Après remise à l'air, la surface du polymère ne subit pas d'oxydation (se traduisant par une augmentation du rapport nO/nC), comme le mentionne Epaillard dans le cas de la polymérisation du triméthacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) par plasma Ar<sup>[57]</sup>. Dans notre cas, il semble donc qu'il ne subsiste pas de radicaux libres à la surface des films polymérisés après arrêt du plasma.

- pour le polyAC8 <u>1</u>, en incidence normale, le rapport atomique nF/nC est plus faible (= 1,16) que celui obtenu pour le polyAC8 <u>2</u> (1,40), contrairement au nO/nC qui lui est plus élevé (= 0,20). Dans ce cas, la présence de darocur, déjà mentionnée plus haut, peut expliquer ces différents rapports. En effet, le darocur ne présente que des composantes carbonées hydrogénées et oxygénées, d'où l'augmentation du nO/nC et la baisse du nF/nC pour le polyAC8 <u>1</u>, film analysé après sa sortie du réacteur plasma. Ceci est confirmé par le fait que ce même film, chauffé comme précédemment 3 jours à 100°C (polyAC8 <u>1</u>') présente des rapports nF/nC et nO/nC identiques à ceux du polyAC8 <u>2</u>.

- quelle que soit la profondeur analysée en XPS, la structure chimique du polyAC8 <u>1</u> (avant et après chauffage) est la même.

Les films obtenus par polymérisation par plasma argon ne subissent donc ni oxydation, ni réticulation (dues au gaz plasmagène utilisé et à la recombinaison possible des radicaux libres formés pendant le traitement avec l'oxygène de l'air). Ils présentent une structure chimique superficielle identique à celle des polymères obtenus par voie classique.

# II.3.c. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

La RMN <sup>1</sup>H nous a permis de déterminer les taux de conversion monomère polymère. Elle nous permet également de vérifier que les polymères formés par plasma présentent une tacticité identique à celle trouvée pour les mêmes polymères obtenus par voie classique.

La figure IV.10 présentent les spectres obtenus en RMN <sup>1</sup>H des polyAC8 et polyMAC8 synthétisés par plasma, lavés dans le fréon et séchés. Dans le cas du polyMAC8, les signaux à  $\delta = 0,9$ ; 1,0 et 1,2 ppm sont représentatifs des triades syndiotactiques rr, hétérotactiques mr et isotactiques mm présentes dans la chaîne polyMAC8 (cf. schéma IV.5).



Figure IV.10: Spectres RMN<sup>1</sup>H des polymères lavés fréon et séchés: (a): polyAC8 synthétisé par plasma; (b): polyAC8 synthétisé par chauffage, sous vide, (c): polyMAC8 synthétisé par plasma.

Leurs intensités relatives dans l'ordre [mm]<[mr]<[rr] sont caractéristiques d'un mécanisme de type radicalaire dans lequel le radical de la chaîne attaque préférentiellement le monomère de manière à ce que l'encombrement stérique soit minimum. Les groupes esters ont donc tendance à se mettre alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne (cf. schéma IV.6). Une conclusion analogue a été trouvée par Gangal et coll<sup>[58]</sup>. Dans le cas de la polymérisation sous plasma Ar du méthyle méthacrylate. D'autre part, du polyAC8 a été synthétisé par voie radicalaire classique, c'est à dire en présence d'AIBN et chauffage sous vide. Le spectre du polymère obtenu est identique d'un polyAC8 préparé par plasma (cf. figure IV.10, (b)).



Schéma IV.5: Représentation schématique de la nomenclature des triades



Schéma IV.6

#### II.3.d. DSC

Afin de déterminer les propriétés thermiques de ces polymères, une étude en DSC a été effectuée sur le polymère formé par traitement de l'AC8 pendant 10min (P = 100W, débit d'Ar: 0,51/min). Aucune *température de transition vitreuse* n'est observée dans la zone étudiée (-100°C à 120°C) (ce qui ne signifie pas qu'elle est absente) mais on note la présence d'un *pic endothermique* à 62° C, d'enthalpie égale à 12,5J/g. Ce pic correspond à la fusion de la partie cristalline correspondant aux chaînes perfluorées du polymère.



Sheiko *et al.* ont en effet montré que des films de poly(perfluoroalkylmethacrylate), préparés par la méthode de «casting» à partir du polymère correspondant, présentent une structure ordonnée provenant de la cristallisation des chaînes perfluorées, incompatibles entreelles et avec le squelette hydrocarboné, conduisant à une stucture en bi-couche telle que le montre la figure IV.11<sup>[59]</sup>:



Figure IV.11: organisation des chaînes perfluorées et du squelette hydrocarboné

Une étude par diffraction des RX aux petits angles sur nos échantillons de polyAC8 nous a permis d'observer le même phénomène. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

# III. Copolymères AC8-isodécyle acrylate

Le prix élevé des monomères fluorés est un grand handicap pour leur utilisation à l'échelle industrielle. Aussi, il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité de synthétiser par la technique plasma froid des copolymères contenant la quantité minimum d'AC8 requise pour obtenir le caractère hydrophobe recherché,. En effet, ayant montré dans la partie précédente, qu'il était aisé de polymériser par plasma le monomère AC8, nous avons donc tenté la synthèse de copolymères à partir du monomère AC8 et d'un monomère hydrocarboné l'isodécyle acrylate. De cette façon, en jouant sur les rapports de l'un par rapport à l'autre, il devrait être possible de contrôler la teneur en fluor introduite.

## III.1. Homopolymérisation de l'isodécyle acrylate

Hormis l'extrémité de la chaîne ester, l'isodécyle acrylate  $(CH_2=CH-C(O)O-(CH_2)_7-CH(CH_3)_2)$  peut être considéré comme l'analogue hydrogéné de l'AC8. Dans un premier temps, nous avons étudié sa réaction de polymérisation sous plasma argon. Le mode opératoire est le même que celui qui a été décrit pour la polymérisation de l'AC8.

# III.1.a. Suivi en RMN<sup>1</sup>H

L'avancement de la réaction a également été suivi par spectrométrie RMN<sup>1</sup>H. La cinétique de polymérisation de l'isodécyle acrylate est présentée sur la figure IV.12. Pour comparaison, celle de l'AC8 est rappelée.



Figure IV.12: Vitesses de polymérisation de l'AC8 et de l'isodécyle acrylate sous plasma Ar ( $D_{Ar} = 0.5 l/min; P = 100W$ , darocur: 2.5% en poids, épaisseur: 190µm)
On note que la vitesse de disparition de l'isodécyle acrylate  $(1,54.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$  est légèrement inférieure à celle de l'AC8  $(4,06.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$ .

#### III.1.b. Suivi en GPC

Le polymère obtenu étant cette fois soluble dans le tétrahydrofurane, il a été possible de déterminer sa masse moléculaire par GPC et de suivre l'évolution de cette dernière en fonction du temps de traitement et de la puissance du générateur. Dans chaque cas, les échantillons ont été analysés à l'état brut après filtration sur filtre millipore 0,5µm. La figure IV.13 donne un exemple des chromatogrammes obtenus. Ils ne présentent dans tous les cas qu'un pic large correspondant à des masses moléculaires élevées.



Figure IV.13: Chromatogramme obtenu pour l'isodécyle acrylate polymérisé par plasma Ar ( $t = 10min, P = 100W, D_{Ar} = 0,5l/min, 2,5\%$  de darocur).

#### \* Influence du temps de traitement plasma

Les conditions utilisées sont P = 100W et  $D_{Ar} = 0,51/min$ , les temps de traitement variant de 5 sec à 10min. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau IV.4.

Ces résultats montrent que si la masse moléculaire moyenne en poids ne diminue pas avec le temps de traitement, la masse moyenne en nombre diminue de façon plus sensible, ce qui se traduit par une augmentation de la polymolécularité I. Cela est vraisemblablement lié à une dégradation partielle du polymère (coupures de chaînes) provoquée par un phénomène de décapage induit par le bombardement ionique de la surface.

	Durées de traitement (en min)								
	1	2	5	7	10				
Mn (10 <sup>5</sup> Daltons)	7,5	8,2	5,3	3,0	2,6				
Mw (10 <sup>5</sup> Daltons)	20,8	22,3	21,2	17,6	20,2				
Ι	3	3	4	6	8				

**Tableau IV.4**: Influence du temps de traitement sur les masses moyennes en poids et en nombre des polyISO ( $D_{Ar} = 0.51/min$ , P = 100W, darocur: 2.5% en poids, épaisseur: 190µm)

#### \* Influence de la puissance du générateur

Les évolutions des masses moyennes en poids et en nombre en fonction de la puissance sont présentées dans le tableau IV.5.

,,,,,,,,,	Pu	issance du générateur	(en W)
	100	200	400
Mn (10 <sup>5</sup> Daltons)	2,9	2,6	2,30
Mw (10 <sup>5</sup> Daltons)	20,0	18,0	12,0
Ι	7	6,9	5,2

**Tableau IV.5**: Masses moléculaires du polyISO pour différentes puissances du générateur  $(D_{Ar} = 0, 5l/min, t = 10min, darocur: 2,5\% en poids, épaisseur: 190 µm)$ 

Nous pouvons remarquer que Mw diminue lorsque la puissance délivrée par le générateur augmente. Si cette diminution n'est que de l'ordre de 10% entre 100W et 200W, elle est par contre de l'ordre de 40% entre 100W et 400W. A l'inverse du cas précédent, ici la baisse de Mw est significative (surtout lorsque le film est soumis à une puissance de 400W)

que celle de Mn. Cela se traduit par une légère diminution de la polymolécularité (5,2 pour 400W contre 7 pour 100 et 200W).

#### III.1.c. Mesure des viscosités

Etant donné l'insolubilité des polymères formés à partir de l'AC8 et du MAC8 dans la plupart des solvants organiques, nous n'avons pu mesurer leurs masses moléculaires par GPC et donc les comparer avec celles obtenues pour le polyISO. Cela nous a conduit à caractériser les polymères par mesure de leur viscosité intrinsèque, même si une fois encore la comparaison s'avère impossible, les solvants utilisables étant différents: le fréon 113 pour les polyAC8 et polyMAC8 et le chloroforme pour le polyISO. Pour cela, nous avons tracé dans chacun des cas, les graphes  $\eta_{sp}/c = f(c)$  et  $\ln \eta_{rel}/c = f(c)$  où  $\eta_{sp}$  et  $\eta_{rel}$  représentent les viscosités spécifique et relative respectivement, les deux relations utilisées pour la détermination de la viscosité intrinsèque étant les relations d'Huggins<sup>[60]</sup> et de Kraemer<sup>[61]</sup>:

$$\eta_{sp} / c = \eta_H + K_H \cdot \left| \eta_H \right|^2 \cdot c$$
$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = \eta_K + K_K \cdot \left| \eta_K \right|^2 \cdot c$$

Un exemple de graphe obtenu pour le polyAC8 est représenté sur la figure IV.14 et les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.6.



Figure IV.14: Variation de la viscosité relative et de la viscosité spécifique en fonction de la concentration du polyAC8 (polymère obtenu à partir de l'AC8 (+ 2,5% de darocur) polymérisé par plasma argon ( $D_{Ar} = 0.5l/min, t = 10min, P = 100W$ )

	•						
	[η] (mL/g)	Mw	Ι	K <sub>H</sub>	K <sub>K</sub>	η <sub>н</sub> (mL/g)	η <sub>κ</sub> (mL/g)
PolyAC8 (fréon 113)	100,0	· .		0,42	-0,11	101,3	101,7
PolyMAC8 (fréon 113)	31,0						
PolyISO <i>(CHCl3)</i>	220,0	2.10 <sup>6</sup>	7	0,6	-0,07	206,3	213,2

**Tableau IV.6**: Viscosités intrinsèques, constantes de Kraemer et d'Huggins mesurées pour les polyAC8, polyMAC8 et polyISO ( $D_{Ar} = 0.5l/min, P = 100W$ , t = 10min, darocur: 2,5% en poids, épaisseur: 190 $\mu$ m)

Ils montrent que les valeurs de  $\eta_H$  et  $\eta_K$  coïncident et que la constante de Huggins  $K_H$  présente une valeur normale ( $K_H \approx 0.5$ ), caractéristique d'un bon comportement des polymères dans les solvants utilisés. Pour la plupart des systèmes polymère/solvant, une valeur de 200mL/g correspond à des masses moléculaires dans le domaine du million de daltons. Dans le cas du polyISO, nous avons trouvé une viscosité intrinsèque dans le chloroforme de 220mL/g et en GPC, une masse moléculaire par rapport au polystyrène de 2.10<sup>6</sup> daltons.

On peut également signaler que la viscosité intrinsèque d'un polyAC8 obtenu sans initiateur est de l'ordre de 55mL/g. Le suivi de cette viscosité en fonction du pourcentage d'amorceur utilisé (darocur) permet de montrer qu'elle passe par un maximum de 130mL/g pour une concentration en darocur de 1% en poids pour se stabiliser à partir de 2,5% à 100mL/g. Cela pourrait s'expliquer par une réaction des macroradicaux en croissance, avec les radicaux provenant de l'amorceur.

On remarque que le résultat obtenu pour le polyMAC8 confirme la réactivité moindre du méthacrylate par rapport à l'acrylate.

#### III.2. Copolymères AC8-isodécyle acrylate (ISO)

La composition d'un copolymère ne peut pas être déterminée à partir des vitesses d'homopolymérisation des deux monomères. Les paramètres caractéristiques de sa composition (déterminés en supposant qu'en copolymérisation, la réactivité chimique d'une

97

chaîne en croissance ne dépend que de la nature du site actif) sont les rapports de réactivité  $r_1$ et  $r_2$  des monomères  $M_1$  et  $M_2$ , chacun de ces rapports étant égal au rapport des constantes de vitesse d'addition d'un site actif sur un monomère du même type, et sur l'autre monomère  $(r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  et  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}})$ . La tendance à la copolymérisation de deux monomères correspond

à des valeurs comprises entre zéro et un.

Afin de connaître les réactivités des deux monomères AC8 et ISO lors de leur copolymérisation, une série de copolymères a été synthétisée sous plasma Ar (t = 30s ou t = 1min, P = 100W, D<sub>Ar</sub> = 0,51/min, darocur: 2,5% en poids) en utilisant les rapports molaires initiaux AC8/ISO variant de 0,11 à 9. Les temps courts (t = 30s et t = 1min) ont été dans ce cas choisis, afin de se placer à de faibles taux de conversion et ainsi pouvoir déterminer les rapports de réactivité r<sub>1</sub> et r<sub>2</sub>. Après le traitement plasma, les produits ont été dissous dans le fréon et les solutions obtenues ajoutées goutte-à-goutte dans le chloroforme (pour les rapports molaires initiaux AC8/ISO > 1) ou dans le méthanol (pour les rapports AC8/ISO < 1). Après précipitation et filtration, les copolymères obtenus ont été séchés sous vide.

Les pourcentages de conversion, les rapports molaires des séquences AC8/ISO dans le copolymère formé et les rapports molaires AC8/ISO des monomères dans le mélange monomère-copolymère ont été déterminés grâce aux spectres RMN <sup>1</sup>H réalisés sur les copolymères bruts à la sortie du réacteur plasma et après lavage et séchage. A titre d'exemple, les spectres d'un mélange (75% ISO-25%AC8) avant et après lavage sont reportés sur la figure IV.15.

Sur le spectre avant lavage, nous pouvons différencier les signaux caractéristiques des protons vinyliques des monomères AC8 et ISO se situant dans la zone de déplacement chimique allant de 5,50 à 6,25 ppm (domaine noté A), et des protons O-CH<sub>2</sub> dans les monomères et copolymères se situant dans la zone allant de 4,00 à 4.31 ppm (noté B). Le taux de conversion des monomères en copolymères est alors donné par le rapport des intensités des signaux appartenant au domaine A sur celles des signaux du domaine B.

Sur le spectre après lavage, nous pouvons observer les signaux caractéristiques des protons O-CH<sub>2</sub> dans le polyAC8 à  $\delta = 4,31$  ppm et des protons O-CH<sub>2</sub> dans le polyISO à  $\delta = 4,00$  ppm.



Figure IV.15: Spectres RMN <sup>1</sup>H des copolymères synthétisés par plasma à partir d'un mélange (75% ISO- 25% AC8): (a) avant lavage; (b): après lavage

De la comparaison entre les intensités des signaux des domaines A et B relevés dans les spectres des produits avant lavage, on peut en déduire le taux de conversion monomèrespolymère.

De celle des intensités des signaux O-CH<sub>2</sub> dans les spectres des produits après extraction des monomères résiduels, on en déduit les rapports molaires en séquences AC8 et ISO dans les copolymères.

L'association de ces deux données permet alors de déterminer les compositions instantanées des copolymères et du mélange de comonomères et ainsi de tracer la courbe d'incorporation de la figure IV.16, qui donne la variation de la fraction molaire en monomère AC8 ( $F_{AC8}$ ) incorporé dans le copolymère à un instant donné en fonction de la fraction molaire en monomère AC8 ( $f_{AC8}$ ) dans le mélange de comonomères au même instant. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.7. Un exemple de calcul est donné en annexe 2.

A ce type de diagramme de composition correspond la formation de copolymères statistiques avec des valeurs de rapports de réactivité tels que  $r_1.r_2 < 1$ .

			· · · · · · ·	
Rapport molaire des comonomères AC8/ISO à t=0	Rapport molaire des comonomères AC8/ISO à l'instant t	Rapport molaire des séquences AC8/ISO dans le copolymère à l'instant t	Temps de traitement t (en sec)	Pourcentage de conversion
9	10,17	7,45	30	36,47
4	4,21	3,54	30	28,70
3	3,08	2,86	30	32,80
3	3,10	2,91	60	52,95
1,5	1,45	1,64	30	25,62
0,66	0,62	0,77	60	30,60
0,33	0,31	0,38	60	29,07
0,11	0,10	0,16	60	25,75

Tableau IV.7: Composition, temps de traitement et pourcentage de conversion relatifs à la copolymérisation du mélange AC8-ISO ( $D_{Ar} = 0.51/min$ , P = 100 W, darocur: 2.5% en poids, épaisseur: 190 $\mu$ m)



Figure IV.16: Variation de la composition instantanée du copolymère F<sub>AC8</sub> en fonction de la composition instantanée du mélange de comonomères f<sub>AC8</sub>



La méthode de Fineman Ross<sup>[62]</sup> nous permet de calculer précisément les valeurs de ces rapports de réactivité. La méthode consiste à linéariser l'équation de Lewis-Mayo (ou de composition) valable pour de faibles taux de conversion:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{a}{b} = \frac{[A]}{[B]} \times \frac{r_1 \times [A] + [B]}{r_2 \times [B] + [A]}$$

dans laquelle  $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{a}{b}$  représente le rapport des concentrations des deux monomères A et B (ici A = AC8 et B = ISO) incorporés dans le copolymère quand le rapport des concentrations en monomères résiduels est [A]/[B]. Cette équation peut se mettre sous la forme:

$$x = r_2 + r_1 \cdot y$$
  
avec  $x = \frac{[A]}{[B]} \cdot (\frac{b}{a} - 1)$  et  $y = -\frac{[A]^2}{[B]^2} \cdot \frac{b}{a}$ ,

la pente et l'ordonnée à l'origine permettant d'atteindre r1 et r2.

Cette méthode appliquée dans notre cas conduit aux valeurs  $r_1 = 0,75$  et  $r_2 = 0,57$ . Elles sont en accord avec un mécanisme de polymérisation radicalaire, les radicaux créés possédant des réactivités de même ordre. Toutefois, les copolymères sont légèrement plus riches en séquences fluorées que le mélange initial de comonomères. Le diagramme de composition nous indique également qu'au mélange 65AC8/35ISO correspond une composition azéotrope pour laquelle la composition du copolymère est égale à celle du mélange de monomères ( $F_{AC8}$ =  $f_{AC8}$  et  $F_{ISO} = f_{ISO}$ ). Cette composition conduit par conséquent à un copolymère monodisperse en composition.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la technique plasma froid comme agent de polymérisation pour des (méth)acrylates fluorés ou non. Nous avons ainsi montré que la préparation de polymères à partir des 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle (méth)acrylates et de l'isodécyle acrylate pouvait être facilement réalisée en soumettant ces monomères à un plasma micro-ondes d'argon.

En particulier, l'étude systématique de la polymérisation de l'AC8 a été réalisée. Cela nous a permis de définir les meilleurs paramètres expérimentaux. La présence d'un amorceur, en

l'occurrence le Darocur 1113 permet d'améliorer de façon très nette sa vitesse de polymérisation. La polymérisation est amorcée par une réaction à l'interface plasma-surface et la propagation de la surface vers la profondeur du film a été mise en évidence en faisant varier l'épaisseur du film de monomère déposé. Nous avons montré également que cette polymérisation sous plasma obéit bien au schéma classique d'une réaction radicalaire. Les différentes analyses effectuées sur un film de polyAC8 élaboré par plasma nous révèlent que les structures superficielle et massique de l'échantillon sont en tous points semblables à celles obtenues pour un polyAC8 synthétisé par un processus classique de polymérisation radicalaire. Le gaz plasmagène n'entraîne aucune dégradation de la surface du matériau, comme nous l'a indiqué la spectroscopie XPS.

Nous avons montré, que sous plasma, la réactivité des monomères étudiés croît dans l'ordre MAC8 > ISO > AC8, ordre également observé en polymérisation classique.

La copolymérisation induite de l'AC8 et de l'ISO a été étudiée. Le traitement plasma de mélanges de monomères AC8 et ISO en proportions molaires variables et l'étude en RMN <sup>1</sup>H des copolymères obtenus nous ont permis de déterminer leur composition et de montrer l'existence d'une composition azéotrope pour un mélange à 65% AC8/35% ISO. Les rapports de réactivité calculés par la méthode Fineman Ross sont tous deux inférieurs à 1.

### **Bibliographie**

- [1] Bertocchio R., Lambert P., Lacote G., Brevet US nº 5.650.545 Elf Atochem (1997)
- [2] Jaeger H., Brevet US nº 4.067.916 CIBA Geigy A.G. (1978)
- [3] Simons J. H., Fluorine Chemistry, Vol I, Academic Press Inc., New York (1950)
- [4] Höpken J., Faulstichs S., Möller M., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 210, 59-73 (1992)
- [5] Brace N. O., J. Org. Chem., 38, 3167-3172 (1973)
- [6] Neumann W. P., Synthesis, 8, 665-683 (1987)
- [7] Hassuer A., Alexian V., Tetrahedron Lett., 46, 4475 (1978)
- [8] Scriven E. F. V., Chem. Soc. Rev., 12, 129-161 (1983)
- [9] Benefice-Malouet S., Thèse doctorat d'état. Montpellier (1986)
- [10] Fielding H. C., Brevet anglais n° 1.130.822 (1968)
- [11] Bouvet P., Lalu J. P., Brevet français nº 2.034.142 Elf Atochem (1970)
- [12] Bovey F. A., Abere J. F., Rathman G. B., Sanderg C.L., J. Polym. Sci., 15, 520-536 (1955)
- [13] Pittman A. G., Sharp D. L., Ludwig B. A., J. Polym. Sci., A1, 729 (1968)
- [14] Guyot B., Améduri B., Boutevin B., Melas M., Viguier M., Collet A., Macromol. Chem. Phys., 199: 1879-1885 (1998)
- [15] Bongiovanni R., Pollicino A., Gozzelino G., Malucelli G., Priola A., Améduri B., Polymers for Advanced Technologies; 7, 403-408 (1996)
- [16] Ciardielli F., Aglietto M., Montagnini di Mirabello L., Passaglia E., Giancristoforo V., Castelvetro V., Ruggeri G., Prog. Org. Coat., 32: 43-50 (1997)
- [17] Chen S.I., Sheu Y.L., Sheu J.L., Lee C.T., Lin J.S., J. Appl. Polym. Sci., 63, 903-909 (1997)
- [18] Guyot B., Boutevin B., Améduri B., Macromol. Chem. Phys., 197: 937-952 (1996)
- [19] Temple S., Brevet US n° 4.013.627 E.I. Du Pont de Nemours and Company (1997)
- [20] Gouarderes R., Brevet US n° 5.623.036 Elf Atochem S.A. (1997)
- [21] Perronin J., Dessaint A.L., Brevet US nº 4.032.495 Produits chimiques Ugine Kuhlmann. (1977)
- [22] Raynolds S., Brevet US nº 4.147.851 E.I. Du Pont de Nemours and Company (1979)
- [23] Wiegert B., Brevet US n° 5.225.505 Atochem. (1993)
- [24] Lina M.J., Collette C., Corpart J.M., Dessaint A.L., Brevet US n° 5.439.998 Elf Atochem (1995)

[25] Lore A.L., Raynolds S., Brevet US n° 4.564.561 E.I. Du Pont de Nemours and Company.(1986)

[26] Dessaint A.L., Brevet US nº 4.366.299 Produits chimiques Ugine Kuhlmann. (1982)

[27] Perronin J., Dessaint A.L., Brevet US nº 4.302.366 Produits chimiques Ugine Kuhlmann. (1981)

[28] Corpart J.M., Lina M.J., Bonardi C., Dessaint A., Brevet US n° 5.798.415 Elf Atochem S.A. (1998)

[29] Takahashi S., Kasemura T., Asano K., Polymer, 38, 2107-2111 (1997)

[30] Priola A., Bongiovanni R., Malucelli G., Pollicino A., Tonelli C., Simeone G., Macromol. Chem. Phys., 198, 1893-1907 (1997)

[31] Améduri B., Bongiovanni R., Malucelli G., Pollicino A., Priola A., J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 37, 77-87 (1999)

[32] Simionescu C. I., Simionescu B. C., J. Macromol. Sci., Chem., A22, 765-769 (1985)

[33] Akovali G., Demirel G., Ozkar S., J. Macromol. Sci., Chem., A20, 887-889 (1993)

[34] Kazaya M., Kamiya K., Kawaguchi T., Okada T., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 509 (1983)

[35] Osada Y., Shen M., Bell A.T., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 669-675 (1978)

[36] Simionescu C. I., Simionescu B. C., Leanca M., Ananiescu C., Polymer Bulletin, 5, 61-72 (1981)

[37] O'Donnel J. H., O'Sullivan P. W., Polym. Bull., 5, 103-110 (1981)

[38] Ioan S., Simionescu B. C, Simionescu C. I., Polym. Bull., 6, 421-428 (1982)

[39] Simionescu B. C., Popa M., Ioan S., Simionescu C. I., Polym. Bull., 6, 415-419 (1982)

[40] Simionescu C. I., Simionescu B. C., Makromol. Chem., Rapid Commun., 44, 549 (1985)

[41] Simionescu C. I., Simionescu B. C., Makromol. Chem., 184, 829 (1985)

[42] Simionescu C. I., Petrovan S., Simionescu B. C., Eur. Polym. J., 19, 1005-1008 (1983)

[43] Simionescu C. I., Simionescu B. C., Pure and Appl. Chem., 56, 427-438 (1984)

[44] Osada Y., Bell A.T., Shen M., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 16, 309-311 (1978)

[45] Osada Y., Bell A.T., Shen M., A. C. S. Symp. Ser., 108, 253-261 (1979)

[46] Johnson D. R., Osada Y., Bell A. T., Shen M., Macromolecules, 14, 118-124 (1981)

[47] Osada Y., Takase M., Iriyama Y., Polymer J., 15, 81-86 (1983)

[48] Clark D. T., Feast W. J., Masgrave W. K. R., Ritchie I., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 857 (1975)

[49] Osada Y., Iriyama Y., J. Amer. Chem. Soc., 104, 2925-2926 (1982)

104

[50] Osada Y., Takase M., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 643-648 (1983)

[51] Osada Y., Iriyama Y., J. Phys. Chem., 88, 5951-5956 (1984)

[52] Osada Y., Mizumoto A., Macromolecules, 18, 302-304 (1985)

[53] Kanno S., J. Phys. Soc. Jpn., 47, 947-954 (1979)

[54] Kuzuya M., Kawaguchi T., Daikyo T., Okuda T., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 515-520 (1983)

[55] Kuzuya M., Kawaguchi T., Yanagihara Y., Nakai S., Okuda T., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 24, 707-713 (1986)

[56] Hirotsu T., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 21, 643-648 (1983)

[57] Epaillard F., Thèse Université du Maine, France (1987)

[58] Gangal S. A., Hori M., Morita S., Hattori S., Thin Solid Films, 149, 341-350 (1987)

[59] Sheiko S., Lermann E., Möller M., Langmuir, 12, 4015-4024 (1996)

[60] Huggins M. L., J. Amer. Chem. Soc., 64, 1712-1719 (1942)

[61] Kraemer E. O., Ind. Eng. Chem., 30, 1200-1203 (1938)

[62] Fineman M., Ross S. D., J. Polym. Sci., 5, 259-265 (1950)

# **CHAPITRE V:**

# APPLICATION A L'IMPERMEABILISATION DE TISSUS DE POLYACRYLONITRILE

2

# Introduction

Pour qu'un tissu soit utilisable en extérieur (stores, toiles de tente,...) il faut le rendre hydrophobe et imperméable et pour cela le greffage superficiel d'un apprêt fluoré (possédant les propriétés requises) sur le tissu constitue une solution.

Actuellement, l'imperméabilisation des toiles de store en polyacrylonitrile se fait par foulardage. Le tissu, après avoir été lavé et séché, est imprégné d'une solution aqueuse d'apprêt fluoré, avant de passer entre deux rouleaux exprimeurs qui éliminent l'excès de bain non absorbé par le tissu. Après imprégnation, le tissu est séché à une température d'environ 100°C puis thermofixé à des températures qui varient suivant la nature de la fibre mais qui sont généralement comprises entre 150°C et 170°C; le traitement thermique ayant pour but d'éliminer l'eau et d'assurer la filmification et l'adhérence du composé sur la fibre. Généralement, d'autres adjuvants sont ajoutés à la solution aqueuse d'apprêts fluorés comme par exemple des résines thermocondensables, des adoucissants....

Actuellement, la société Atochem utilise comme apprêt fluoré, les copolymères désignés sous le nom de Foraperle de formule<sup>[1]</sup>:



Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'imperméabilisation des tissus en polyacrylonitrile en tentant de polymériser et greffer à leur surface le monomère fluoré dont est issu le foraperle (n = 8): le 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8), objet de l'étude décrite dans le chapitre précédent.

Ainsi la synthèse préalable du copolymère serait évitée et par la création de liaisons covalentes entre le substrat et le polymère fluoré, on pourrait certainement atteindre une meilleure tenue à terme du caractère imperméable des tissus traités. En effet, les tissus actuellement préparés souffrent souvent d'une perte de ce caractère au bout de quelques années.

Le greffage et la polymérisation d'un monomère sur un substrat en l'occurrence le polyacrylonitrile peuvent être obtenus selon plusieurs procédures dépendant des conditions de traitement plasma et des caractéristiques physiques du monomère utilisé. Elles sont résumées dans le schéma suivant:



La voie la plus directe est évidemment l'utilisation d'un plasma du monomère choisi, le polymère se déposant et pouvant se greffer sur le substrat (voie (b)). Cette technique a l'avantage d'être une technique propre, ne nécessitant pas l'utilisation de solvant. Une autre méthode consiste en l'immersion du tissu dans une solution du monomère, suivie d'un traitement plasma (voie (a)). Ces deux procédures peuvent être améliorées par l'activation préalable du substrat par un plasma de gaz inerte. Nous nous sommes intéressés à ces deux techniques.

La première partie de cette étude sera consacrée à rappel concernant la mobilité des chaînes superficielles d'un polymère. La méthode la plus adéquate pour la mise en évidence du caractère imperméable d'un tissu sera définie.

La deuxième partie concernera la polymérisation et le greffage de l'AC8 induits par un plasma argon sur les tissus de PAN. L'imperméabilité des tissus traités sera étudiée en fonction de plusieurs paramètres, comme l'influence de l'agent réticulant, le lavage et le séchage à différentes températures...

Dans la dernière partie, le monomère AC8 constituera en partie le gaz plasmagène et les premiers résultats obtenus seront discutés.

#### I. Rappels bibliographiques

#### I.1. Mobilité des chaînes à la surface des polymères

La mouillabilité d'un matériau n'est déterminée que par la nature et l'arrangement des atomes ou des groupes d'atomes à sa surface et elle est indépendante de la nature et de l'arrangement des atomes présents dans la masse<sup>[2]</sup>. Un bel exemple est fourni par le caractère hydrophobe que présente la surface d'un gel de gélatine contenant plus de 90% d'eau en contact avec l'air<sup>[3]</sup>. L'angle de contact de l'eau vis-à-vis de cette surface est souvent supérieur à 90°, ce qui montre que la plupart des entités hydrophiles sont orientées vers la masse du gel, celles hydrophobes étant concentrées à l'interface gel-air. Un autre exemple concerne le platine qui a une tension superficielle élevée. Si on le recouvre par une monocouche d'acide perfluorolaurique, on obtient une surface possédant une tension superficielle critique  $\gamma_c = 6 \text{ mN.m}^{-1[4]}$ . Cela peut être attribué à l'arrangement des chaînes à terminaisons -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> disposés à l'interface solide-air.

Dans le cas d'un polymère, les chaînes présentes à sa surface peuvent subir des phénomènes de relaxation et de transition analogues à ceux que peuvent subir les chaînes présentes dans la masse du polymère, ces phénomènes étant dépendants du temps et de la température. Les chaînes superficielles peuvent, en particulier donner lieu à des phénomènes de réorientation d'autant plus rapides que leur mobilité est grande donc que la température est élevée. Il existe cependant une différence importante entre les chaînes présentes en surface et en masse. Les premières interagissent non seulement entre elles, mais également avec le milieu environnant. C'est ainsi que si le polymère est mis en contact avec un liquide dans lequel il est soluble, la région interfaciale se plastifie, la mobilité des chaînes de réduire la mobilité des chaînes en masse et parmi eux leur rigidité, l'encombrement stérique des groupements latéraux, la cristallinité ou encore le degré de réticulation du polymère peuvent également jouer un rôle au niveau des chaînes superficielles.

#### I.1.a. Effet de l'environnement

Lorsqu'un polymère est placé dans un milieu environnant donné, si les tensions superficielles du polymère et de ce milieu sont différentes, la composition superficielle du polymère est susceptible de se modifier de façon à minimiser cette différence. Si par exemple, il est mis au contact de l'eau, ses entités polaires auront tendance à migrer en surface, alors que dans l'air ou le vide, ce sont les entités apolaires qui migrent. De même, un polydiméthylsiloxane déposé sur une surface polaire verra ses groupements méthyle se disposer à l'opposé de la surface de contact alors que les dipôles Si-O se rapprocheront de cette surface, comme le montre le schéma V.1.



#### Schéma V.1

#### I.1.b. Effet de la température

L'exemple suivant permet de démontrer cet effet. Si l'on soumet la surface hydrophobe d'un polydiméthylsiloxane à un traitement plasma oxygène, la tension superficielle de cette surface augmente, ce qui se traduit par une diminution de l'angle de contact vis-à-vis de l'eau<sup>[5]</sup>. Laissée à l'air, cette surface retrouve ensuite son caractère hydrophobe en un temps plus ou moins long selon la température allant de 250h à 293°K à 3h à 393°K.

#### I.1.c. Effet de la cristallinité

Les propriétés de mouillage d'un polymère dépendant de l'arrangement des atomes à sa surface, on peut s'attendre à ce que celles-ci soient différentes selon que le polymère soit cristallin ou non. Un grand degré de cristallinité implique en effet une faible mobilité des chaînes polymères. Cela peut être mis en évidence en soumettant des échantillons de PET (poly (éthylènetérephtalate)) ayant des degrés de cristallinité différents à un plasma  $CF_4^{[6]}$ .

Après traitement, les angles de contact (élevés) vis-à-vis de l'eau sont semblables quel que soit le taux de cristallinité. Si ces mêmes échantillons sont ensuite immergés dans l'eau dans le but de réorienter les parties hydrophiles du polymère vers l'interface polymère-eau, on constate que cette réorientation (correspondant à une perte du caractère hydrophobe) est d'autant plus lente que le polymère est cristallin. Chauffés, ces mêmes échantillons retrouvent un caractère hydrophobe d'autant plus rapidement que la cristallinité est faible.

#### I.1.d. Effet de la réticulation

Nous venons de voir qu'une augmentation de la cristallinité ou une diminution de la température réduisait la mobilité des chaînes. Le même effet peut être obtenu en jouant sur le degré de réticulation du polymère. Yasuda et coll.<sup>[3]</sup> ont mis en évidence cette possibilité par l'expérience suivante. Une fine couche de polymère réticulé est déposée par l'intermédiaire d'un plasma propylène ou méthane à la surface d'un film de polypropylène conventionnel. Ce dernier, ainsi recouvert, est ensuite soumis à un plasma oxygène de façon à le rendre hydrophile, puis laissé à l'air. On remarque alors que la mouillabilité du polypropylène diminue d'autant plus rapidement que le taux de réticulation est faible. Une couche superficielle réticulée s'oppose donc à la réorientation des groupements fonctionnels de surface.

#### I.1.e. Application aux polymères fluorés

Les liquides fluorés présentent de bonnes tensions superficielles en raison de forces intermoléculaires faibles. Ces dernières expliquent également que les polymères fluorés présentent des surfaces dont les tensions superficielles sont également très basses et qui de ce fait sont difficilement mouillables par des liquides qu'ils soient organiques ou aqueux. Ces surfaces sont donc non adhésives et se caractérisent par de faibles coefficients de friction d'où des applications visant la résistance aux huiles et à l'eau pour les textiles, le cuir, le papier,.... Les polymères utilisés pour ce type d'applications sont généralement des polymères dérivés de l'acide acrylique possédant des chaînes latérales à extrémités –CF<sub>3</sub>.

Afin de mieux comprendre la mobilité des chaînes superficielles, il nous a paru intéressant d'étudier la structure des films de polyacrylates perfluorés carbonés. En effet, les longues chaînes latérales fluorocarbonées présentes dans certains poly(méth)acrylates fluorés possèdent entre autres propriétés, celle de se comporter de façon autonome avec une aptitude à cristalliser indépendamment du squelette hydrocarboné. Plusieurs études cristallographiques ont été réalisées sur ces polymères, et en particulier sur le polyAC8 et le polyMAC8<sup>[7-9]</sup>. Nous avons reporté dans le tableau V.1, les distances de Bragg calculées à partir des spectres de diffraction X réalisés à température ambiante. Dans ce tableau, nous avons également reporté les valeurs que nous avons obtenues à partir des films de polyAC8 préparés par plasma (D<sub>Ar</sub> = 0,51/min, P = 100W, t = 10min, épaisseur: 190µm).

	d1	d2	d3	d4	d5	Réf.
	(en nm)					
PolyAC8	3,32	1,61	1,08	0,65	0,50	[9]
	3,33	1,62	1,07		0,50	[8]
	3,20	1,60				[10]
	3,20	1,60			0,50	Nos résultats
PolyMAC8	3,00	1,55	1,03		0,52	[9]
	3,01	1,55	1,04		0,53	[8]
	3,20				0,50	[7]
ta ta kata a	3,20	1,60		v		[10]

Tableau V.1: Distances de Bragg obtenues pour des films de polyAC8 et polyMAC8

La distance d1 ( $\approx$  3,33nm) correspondant aux réflexions aux bas angles est deux fois plus grande que la longueur estimée de la chaîne fluorocarbonée ( $\approx$  1,62nm). La distance d5 = 0,5nm correspond à la distance intermoléculaire existant entre les groupements fluorés C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>. Ces résultats montrent que les chaînes latérales des polymères sont orientées en direction opposée les unes des autres. De plus, associés à des études de diffraction X à température variable<sup>[9]</sup> et à des mesures en DSC<sup>[7-9]</sup>, ils montrent qu'à la partie cristalline des polymères correspond une organisation lamellaire des chaînes fluorocarbonées sous forme d'empilement de couches distantes de d1 = 3,30nm, bi couches dans le cas du polyAC8 et polyMAC8. Dans ces couches, les chaînes latérales sont donc dans une conformation allongée et orientées perpendiculairement à la surface. Les tensions superficielles qui sont de 14,7 mN.m<sup>-1</sup> pour le polyAC8 et 14,1 mN.m<sup>-1</sup> pour le polyMAC8<sup>[10]</sup> sont également en accord avec un recouvrement superficiel par des groupements CF<sub>3</sub>, ce qui survient quand les chaînes latérales cristallisent avec ces derniers dirigés en surface. Dans le cas du polyAC8, deux modèles peuvent expliquer la formation de bi-couches (schéma V.2)<sup>[7]</sup>.



Schéma V.2: Schémas illustrant les 2 arrangements possibles des chaînes fluorocarbonées et du squelette hydrocarboné dans le polyAC8

Dans le cas A, toutes les chaînes fluorées sont dirigées d'un même côté du squelette et deux macromolécules forment une bicouche. Dans le cas B, les chaînes sont dirigées de part et d'autre du squelette et chaque macromolécule contribue à deux couches. Etant donné l'encombrement des substituants, le cas B semble le plus probable<sup>[11-12]</sup>. En ce qui concerne la première couche par contre, l'interaction du squelette plutôt polaire avec le substrat (verre) doit être favorisée par rapport à une structure où les chaînes fluorées seraient en contact avec le substrat. L'organisation globale correspond donc à une association des deux modèles proposés.

Des films obtenus par évaporation du solvant résulte donc une structure lamellaire. Une augmentation de la température favorise un enchevêtrement des squelettes et donc un désordre des chaînes latérales même si le substrat par contre stabilise la structure en couche. Cette désorganisation progressive des couches à des distances croissantes de l'interface substrat-polymère pourrait expliquer une augmentation de l'énergie de surface pour des films épais par rapport aux films minces. Cette désorganisation par chauffage des chaînes latérales a été mise en évidence dans le cas de films par Katano et coll.<sup>[10]</sup> Ces derniers ont en effet réalisé les spectres de diffraction X de films de polyAC8 après préparation puis après chauffage à 130°C et refroidissement rapide dans l'eau. Ils mettent ainsi en évidence une diminution de l'intensité des pics de diffraction correspondant aux trois ordres de réflexion (d1, d2, d3 dans tableau V.1). De plus, ils montrent qu'à cette disparition correspond une augmentation de la tension superficielle  $\gamma_s$  des films puisque celle-ci passe de 14,3 mN.m<sup>-1</sup> à 29 mN.m<sup>-1</sup>. La composante dispersive  $\gamma_d$  reste sensiblement constante (14 et 17 mN.m<sup>-1</sup> respectivement) alors que la composante polaire  $\gamma_p$  qui était de 0,3 mN.m<sup>-1</sup> passe à 12 mN.m<sup>-1</sup>. La réversibilité de ce phénomène a également été prouvée par ces mêmes auteurs en chauffant les films de polyAC8 ainsi obtenus à la même température (130°C) et en les refroidissant cette fois à l'air. Ils retrouvent alors le spectre de diffraction X et la tension superficielle initiaux. Le schéma V.3 résume ces résultats.



Schéma V.3: Représentation schématique des différents cycles de chauffage et de refroidissement effectués sur des films de polyAC8

De plus, les auteurs concluent que le phénomène de refroidissement des films chauffés est indépendant de la polarité du liquide utilisé puisque la même expérience réalisée avec des liquides polaires ou non, autres que l'eau, tels que le glycérol, l'octane, le benzène,... a conduit aux mêmes résultats.

Grâce à une étude portant sur l'organisation moléculaire de polystyrène et polyméthacrylate à chaînes latérales fluorocarbonées, Sheiko *et al.*<sup>[13]</sup> ont également confirmé cette organisation en bicouches et sa persistance même à l'état fondu.

#### I.2. Imperméabilité des tissus

Il a été abondamment montré dans la littérature que des traitements plasma même de courte durée permettent de rendre, suivant les conditions utilisées, des tissus hydrophiles ou hydrophobes. Même si le caractère hydrophobe conféré est identique, que l'on traite un tissu ou un film, il existe cependant une différence essentielle. Dans le cas des tissus, en raison des interstices existants dans ces derniers, l'eau pénètre si on lui applique une certaine pression et cette pression est d'autant plus grande que le tissu est imperméable. Dans le cas de films, l'eau ne pénètre pas.

La mise en évidence par mesure des angles de contact du caractère hydrophobe d'un tissu est très difficile car nous ne sommes pas dans le cas d'une surface lisse. C'est ainsi que deux tissus ayant des états de surface identiques et des caractères hydrophobes différents peuvent présenter des angles de contact semblables. Un moyen détourné pour mesurer l'imperméabilité d'un tissu consiste à mesurer la pression d'eau nécessaire pour que celle-ci le traverse. Cette pression dépend donc non seulement de l'hydrophobicité du tissu mais également de la dimension des interstices. On peut alors assimiler le tissu, qui est poreux à une succession de capillaires de rayon R. Pour un liquide donné L, la pression capillaire est alors donnée par l'expression:

$$P = \frac{2\gamma_L}{R} \cdot \cos\theta \qquad \text{équation V.1}$$

dans laquelle  $\gamma_L$  et R sont déterminés par la nature du tissu et celle du liquide utilisé,  $\theta$  étant l'angle de mouillage. En fonction des tensions superficielles et dans le cas de l'eau à 25°C ( $\gamma_L = 72.8$ ;  $\gamma_L^d = 21.8$  et  $\gamma_L^p = 51.0$  mN.m<sup>-1</sup>), cette expression conduit donc à la relation V.2

$$P = \frac{145.6}{R} \cdot \cos\theta \quad \text{avec P en mN.m}^2 \text{ et R en m} \qquad \text{équation V.2}$$

Soit étant donné la relation V.3 (cf. chap. I)

$$\gamma_{L} \cdot (\cos\theta + 1) = 2 \cdot (\gamma_{Sv}^{d} \cdot \gamma_{Lv}^{d})^{\frac{1}{2}} + 2 \cdot (\gamma_{Sv}^{p} \cdot \gamma_{Lv}^{p})^{\frac{1}{2}} \qquad \text{équation V.3}$$

la relation V.2 s'écrit alors

$$P = \frac{1}{R} \cdot (18,6 \cdot \sqrt{\gamma_s^d} + 28,5 \cdot \sqrt{\gamma_s^p} - 145,6)$$
 équation V.4

dans lesquelles  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_s^p$  représentent les composantes dispersives et polaires de la tension superficielle du tissu modifié en mN.m<sup>-1</sup> (R est en m).

Dans le cas où il n'existe pas d'interaction polaire entre le tissu et l'eau, nous avons donc la relation suivante:

$$P = \frac{1}{R} \cdot (18, 6 \cdot \sqrt{\gamma_s^d} - 145, 6) \text{ avec } \gamma_s^d = \gamma_s \qquad \text{équation V.5}$$

Si  $\cos\theta > 0$  ( $\theta < 90^{\circ}$ ), soit P > 0, l'eau pénètre dans le tissu par capillarité ce qui n'est plus possible si P < 0. La mesure de la pression d'eau à appliquer pour que celle-ci traverse le tissu sera donc représentative de son pouvoir déperlant, cela constitue le principe du test Schmerber. C'est donc cette technique que nous avons choisie pour quantifier le caractère imperméable des tissus en polyacrylonitrile modifiés par la technique plasma froid.

Elle repose sur la norme NFG 07057 ou Schopper DIN 53886, le principe étant le suivant: une colonne d'eau alimente par le bas un carré de tissu tendu sur un cadre. De l'eau est ajoutée progressivement dans la colonne, ce qui soumet le tissu à une pression d'eau de plus en plus forte (schéma V.4). La valeur Schmerber correspond alors à la hauteur d'eau (en cm) notée dans la colonne lorsque trois gouttes d'eau ont traversé le tissu. La hauteur d'eau est donc directement liée à la pression d'eau, dans notre cas 1cm d'eau = 0,01 N.cm<sup>-2</sup>.



Schéma V.4: Principe du test Schmerber

#### II. Polymérisation et greffage de l'AC8 sur des tissus de PAN

#### II.1. Mode opératoire

Etant donné les résultats obtenus lors de l'étude de la polymérisation sous plasma Argon de films liquides du monomère AC8 (Chap. IV), nous avons tenté de les transposer au cas des tissus de polyacrylonitrile. Les conditions opératoires décrites dans le chapitre précédent seront donc reprises. Pour le traitement, des tissus écrus de PAN non lavés, de surface (14 x 18) cm<sup>2</sup> sont pré-activés c'est à dire qu'ils subissent un pré-traitement par un plasma Ar. Les tissus sont suspendus au centre de la chambre ( $D_{Ar} = 0,51/min$ ; P = 100W, t = 10min). Cette étape, comme on le verra par la suite ne sera pas toujours réalisée. Les tissus sont ensuite imprégnés à température ambiante pendant 1min dans 50ml d'AC8 en solution dans l'éther de pétrole en présence de darocur et en présence ou non d'un agent réticulant. Les différentes concentrations en AC8 qui ont été utilisées sont comprises entre 5 et 200 g/l; le pourcentage massique en initiateur étant comme précédemment de 2,5% par rapport à l'AC8, celui de l'agent réticulant variant de 3,5 à 100%. Après imprégnation, les tissus sont foulardés pour enlever l'excédent de produit puis soumis à un traitement plasma Ar ( $D_{Ar} = 0,51/min$ , P = 100W, t = 10min). Ils sont ensuite, dans certains cas, lavés dans un solvant ou non du polymère formé et séchés dans différentes conditions (Cf. schéma V.5).



Schéma V.5: Mode opératoire utilisé

L'efficacité des traitements a été évaluée par mesure de la pression Schmerber. Nous avons successivement étudié les influences:

- de la concentration en monomère,
- de la température de séchage des tissus après traitement plasma,
- de la concentration et de la nature de l'agent réticulant,
- du liquide de lavage des tissus après traitement plasma.

#### II.2. Effet de la concentration en monomère

Une série d'expériences a été réalisée à partir de solutions de monomère dans l'éther de pétrole en faisant varier sa concentration et en gardant des pourcentages identiques par rapport au monomère en initiateur (2,5%) et en agent réticulant (3,5%). L'agent réticulant choisi dans notre cas est un méthacrylate difonctionnel: l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) de formule:

 $\begin{array}{cccc} H_3C & O & CH_3 \\ | & || & || & | \\ CH_2 = C-C-O-(CH_2-CH_2)_2 - O-C-C = CH_2 \end{array}$ 

Dans chaque cas, les tissus ont été pesés initialement  $(m_0)$ , après pré-traitement  $(m_1)$ , et après traitement plasma  $(m_2)$ . Des pesées ont aussi été effectuées après lavage des tissus traités, au chloroforme ou au fréon  $(m_f)$ . Les résultats pour des solutions à 20, 100 et 200g/l sont reportées dans le tableau V.2.

 $\frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$  et  $\frac{m_f - m_1}{m_1} \times 100$  représentent respectivement les quantités déposées sur le

tissu avant lavage et après lavage et séchage.

[AC8]	m <sub>0</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	Dépôt	Lav	age	Lavage	fréon,	%	P <sub>schmerber</sub>
(g/l)	(g)	(g)	(g)	(%)	CHCL3	CHCL3, sécha-		séchage 1h		$(N.cm^{-2})$
				avant	ge 2h	ge 2h 60°C		60°C		
				lavage	m <sub>f</sub>	Dépôt	m <sub>f</sub>	Dépôt		
						(%)		(%)		
	7,1409	7,1316	7,3400	2,92						0,39
20	7,2146	7,2076	7,4263	3,03	7,3210	1,57			48,18	
	7,2497	7,2379	7,4517	2,95			7,2905	0,72	75,60	
	7,2142	7,1999	7,7130	7,12						0,31
100	7,1125	7,0982	7,6273	7,45	7,5010	5,67			23,90	
	7,2797	7,2653	7,8244	7,69			7,6106	4,75	38,23	
	7,7163	7,7026	9,3780	21,75						0,24
200	7,1360	7,1283	8,5315	19,68	7,2717	2,01	an a		89,79	
	7,2227	7,2104	8,6446	19,89			7,3105	1,39	93,01	

 Tableau V.2: Influence de la concentration en monomère dans la solution

d'imprégnation sur le taux de greffage des tissus de PAN

Nous remarquons d'une part que les pourcentages de produit déposé  $(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100)$ 

pour une même concentration sont reproductibles d'une expérience à l'autre et qu'ils augmentent bien avec la concentration et d'autre part que le pourcentage massique perdu après lavage au chloroforme (solvant uniquement du monomère) par rapport à la masse déposée est important que l'on travaille à très forte concentration ou en solution très diluée. Il est de l'ordre de 90% pour une concentration de 200g/l. La même remarque s'applique dans le cas d'un lavage fréon, solvant à la fois du monomère et du polyAC8. La quantité de monomère perdue est cependant toujours supérieure à celle du polymère perdu. Les pourcentages massiques de polymère résistant au lavage fréon, donc probablement greffé en surface des tissus, sont de l'ordre de 25, 62 et 7% de la masse déposée après traitement et avant lavage pour des solutions à 20, 100 et 200g/l respectivement.

Tous les pourcentages notés dans le tableau V.2 seraient en toute rigueur à corriger par la perte de masse que subit un tissu vierge lorsqu'il est soumis initialement à un lavage et séchage identiques à ce qu'il subit après traitement. Ces expériences ont été réalisées dans le cas des lavages au CHCl<sub>3</sub> et au fréon. Nous avons ainsi vérifié que la perte de masse, dans les deux cas était de 0,9%.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du fréon de lavage a permis de confirmer la perte de polymère dans le cas de solutions à 20g/l et la perte de monomère dans le cas d'une imprégnation par l'AC8 pur. Les spectres correspondants sont représentés sur la figure V.1.

Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus à partir de films de polyAC8 synthétisés par plasma soumis au même lavage fréon. En effet, la RMN <sup>1</sup>H permet de mettre en évidence la présence de traces de monomère résiduel quand le monomère est polymérisé en masse et de polyAC8 lorsqu'on utilise des solutions de monomère de concentration à 20g/l.

Dans le cas des tissus, on note la présence sur les spectres RMN <sup>1</sup>H, en plus des signaux caractéristiques du polyAC8 et du darocur, deux singulets à  $\delta = 1,15$  et 3,4 ppm que l'on attribue à des impuretés appartenant au tissu. En effet, un spectre RMN<sup>1</sup>H du fréon de lavage d'un tissu vierge, non traité présente ces deux signaux (figure V.2, *(c)*).



Figure V.1: Spectres RMN<sup>1</sup>H de la solution de lavage (fréon): *(a)* d'un tissu imprégné dans une solution d'AC8 à 20g/l dans l'éther de pétrole (+2,5% de darocur et 3,5% d'EGDMA) et traité; *(b)* d'un tissu imprégné dans l'AC8 pur (+2,5% de darocur et 3,5% d'EGDMA) et traité et *(c)* d'un tissu vierge

Dans le tableau V.2 apparaissent également les valeurs des tests Schmerber réalisés sur les différents tissus avant lavage. Ces valeurs diminuent quand la concentration augmente. Elles sont de 0,39; 0,31 et 0,24 N.cm<sup>-2</sup> pour des concentrations de 20, 100 et 200g/l respectivement, la pression Schmerber d'un tissu non traité étant nulle. Cela signifie donc que la tension superficielle augmente avec l'épaisseur de la couche de polymère déposé. Le substrat PAN stabilise vraisemblablement une structure ordonnée en couches qui se désorganise progressivement quand la distance avec l'interface tissu-polymère augmente. Cette désorganisation peut être le résultat d'une part de la présence de monomère résiduel qui peut jouer le rôle de plastifiant, et d'autre part de la compétition qui existe entre les tendances à l'organisation des chaînes latérales et à l'enchevêtrement du squelette.

Même si la quantité de produit déposé est plus grande quand la concentration de la solution d'imprégnation augmente, la valeur des tests Schmerber nous a conduit à utiliser pour la suite de l'étude, des concentrations en monomère de 20g/l. En effet, la valeur est maximale pour cette concentration.

#### **II.3.** Effet de la température

Il est connu que dans l'air ou le vide, les groupements apolaires d'un polymère ont tendance à migrer ou à s'orienter en surface de façon à minimiser la tension interfaciale polymère-air ou vide. Après traitement plasma, les chaînes superficielles du polyAC8 déposé sur le tissu possèdent une certaine organisation qui dépend des conditions de traitement et à laquelle correspond une tension superficielle donnée. Ces chaînes possèdent une certaine mobilité qui, selon l'environnement dans lequel elles se trouvent, permet aux groupements latéraux fluorés de se réorienter. Comme nous l'avons vu précédemment, ceci a bien été démontré par Katano *et al.*<sup>[10]</sup> dans le cas de films de polyAC8 dans l'environnement air ou encore par Yasuda et coll.<sup>[6-14]</sup> dans le cas de films de PET et nylon ou de tissus de nylon traités par un plasma CF<sub>4</sub> et soumis aux milieux air et eau. La mobilité des chaînes augmentant avec la température, la réorientation de ces dernières devrait être d'autant plus rapide et importante que la température est élevée.

L'effet de la température sur la composition superficielle de nos tissus traités a pu être démontré en réalisant des tests Schmerber sur des échantillons de tissus ayant été pré-traités, imprégnés d'une solution d'AC8 à 20g/l dans l'éther de pétrole contenant 2,5% et 3,5% en poids par rapport au monomère de darocur et d'EGDMA respectivement. Ces tests ont été réalisés après traitement plasma Argon, sans lavage et après séchage à différentes températures pendant des durées de 1 heure et 3 jours et retour progressif à la température ambiante. La figure V.2 regroupe les résultats obtenus.



Figure V.2: Influence d'un séchage sur des tissus traités sur les pressions Schmerber

Ils montrent, pour un temps de séchage constant, une augmentation des valeurs de la pression avec la température, cette augmentation étant d'autant plus importante que la température est élevée. C'est ainsi que l'on passe d'une valeur de 0,40 N.cm<sup>-2</sup> pour 3 jours de séchage à température ambiante à 0,60 N.cm<sup>-2</sup> pour 3 jours de séchage à 100°C (température supérieure à la température de fusion des parties cristallines des chaînes latérales). Si réorganisation des chaînes latérales de surface il y a, celle-ci est donc inexistante à température ambiante dans l'air puisque l'on ne note pas de différence de pression entre un tissu séché 1h ou 3jours. Elle est par contre d'autant plus rapide que la température est élevée donc que la mobilité des chaînes est grande. Les différences des valeurs de la pression entre 1h et 3 jours de séchage à 40°C et 100°C sont en effet de 0,015 et 0,15 N.cm<sup>-2</sup> respectivement.

Dans tous les cas, après chauffage à une température donnée, les tissus sont laissés à l'air où ils reviennent progressivement à la température ambiante. Dans le cas où la température de chauffage est égale à 100°C, température supérieure à celle de fusion des chaînes fluorées, le retour à la température ambiante s'accompagne donc de la recristallisation de la partie cristalline du polyAC8. Nous avons voulu vérifier l'effet d'une trempe effectuée immédiatement après la sortie des tissus de l'étuve. Le test a été réalisé sur un tissu imprégné d'une solution d'AC8 sans EGDMA (+2,5% de darocur) dans l'éther de pétrole puis traité par un plasma argon et séché 3 jours à 100°C. Ce tissu, dès sa sortie de l'étuve, est plongé dans un bain d'azote liquide pendant trente minutes et ensuite stocké dans le congélateur jusqu'à son analyse. La pression Schmerber obtenue pour un tel tissu est alors de 0,43N.cm<sup>-2</sup>; elle est égale à 0,61N.cm<sup>-2</sup> dans le cas du retour progressif à la température ambiante après le chauffage et à 0,39N.cm<sup>-2</sup> dès sa sortie du plasma argon. Ce résultat nous laisse donc penser

que même à l'état fondu, les chaînes fluorocarbonées présentent une certaine organisation superficielle. Et de plus, le degré d'organisation de ces chaînes est moins important dans le milieu plasma argon qu'à l'état fondu.

#### II.4. Effet de l'agent réticulant

#### II.4.a. Influence de la concentration

Les mesures au test Schmerber ont été réalisées sur des tissus traités plasma Ar après un pré-traitement à l'argon et imprégnation dans une solution dans l'éther de pétrole d'AC8 (20g/l) en présence de pourcentages massiques (par rapport à l'AC8) croissants en éthylène glycol diméthacrylate, la concentration en amorceur darocur étant gardée constante (2,5% en poids par rapport à la quantité d'AC8). Afin de s'affranchir des effets de la température et de la nature du solvant de lavage, les tests ont été réalisés sur des tissus non lavés et non séchés, donc sortis directement de la chambre plasma. La variation des pressions Schmerber en fonction de la concentration en EGDMA est reportée sur la figure V.3.



Figure V.3: Influence du pourcentage massique en EGDMA sur les pressions Schmerber

On remarque que jusqu'à un taux de 20%, l'EGDMA ne modifie pas la valeur des pressions, cela n'est plus vrai par la suite, celle-ci diminuant fortement. Il est à noter qu'un tissu traité après imprégnation dans une solution d'EGDMA à 20g/l en présence de darocur donne une pression nulle.

Pour une concentration de 3,5% en poids d'EGDMA (par rapport à l'AC8), quatre expériences ont été menées. Les résultats obtenus (compris entre 0,38 et 0,40N.cm<sup>-2</sup>) prouvent la bonne reproductibilité des mesures.

L'intérêt de la présence d'un agent réticulant a été mis en évidence en comparant les pressions Schmerber obtenues pour des tissus traités en présence ou non de 3,5% en poids d'EGDMA (par rapport à l'AC8) dans la solution à 20g/l d'AC8 dans l'éther de pétrole, lavés 24h dans le fréon et séchés 1h à 40°C. Si les tests Schmerber sont identiques après traitement plasma (0,39 et 0,40 N.cm<sup>-2</sup> respectivement), il n'en est plus de même après lavage et séchage puisque dans le premier cas, en présence d'EGDMA la pression est de 0,53 N.cm<sup>-2</sup> et dans le second cas de 0,03 N.cm<sup>-2</sup> seulement.

#### \* XPS

Les tissus imprégnés dans une solution d'AC8 dans l'éther de pétrole sans ou avec 3,5% d'EGDMA, traités plasma, lavés au soxhlet fréon et séchés 1h à 40°C ont été analysés par XPS. Les spectres généraux obtenus comparés à celui d'un tissu vierge sont présentés dans la figure V.4.



Figure V.4: Spectres XPS obtenus pour les tissus de PAN: (a): non traité; (b): pré-traités, imprégnés dans une solution à 20g/l d'AC8 (sans EGDMA, +2,5% darocur) dans l'éther de pétrole, traité plasma Ar, lavés et séchés; (c): idem que (b) mais 3,5% d'EGDMA est ajouté à la solution d'imprégnation On remarque, pour les deux tissus traités, lavés et séchés la présence du photopic F1s de forte intensité et la disparition du photopic N1s. Les rapports atomiques calculés sont reportés dans le tableau V.3.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	nN/nC	nF/nC	nO/nC
Tissu PAN vierge	0,10	0,00	0,18
Tissu +AC8 sans EGDMA	0,00	1,19	0,21
Tissu +AC8 + EGDMA	0,00	1,21	0,20
Film polyAC8 (Rapports théoriques)	0,00	1,30	0,15

Tableau V.3: Analyses XPS obtenues sur un tissu vierge et sur des tissus imprégnés d'une solution d'AC8 (20g/l)(+ 2,5% darocur avec ou sans EGDMA) traités plasma Ar, lavés 24h dans le fréon et séchés 1h à 40°C

Le rapport atomique nN/nC est nul dans le cas des tissus traités, lavés et séchés. L'absence du photopic N 1s, caractéristique de l'azote de la fonction nitrile du substrat, prouve bien dans les deux cas que du polyAC8 s'est greffé sur le tissu et que l'épaisseur déposée est supérieure à la profondeur analysée soit supérieure ou égale à 50Å. Les rapports nF/nC et nO/nC quant à eux sont en bon accord avec la présence de polyAC8. Par comparaison, les photopics C1s d'un tissu traité sans EGDMA et d'un film de polyAC8 obtenu par polymérisation induite par plasma de l'AC8 pur (cf. chapitre IV) sont présentés sur la figure V.5.

L'augmentation du rapport atomique nO/nC et la baisse de nF/nC dans le spectre du tissu par rapport à celui obtenu pour un film de polyAC8 se traduit donc sur le photopic C1s par l'augmentation des composantes non fluorées. Cette augmentation d'oxygène peut être due à la présence de darocur.

Pour le tissu vierge, on note un rapport atomique nN/nC beaucoup plus faible que celui normalement attendu (0,27). Inversement le rapport nO/nC est beaucoup plus élevé. Le tissu est constitué de fibres de PAN qui contiennent du polyacrylate de méthyle. La présence de ce dernier peut expliquer en partie la présence d'oxygène à la surface mais ne peut expliquer entièrement un rapport nO/nC aussi élevé et un rapport nN/nC aussi faible. Seule la présence d'impuretés carbonées et oxygénées peut les expliquer.



Figure V.5: Photopics C1s obtenus pour (a): un tissu prétraité, imprégné dans une solution à 20g/l d'AC8 (+ 2,5% de darocur et sans EGDMA) dans l'éther de pétrole, traité plasma, lavé fréon et séché; (b) un film de polyAC8 obtenu par plasma Ar (sans EGDMA, sans darocur)

# \* IR(ATR)

La présence de polyAC8 sur les tissus après lavage et séchage est également mise en évidence par infrarouge ATR. Les spectres correspondants sont représentés sur la figure V.6.



Figure V.6: Spectres IR (ATR) de tissus de PAN (a): non traité, (b): imprégné dans solution à 20g/l d'AC8 (+2,5% darocur, sans EGDMA) dans éther de pétrole, traité plasma Ar, lavé dans le fréon puis séché 1h à 100°C,(c) même tissu que (b) mais tissu imprégné dans solution à 20g/l d'AC8 (+2,5% darocur, + 3,5% EGDMA)

On peut noter l'apparition des bandes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique caractéristiques des groupements  $CF_2$  ( $v_{as} = 1200 \text{ cm}^{-1}$  et  $v_s = 1150 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour le tissu traité sans EGDMA, ces bandes sont moins intenses que pour le tissu traité avec EGDMA. Dans les deux cas, les bandes caractéristiques du polyacrylonitrile restent nettement visibles. L'épaisseur déposée est donc bien inférieure à la profondeur analysée en IR(ATR) à savoir de l'ordre du micron.

#### \* MEB

La réaction de greffage a été mise en évidence en observant en microscopie électronique à balayage un tissu de PAN vierge et des tissus ayant été imprégnés dans une solution à 20g/l d'AC8 (+ 2,5% de darocur et 3,5% d'EGDMA) dans l'éther de pétrole, traités plasma, non lavé et lavé au soxhlet fréon et enfin séché 1h à 100°C. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure V.7.



Figure V.7: Clichés MEB obtenus pour des tissus: (a) non traité; (b): imprégné dans une solution d'AC8 (+2,5% darocur et 3,5% d'EGDMA) dans l'éther de pétrole et traité plasma;
(c) même tissu que (b) mais le tissu est ensuite lavé au fréon et séché

On remarque que même après lavage, le tissu de PAN traité est recouvert de polyAC8.

# II.4.b.Effet de la nature de l'agent réticulant

Nous avons comparé trois tissus traités avec trois agents réticulants bifonctionnels utilisés à la même concentration et se différenciant par la nature de l'espaceur entre les fonctions (méth)acryliques. Il s'agit de l'EGDMA, du bisphénolAethoxylate diacrylate (BPEDA) et du tétraéthylène glycol diméthacrylate (TEGDMA) (cf. schéma V.6).



Schéma V.6: Formule des agents réticulants utilisés.

Dans les trois cas, les pressions Schmerber obtenues sont identiques et égales à 0,39 N.cm<sup>-2</sup>.

Tous ces résultats nous permettent de conclure que:

- la présence de polyAC8 en surface des tissus traités sans EGDMA, même après des lavages répétés au fréon milite en faveur d'un greffage covalent du polyAC8 sur le PAN plutôt que d'un simple dépôt. L'obtention d'un polymère non réticulé (donc soluble) lorsque l'on polymérise le monomère AC8 en masse par plasma Argon, laisse penser que le greffage ne peut survenir que par combinaison d'un radical acrylate d'une chaîne polyAC8 en croissance avec un radical polyacrylonitrile, entraînant ainsi la formation d'une liaison C-C (schéma V.7).



Schéma V.7

- la présence d'EGDMA est indispensable si l'on veut greffer suffisamment de polyAC8. Il peut jouer un double rôle:

\* celui d'agent de réticulation entre chaînes de polyAC8 par combinaison de radicaux acrylates et méthacrylates selon le schéma V.8.


### Schéma V.8

\* et celui d'agent de couplage entre le polyAC8 et le PAN lorsque sa concentration est faible. Cela peut s'expliquer par sa polarité plus élevée que celle de l'acrylate fluoré. Cette polarité peut en effet provoquer sa migration à l'interface PANmonomère de façon à minimiser la tension interfaciale entre substrat et monomère ou polymère et ainsi favoriser le greffage.

- Lorsque la concentration en EGDMA est grande, la tension superficielle du film polymère déposé devient grande et par contre coup sa mouillabilité, ce qui explique les pressions faibles obtenues au test Schmerber.

## II.5. Influence du liquide de lavage

On a vu précédemment que Katano *et al.*<sup>[10]</sup>, en étudiant l'effet de la température sur l'organisation superficielle des chaînes dans des films de polyAC8, ont montré que le phénomène de réorganisation était indépendant de la polarité du liquide utilisé pour le refroidissement des films. Dans leur cas, le contact avec le liquide est extrêmement court puisque les films sont ramenés de 150°C à la température ambiante à la vitesse de 10°C/s.

Yasuda *et al.*<sup>[14]</sup> ont par ailleurs montré que l'imperméabilité de tissus de nylon traités par plasma de composés fluorocarbonés ( $C_4F_{10}$ ,  $C_6F_{14}$ ) diminuait après lavage dans l'eau à température ambiante et qu'un simple séchage permettait de les rendre de nouveau, imperméables.

Afin d'étudier l'influence du liquide de lavage sur la valeur des pressions Schmerber de nos tissus, nous les avons après des étapes identiques de pré-traitement, d'imprégnation et de traitement plasma, lavés avec trois liquides de tensions superficielles différentes: l'eau ( $\gamma_c$  = 72,2mN.m<sup>-1</sup>), le fréon 113 ( $\gamma_c$  = 12-15mN.m<sup>-1</sup>) et le chloroforme ( $\gamma_c$  = 27mN.m<sup>-1</sup>) puis séchés dans différentes conditions de température.

## II.5.a. Lavage des tissus à l'eau

Les tests Schmerber ont été réalisés sur des tissus imprégnés d'une solution à 20g/l d'AC8 (+2,5% de darocur et 3,5% d'EGDMA) dans l'éther de pétrole), traités plasma Ar et lavés à l'eau à température ambiante ou à chaud au soxhlet ( $T^{\circ}_{eau} \approx 85^{\circ}C$ ) pendant 24h. et séchés dans différentes conditions. Le schéma V.9 représente les procédures utilisées et les pressions Schmerber obtenues sont reportées dans chaque rectangle.



Schéma V.9: Pressions Schmerber (en N.cm<sup>-2</sup>) obtenues pour des tissus traités ayant subit des lavages et des séchages différents

(Il est bon de remarquer, que si en début de soxhlet  $H_2O$ , le tissu ne se mouille pas, cela n'est plus vrai à la fin.)

L'analyse de ces résultats nous permet d'en déduire qu'un tissu traité plasma, lavé à l'eau et séché à l'air à température ambiante (schéma V.9, voie *I*) présente la même valeur Schmerber qu'un tissu à la sortie du plasma (0,39 et 0,40 N.cm<sup>-2</sup> respectivement). Nous avons vu précédemment que le phénomène de réorganisation était négligeable à température ambiante à l'air. On peut donc supposer que la composition superficielle des tissus après lavage à l'eau est la même qu'après traitement plasma. Les tissus de PAN ainsi modifiés par le greffage de polyAC8 présentent donc un comportement différent de ceux en nylon 6 ayant été traités plasma C<sub>4</sub>F<sub>10</sub> ou des films de nylon 6 traités plasma CF<sub>4</sub> puisque l'imperméabilité des premiers et l'hydrophobicité des seconds diminuent après immersion dans l'eau à température ambiante plasma: les tissus sont soumis à un plasma Argon dans notre cas, et à un plasma d'un gaz fluoré dans celui de Yasuda<sup>[6,14]</sup>. La tension superficielle des tissus après traitement plasma est donc supérieure à celle des films de polyAC8 obtenus par dipcoating.

De plus, lorsqu'un même tissu est lavé avec l'eau par soxhlet, c'est à dire à 85°C, puis séché à l'air (schéma V.9, voie *3a*), la pression Schmerber est légèrement supérieure à celle obtenue pour le tissu analysé après sa sortie du réacteur plasma. La tension superficielle du tissu après immersion dans l'eau à chaud est donc un peu inférieure à celle du tissu après traitement plasma, ce qui montre que les chaînes latérales fluorées superficielles sont un peu plus organisées. La différence notée entre les effets d'un lavage à l'eau à température ambiante et à chaud peuvent s'expliquer par la mobilité plus grande des chaînes, mais aussi par le mouillage des tissus à chaud ce qui n'est pas le cas à la température ambiante. Ce mouillage à chaud est vraisemblablement lié à la diminution de la tension superficielle de l'eau ( $\gamma_L = 72,8mN.m^{-1}$  à 25°C et 62,6 mN.m<sup>-1</sup> à 80°C<sup>[15]</sup>) et à l'augmentation de celle du tissu traité. La tension superficielle  $\gamma_S$  d'un film de polyAC8 passe en effet de 14,3mN.m<sup>-1</sup> à 25°C à 29mN.m<sup>-1</sup> à 86°C selon Katano<sup>[10]</sup>.

Enfin, après lavage à l'eau à chaud, si le tissu est chauffé à  $100^{\circ}$ C à l'air pendant trois jours (schéma V.9, voie 3b), la pression Schmerber passe de 0,46 à 0,63 N.cm<sup>-2</sup>, valeur équivalente à celle obtenue à partir d'un tissu traité, non lavé et simplement chauffé dans les mêmes conditions de durée et de température (schéma V.9, voie 2). L'effet de la température est donc encore bien mis en évidence. En conclusion, le degré d'organisation des chaînes fluorées est moins important dans le milieu plasma argon que dans le milieu eau. Sous réserve de rendre les chaînes mobiles par élévation de température, une pression de 0,46 N.cm<sup>-2</sup> peut être considérée comme représentative de l'organisation des chaînes à l'interface tissu-eau.

### II.5.b. Lavage des tissus au fréon et au chloroforme

Etant donné la tension superficielle élevée de l'eau, il nous a paru intéressant de comparer le comportement des tissus vis-à-vis de liquides de tensions superficielles plus faibles. Nous avons choisi le fréon (solvant du monomère AC8 et du polyAC8) et le chloroforme (solvant de l'AC8). Dans tous les cas, les tissus avant lavage et séchage ont subit le même traitement plasma argon que dans le cas des tissus lavés à l'eau. Sur le schéma V.10 sont représentés les résultats obtenus à partir de tissus qui après traitement plasma ont été lavés 24 heures par un soxhlet fréon (voie 1b) ou chloroforme (voie 2), puis séchés à l'air une heure à 100°C. Dans les deux cas, les pressions Schmerber sont identiques (0,61 et 0,60 N.cm<sup>-2</sup> respectivement).



Schéma V.10: Pressions Schmerber (en N.cm<sup>-2</sup>) obtenues pour des tissus traités lavés au fréon ou au chloroforme et séchés

Dans le cas du lavage fréon, si le tissu est séché à l'air à température ambiante, cette pression passe de 0,61 à 0,55 N.cm<sup>-2</sup> (schéma V.10, voie Ia). Si nous comparons ces résultats avec celui obtenu pour un tissu séché également 1 h à 100°C mais immédiatement après le traitement plasma (schéma V.10, voie 4), force est d'admettre une influence du liquide de lavage.

Cette influence est également confirmée par les faits suivants:

- un tissu qui est, après le traitement plasma, séché à l'air pendant trois jours à 40°C (température voisine de celle du soxhlet fréon) donne une pression de 0,44 N.cm<sup>-2</sup>, valeur inférieure à celle obtenue pour un tissu lavé au soxhlet fréon et séché à température ambiante.

- deux tissus traités plasma, lavés pendant 24 heures, l'un par un soxhlet fréon (T°  $\approx$  40°C), l'autre par un soxhlet eau (T°  $\approx$  85°C) puis séchés tous deux à l'air à température ambiante présentent dans le premier cas (schéma V.11, voie *I*), une valeur de pression Schmerber de 0,55 N.cm<sup>-2</sup> et dans le second cas (schéma V.11, voie *2*) une valeur de 0,47 N.cm<sup>-2</sup>. Si seule la température intervenait, la pression après lavage à l'eau devrait être supérieure.



Schéma V.11: : Pressions Schmerber (en N.cm<sup>-2</sup>) obtenues pour des tissus traités, lavés au soxhlet fréon ou eau et séchés à température ambiante.

Ces résultats confirment que l'environnement des tissus joue donc un rôle important. Dans l'eau à chaud, les chaînes superficielles fluorées ont donc tendance à s'orienter vers l'intérieur du substrat, ce qui se traduit par une augmentation de la tension superficielle du tissu et une diminution de la pression Schmerber, alors que dans le fréon ou le chloroforme de tensions superficielles plus faibles, l'effet inverse se produit. Le fait que la pression Schmerber d'un tissu traité, lavé au soxhlet fréon et séché à température ambiante (0,55 N.cm<sup>-2</sup>) soit un peu moins élevée que celle obtenue pour le même tissu traité mais uniquement séché trois jours à 100°C (0,61 N.cm<sup>-2</sup>) est vraisemblablement lié à la mobilité réduite des chaînes à  $40^{\circ}$ C.

Pour le lavage des tissus avec le fréon, solvant du polyAC8 éliminant le polymère non greffé et non réticulé de la surface du PAN, on pouvait se demander si ce départ pouvait être en partie la cause de ce changement de tension interfaciale. Pour le vérifier, nous avons soumis un tissu présentant un bon test Schmerber (0,61 N.cm<sup>-2</sup>) obtenu après lavage fréon et séchage à l'air à 100°C pendant 1h à deux types de lavage:

- un lavage à l'eau et un séchage à l'air à température ambiante (schéma V.12, voie I)
- et un lavage au soxhlet eau et un séchage à l'air à température ambiante (schéma V.12, voie 2).





Dans le deuxième cas, la pression Schmerber est de 0,44 N.cm<sup>-2</sup>, valeur sensiblement égale à celle obtenue dans les mêmes conditions de lavage et séchage à partir d'un tissu issu du plasma (0,46 N.cm<sup>-2</sup>). On retrouve donc une pression caractéristique de la composition superficielle du tissu après réorganisation à 85°C dans l'environnement aqueux. Cette

expérience montre que le départ de polyAC8 ne joue aucun rôle (le tissu ayant été lavé au fréon), et que le phénomène de réorientation des chaînes est parfaitement réversible.

La mobilité des chaînes étant négligeable à température ambiante, un lavage à l'eau et séchage à cette température devait donc conduire à une pression Schmerber proche de celle de départ. Ceci est confirmé même si une légère baisse est constatée.

## **II.6. Influence de la réticulation**

Il a été montré que le degré de réticulation du polymère jouait un grand rôle sur la mobilité des chaînes. Nous avons voulu vérifier ce phénomène sur nos tissus lavés par un soxhlet fréon et séchés une heure à 40°C en faisant varier le pourcentage massique d'EGDMA (de 0 à12%) dans la solution d'imprégnation. Les résultats sont présentés dans le schéma V.13.



Schéma V.13: Pressions Schmerber (en N.cm<sup>-2</sup>) obtenues pour des tissus traités, lavés au soxhlet fréon, séchés 1h à 100°C en fonction du % d'EGDMA introduit dans la solution d'imprégnation

On remarque que pour un pourcentage massique de 12% en EGDMA, les effets de lavage et du séchage sont nuls, la pression Schmerber restant quasiment identique avant et après lavage et séchage. L'augmentation de la concentration en agent réticulant, augmentant ainsi le degré de réticulation entraîne donc une baisse de la mobilité des chaînes esters fluorocarbonées.

## II.7. Influence du lavage préalable des tissus

Nous avons voulu vérifier l'importance d'un lavage préalable des tissus de PAN sur les pressions Schmerber. Les résultats sont confinés dans le schéma V.14.



Schéma V.14: Pressions Schmerber (en N.cm<sup>-2</sup>) obtenues pour des tissus lavés et/ ou séchés puis traités plasma Ar et séchés 3j à 100°C

Bien que le lavage au soxhlet fréon puis séchage à 100°C effectués sur un tissu avant traitement plasma augmente légèrement sa pression Schmerber par rapport à celle du tissu non lavé préalablement, ils ne suffisent pas à obtenir une pression de 0,60 N.cm<sup>-2</sup>, caractéristique d'une organisation superficielle des chaînes fluorocarbonées.

### II.8. Tests de vieillissement

Les pressions Schmerber de tissus pré-traités, imprégnés d'une solution à 20g/l d'AC8 (+ 2,5% de darocur et + 3,5% d'EGDMA) dans l'éther de pétrole et traités restent inchangées après 20 jours à l'air à température ambiante.

Des tissus ayant subi le même traitement et ayant déjà subi un premier test Schmerber après traitement ont été laissés à l'extérieur, aux intempéries pendant sept mois (neige, pluie et soleil) puis testés. Les résultats sont reportés dans le tableau V.4.

Tissu	Pression Schmerber	Pression Schmerber après
	initiale	7 mois de vieillissement
n°1	0,45	0,44
n°2	0,42	0,47
n°3	0,42	0,50

**Tableau V.4**: Pressions Schmerber (en N.cm<sup>-2</sup>) obtenues avant et après vieillissement de tissus pré-traités, imprégnés d'une solution à 20g/l d'AC8 dans l'ether de pétrole et traités plasma Ar.

Ils montrent que l'imperméabilité des tissus reste inchangée après 7 mois de vieillissement. Les pressions Schmerber sont même légèrement supérieures à celles du départ.

Deux hypothèses sont émises pour expliquer ce phénomène de réorientation des groupements superficiels. Dans le cas qui concerne l'implantation de groupements  $CF_3$  en surface de films de nylon 6 ou de PET, on suppose que l'immersion dans l'eau entraîne une migration rotationnelle et diffusionnelle de ces groupements vers l'intérieur du substrat<sup>[6]</sup>. Le chauffage à l'air provoque par contre l'effet inverse, le retour au caractère hydrophobe n'étant cette fois dû qu'à la diffusion des espèces hydrophobes vers l'interface substrat-air. Ce phénomène qui est d'autant plus important que la cristallinité du polymère est faible concernent donc surtout les parties amorphes du polymère (schéma V.15).





Le changement de configuration est donc une fonction de la mobilité des chaînes et de la tension interfaciale film/air ou film/eau. Lors de l'immersion dans l'eau, le facteur prépondérant est la tension interfaciale alors que dans le cas du traitement par la chaleur c'est la mobilité qui joue ce rôle. Dans un cas, comme celui du plasma CF<sub>4</sub> qui ne concerne que la surface du polymère, ce changement d'état peut être visualisé par analyse XPS en étudiant les variations du rapport stœchiométrique nF/nC avant et après immersion dans l'eau ou chauffage. Van Damme *et al.*<sup>[16]</sup> font appel à ce même concept pour expliquer le comportement de films de poly(n-alkyl méthacrylates) en contact avec l'air.

La seconde hypothèse est proposée par Katano et coll.<sup>[10]</sup> dans le cas des surfaces des poly(méth)acrylates à longues chaînes fluorocarbonées.



Schéma V.16: Représentation schématique de l'orientation des chaînes fluorocarbonées

Les auteurs supposent cette fois, que le changement de tension superficielle après chauffage à l'air et refroidissement dans l'eau est simplement dû à un faible changement d'orientation des chaînes fluorocarbonées. Dans le cas des surfaces hydrophobes (schéma V.16, a), les chaînes seraient orientées perpendiculairement à la surface masquant ainsi l'effet induit par les groupements polaires carbonyle. Dans celui des surfaces moins hydrophobes, elles seraient légèrement inclinées par rapport à la surface (schéma V.16, b), ce qui se traduit par une augmentation de la composante polaire  $\gamma_s^p$  de la tension superficielle du film.

# III. Polymérisation par plasma de l'AC8 sur les tissus de PAN

Dans cette partie, la polymérisation et le greffage de l'AC8 sur les tissus de PAN ne seront plus induits par plasma argon. Le plasma sera ici constitué en partie de l'AC8. Un tel exemple de polymérisation par plasma a déjà été étudié dans le cas du perfluorohexane (cf. chapitre III).

## III.1. Mode opératoire

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, le monomère AC8 a une pression de vapeur inférieure à 1,3hPa. Aussi, afin de faciliter la vaporisation de l'AC8, il est nécessaire d'entraîner la vapeur par un autre gaz, ici en l'occurrence l'argon. Les gaz plasmagènes sont alors l'AC8 et l'Argon. Dans le cas du perfluorohexane, la vapeur était introduite à l'intérieur du réacteur par l'intermédiaire d'un débitmètre mais des problèmes étant survenus dans ce cas (bouchon), nous avons changé le dispositif. Le schéma V.17 représente le nouveau dispositif.

L'AC8 (en présence d'hydroquinone pour éviter l'homopolymérisation de l'AC8 dans le ballon) est placé dans un ballon thermostaté. Le débit n'est plus régulé par le débitmètre interne à l'installation plasma mais est directement relié à la pression mesurée à l'intérieur du réacteur. Grâce à ce dispositif, l'argon peut entraîner la vapeur d'AC8 ou aller directement dans le réacteur. Le tissu est placé sur un entonnoir en polypropylène de 13,2cm de diamètre intérieur qui est directement relié à l'entrée de gaz, de telle sorte que le gaz plasmagène (Ar + AC8) traverse le tissu. Dès que la pression de est atteinte à l'intérieur du réacteur, l'argon est dans un premier temps introduit seul à la pression désirée et la décharge est alors initiée pendant trois minutes à une puissance de 100W. Ensuite, l'AC8 est introduit. Le traitement plasma se poursuit pendant un temps variant de 5min à 20min, à la puissance de 100W, pour une température du bain allant de 25°C à 80°C. Le traitement terminé, le réacteur est remis sous pression atmosphérique par entrée d'air.



Schéma V.7: Dispositif mis en place pour la vaporisation de l'AC8

Le pourcentage de polymère déposé sur le tissu est calculé comme précédemment par  $\frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100$ , où  $m_0$  représente la masse initiale du tissu et  $m_f$  sa masse après traitement. Dans tous les cas, les tissus de PAN ont été utilisés sans lavage préalable.

## **III.2. Influence des différents paramètres**

Les évolutions du pourcentage de polymère déposé en fonction du temps de traitement, de la température du bain thermostaté et de la pression dans le réacteur sont représentées sur la figure V.8.



Figure V.8: Evolution du pourcentage déposé sur le tissu traité par plasma (Ar + AC8) en fonction: (a) du temps de traitement (p = 93Pa, P = 100W,  $T_{bain} = 25^{\circ}C$ ); (b): de la pression dans le réacteur (t = 10min,  $T_{bain} = 25^{\circ}C$ , P = 100W) et (c): de la température du bain thermostaté (P = 100W, t = 10min, p = 93Pa)

Dans tous les cas, on observe que l'augmentation d'un paramètre entraîne l'augmentation du pourcentage de polymère déposé.

La quantité déposée n'a que peu d'influence sur la valeur des pressions Schmerber. Elles varient en effet de 0,28 à 0,35 N.cm<sup>-2</sup> quand les pourcentages déposés varient de 0,3 à 1,4% Néanmoins, les pourcentages déposés et les pressions Schmerber obtenus sont toujours inférieurs à ceux obtenus dans le cas de la polymérisation et le greffage d'une solution à 20g/l d'AC8 dans l'éther de pétrole sur un tissu de PAN (de l'ordre de 2,5% pour le pourcentage déposé et 0,39N.cm<sup>-2</sup> pour la pression Schmerber), même pour des temps de traitement de 20min.

Afin de s'assurer du dépôt du polymère, un échantillon ayant subit un traitement de  $10\min(T^{\circ}_{bain} = 25^{\circ}C; p = 700mTorr)$  a été lavé par un soxhlet au fréon 113 pendant 24 heures

puis séché 1 heure à 40°C. Le tissu avant et après lavage a été analysé en XPS. Les rapports stoechiométriques de surface sont reportés dans le tableau V.5.

	nF/nC	nO/nC	nN/nC
(1)	1,27	0,13	0
(2)	0,98	0,14	0,05

**Tableau V.5**: Données XPS obtenues sur un tissu de PAN traité par un mélange (Ar + AC8) ( $t = 10min, p = 700mTorr, P = 100W, T^{\circ}_{bain} = 25^{\circ}C$ ) : (1) au sortir du plasma; (2) après lavage au fréon et séchage 1h à 100°C.

Nous remarquons, dans les deux cas, la présence de fluor à la surface des tissus mais dans le cas du tissu lavé au fréon, on note également la présence d'azote, provenant de la fonction nitrile du tissu (Energie de liaison = 399,6eV). L'épaisseur déposée devient donc dans ce cas inférieure à celle analysée en XPS. Le photopic C1s peut être décomposé en six composantes comme dans le cas d'un film de polyAC8.

La microscopie électronique à balayage nous a également permis de mettre en évidence le dépôt de polyAC8 sur le PAN. Sur la figure V.9 est présenté le cliché obtenu pour un tissu ayant été traité pendant 20 min avec un plasma (Ar + AC8) (T°bain =  $25^{\circ}$ C, p = 93Pa et P = 100W).



Figure V.9: Cliché MEB obtenu pour un tissu de PAN traité par un plasma (Ar+AC8) (t = 20min, P = 100W, p = 93Pa,  $T^{\circ}_{bain} = 25^{\circ}C$ )

## III.3. Influence d'un lavage au fréon

Précédemment, nous avons montré qu'un lavage au fréon et séchage 1heure à 40°C d'un tissu de PAN imprégné d'une solution à 20g/l d'AC8 (+2,5% de darocur et 3,5% d'EGDMA) puis traité par un plasma argon permettait l'augmentation de la pression Schmerber de 0,2N.cm<sup>-2</sup>, liée à un changement d'orientation des chaînes esters fluorocarbonées du polyAC8 à l'interface polymère-air. Cette augmentation n'est plus notée quand le polymère déposé sur le tissu est complètement réticulé. Afin de vérifier ce phénomène, nous avons effectué un lavage et séchage identiques à un tissu de PAN sur lequel de l'AC8 a été polymérisé. On constate que la pression Schmerber qui était de 0,32 N.cm<sup>-2</sup> à la sortie du plasma , passe à 0,29 N.cm<sup>-2</sup> après lavage et séchage du tissu. Le polymère qui se dépose dans ce cas est alors fortement réticulé.

## Conclusion

Un tissu en polyacrylonitrile devient hydrophobe et imperméable si l'on polymérise et greffe de l'AC8 à sa surface par l'intermédiaire d'un traitement plasma Argon. La durabilité de ce caractère hydrophobe a été étudié en soumettant les tissus ainsi traités à des lavages avec différents liquides qu'ils soient solvants du monomère ou du polymère déposé (fréon, chloroforme) ou non solvant tel l'eau.

Etant donné la difficulté et le manque de précision de la mesure des angles de contact sur un tissu, son caractère imperméable a été évalué en effectuant des tests Schmerber.

L'effet de la température (de l'ambiante à 100°C) sur la composition de la surface a été démontré à partir de tissus traités, non lavés et séchés à l'air à différentes températures pendant des durées d'une heure et trois jours. Si l'imperméabilité ne change pas au cours du temps à la température ambiante, elle augmente par contre avec la température.

L'environnement des tissus joue également un rôle important. L'hydrophobicité augmente si le lavage s'effectue dans un liquide de tension superficielle plus basse que l'eau, donc plus mouillant que l'eau.

Ces différents changements de propriété de surface peuvent s'expliquer par une modification de la morphologie des macromolécules à l'interface polymère-liquide ou polymère-air et en particulier dans notre cas par un changement d'orientation des chaînes esters fluorocarbonées du polyAC8. Il a été montré que cette orientation était sensiblement la même à la sortie du plasma et après immersion dans l'eau et séchage à la température ambiante.

Cette modification de la surface dépend donc à la fois de la mobilité des macromolécules, donc de la température, et de l'interaction entre les entités hydrophiles ou hydrophobes et le milieu environnant.

Nous avons pu, par ailleurs, démontrer que sous réserve de rendre les chaînes mobiles par élévation de la température, cette intéraction avec le milieu environnant est réversible.

Le degré d'imperméabilité atteint après le traitement plasma à température ambiante est équivalent à celui obtenu actuellement par thermofixation à 160°C d'un copolymère foraperle et d'une résine mélamine-formol.

D'autre part, l'imperméabilisation des tissus de PAN est rendue possible en soumettant le tissu à un plasma (argon + AC8). Dans ce cas, l'AC8 joue le rôle de gaz plasmagène et l'utilisation de solvant ne s'avère donc plus indispensable, rendant ainsi cette technique propre. Le dépôt a été mis en évidence par l'évaluation du pourcentage massique déposé, par analyse XPS et par microscopie électronique à balayage. Dans ce cas, nous notons que les pressions Schmerber sont inférieures à celles obtenues avec la technique d'imprégnation tout en restant néanmoins très satisfaisantes (de l'ordre de 0,3N.cm<sup>-2</sup>). Cette fois, le lavage et le séchage des tissus traités n'améliorent pas la valeur de ces pressions, ceci étant probablement dû au degré de réticulation important du polymère déposé sur le tissu, empêchant ainsi toute mobilité des chaînes fluorocarbonées.

## **Bibliographie**

- Dessaint A., Perronin J., Brevet français n°2.328.070 Produits chimiques Ugine Kuhlmann (1977)
- [2] Shafrin E. G., Zisman W. A., J. Phys. Chem., 64, 519 (1960)
- [3] Yasuda H., Sharma A. K., Yasuda T., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 1285-1291 (1981)
- [4] Ellison A. H., Fox H. W., Zisman W. A., J. Phys. Chem., 57, 622-627 (1953)
- [5] Morra M., Occhiello E., Garbassi F., J. Colloid Interface Sci., 132, 504-508 (1989)
- [6] Yasuda T., Okuno T., Yoshida K., Yasuda H., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 26, 1781-1794 (1988)
- [7] Sheiko S., Lermann E., Möller M., Langmuir, 12, 4015-4024 (1996)
- [8] Volkov V. V., Platé N. A., Takahara A., Kajiyama T., Amaya N., Murata Y., Polymer, 33, 1316-1320 (1992)
- [9] Shimuzu T., Tanaka Y., Kutsumizu S., Yano S., Macromol. Symp., 82, 173-184 (1994)
- [10] Katano Y., Tomono H., Nakajima T. , Macromolecules, 27, 2342-2344 (1994)
- [11] Schwickert H., Strobl G., Kimmig M., J. Chem. Phys., 95, 2800-2806 (1991)
- [12] Russell T. P., Rabolt J. F., Twieg R. J., Siemens R. L., Farmer B. L., Macromolecules, 19, 1135-1143 (1986)
- [13] Sheiko S., Turetskii A., Höpken J., Möller M., Macromol. Eng., 17, 219-227 (1995)
- [14] Iriyama Y., Yasuda T., Cho D. L., Yasuda H., J. Appl. Polym. Sci., 39, 249-264 (1990)
  [15] Handbook, pF36
- [16] Vandamme H. S., Hogt A. H., Feijen J., J. Colloid Interface Sci., 114, 167-172 (1986)

# CONCLUSION

L'objectif des travaux décrits dans cette thèse était de mettre au point différentes procédures permettant de greffer par l'intermédiaire d'un traitement plasma froid, des molécules fluorées à la surface de tissus en polyacrylonitrile en vue de les rendre imperméables.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques généralités relatives aux techniques de traitement de surface et introduit la notion de tension superficielle. C'est, en effet, cette dernière qui est responsable de la mouillabilité de ces surfaces, et qui permet de montrer l'intérêt que l'on peut avoir à utiliser des composés fluorés pour ce type d'application.

L'étude reportée dans le second chapitre avait comme principal objectif, une prise en mains de l'installation plasma et l'optimisation de ses différents paramètres d'utilisation. Nous avons pour cela mis au point un protocole d'élaboration des films de polyacrylonitrile et étudié leur modification superficielle lorsqu'ils sont soumis à un plasma hélium. Les influences du temps de traitement, de la puissance délivrée par le générateur et du débit en gaz plasmagène ont été étudiés. Les caractérisations de surface faites par analyse XPS et mesure des angles de contact montrent que le résultat principal est une introduction importante d'oxygène lors de la remise à l'air des échantillons, ce qui se traduit par une augmentation de leur caractère hydrophile.

En fonction de la notion de tension superficielle évoquée dans le premier chapitre, nous avons choisi pour rendre les tissus de polyacrylonitrile hydrophobes, de fluorer leur surface. Pour atteindre cet objectif, deux techniques étaient envisageables. Utiliser le plasma d'un gaz fluoré, polymérisable ou non, ou initier par l'intermédiaire d'un plasma de gaz inerte, la polymérisation d'un monomère fluoré préalablement déposé sur le substrat.

L'étude reportée dans le troisième chapitre concerne la première de ces techniques. Elle a été réalisée à partir de films de PAN. Après quelques rappels relatifs aux plasmas de composés fluorés, nous avons étudié successivement les actions de plasmas de tétrafluorométhane  $CF_4$ , de mélanges  $CF_4$ -H<sub>2</sub> et de perfluorohexane  $C_6F_{14}$ .

Dans le premier cas (CF<sub>4</sub>), les analyses XPS montrent que le résultat est une simple substituion des atomes d'hydrogène par le fluor avec formation majoritaire d'entités CF et CF<sub>2</sub>. Aucun dépôt superficiel n'est décelable, le rapport atomique nN/nC restant constant quelque soit le temps de traitement. Nous avons également montré qu'une petite partie du fluor détecté (1/5) n'était pas lié de façon covalente au polyacrylonitrile.

Dans le second cas (le plasma de mélanges  $(CF_4-H_2)$ ), l'évolution des spectres XPS en fonction du pourcentage d'hydrogène introduit met en évidence une diminution importante des espèces fluorées avec l'augmentation de ce pourcentage, ce qui se traduit par la perte du caractère hydrophobe conféré par un traitement plasma CF<sub>4</sub>.

Dans le dernier cas  $(C_6F_{14})$ , la fluoration s'accompagne d'une polymérisation superficielle mise en évidence en XPS par la disparition du photopic N1s et par le pourcentage élevé d'entités  $CF_2$  dans le photopic C1s. Cette polymérisation est confirmée par le fait que la modification devient cette fois décelable par spectrométrie IR(ATR).

La seconde démarche suivie a consisté à utiliser le plasma d'un gaz inerte pour polymériser un monomère fluoré, le 1, 1, 2, 2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate préalablement déposé à la surface du tissu. Les caractérisations de surface s'avérant très difficiles dans le cas des tissus, il était important d'étudier dans un premier temps la réaction de polymérisation induite par plasma de ce monomère déposé sur coupelles de verre, en vue d'obtenir des films plus faciles à étudier. L'étude correspondante fait l'étude du quatrième chapitre.

Nous avons montré que les 1, 1, 2, 2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate et méthacrylate (AC8 et MAC8) ainsi qu'un analogue hydrocarboné l'isodécyle acrylate (ISO) peuvent être facilement polymérisés en les soumettant à un plasma argon et ce même en présence d'un stabilisant. Le suivi des réactions de polymérisation par RMN <sup>1</sup>H nous a permis déétudier l'influence des paramètres d'utilisation de l'installation plasma, et de montrer qu'en présence d'un initiateur (Darocur 1173), la réactivité des monomères varie dans l'ordre MAC8 < ISO < AC8. Il nous a également permis de montrer que la polymérisation sous plasma de l'acrylate fluoré obéit bien au schéma classique d'une réaction radicalaire et qu'il est possible en utilisant cette technique de préparer des films d'épaisseur variable.

Les conditions expérimentales utilisées pour les réactions d'homopolymérisation ont ensuite été transposées aux réactions de copolymérisation des monomères AC8 et ISO. Ici encore, la RMN <sup>1</sup>H a permis de tracer le diagramme de composition monomère-copolymère, de montrer l'existence d'une composition azéotrope 65 AC8/35 ISO et enfin de déterminer les rapports de réactivité.

147

La mouillabilité de la surface d'un matériau n'est pas seulement déterminée par la nature des atomes ou groupes d'atomes qui y sont présents mais aussi par leur degré d'organisation à la surface.

Dans la première partie du cinquième chapitre, nous avons rappelé les facteurs susceptibles d'influer sur cette organisation (environnement, température, cristallinité, degré de réticulation) ainsi que les modèles proposés pour expliquer la structure de type lamellaire du polyAC8. Nous y avons aussi justifié le principe d'évaluation du caractère imperméable d'un tissu (tests Schmerber).

Le seconde partie est consacrée à l'étude de la polymérisation induite par un plasma argon de l'AC8 déposé à la surface d'un tissu de polyacrylonitrile, les conditions opératoires étant celles utilisées dans le chapitre précédent. Ont été successivement étudiés les influences de la concentration en AC8, de la température de séchage des tissus, de la concentration et de la nature de l'agent réticulant associé à l'AC8 et enfin du solvant de lavage des tissus après traitement. Il a été montré

- que l'imperméabilité des tissus à la sortie du plasma ou après lavage à l'eau et séchage (les deux opérations se faisant à température ambiante) est identique et d'autre part qu'avec le temps, cette imperméabilité reste la même à la température ambiante, alors qu'elle augmente avec la température.

- qu'elle varie selon l'environnement des tissus, celle-ci étant d'autant plus grande que la tension superficielle du liquide de lavage est basse. Ces résultats peuvent s'expliquer par un changement d'orientation des chaînes fluorocarbonées à l'interface polymère-milieu environnant sous réserve que l'on rende ces chaînes mobiles par élévation de température. La réversibilité de ce phénomène a également été mise en évidence.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons enfin montré que l'imperméabilisation pouvait être obtenue en soumettant les tissus à un plasma AC8 gaz. Dans ce cas cependant, le phénomène de réorientation des chaînes disparaît, en raison de la réticulation du polyAC8 formé, qui interdit toute mobilité des chaînes.

Les résultats obtenus à ce jour à partir du monomère AC8 sont équivalents à ceux que procure un foulardage des tissus à l'aide du copolymère foraperle associé à une résine mélamine -formol suivi d'une thermofixation à 160°C. L'avantage du procédé de polymérisation de l'AC8 induite par plasma argon réside dans le fait, que les chaînes restant mobiles, il est dès lors possible d'augmenter le caractère imperméable du tissu par simple

148

chauffage, celui ci restant ensuite sensiblement identique à la température ambiante quel que soit le milieu environnant.

# ANNEXES

# ANNEXE 1:

# Caractéristiques physiques de la poudre de polyacrylonitrile

Propriétés	polyacrylonitrile	
Aspect	poudre blanche légère	
Stabilité	jauni légèrement sous l'effet de la température	
Viscosité spécifique	$2180\pm60$	
Poids moléculaire Mw	$M_W = 230\ 000\ g/mol$	
Comonomère	0,5% acrylate de méthyle	
Groupements acides totaux	$19 (\pm 2) 10^3 \text{ eq/kg}$	
Groupements acides libres	0-0,5 $10^3 \text{ eq/kg}$	
Chlore	< 10 ppm	
Potassium	360-400 mg/kg	
Sodium	200-300 mg/kg	
fer	< 2,5 mg/kg	
pH	6,0-6,6	
Conductivité	< 10 µS	
Monomère résiduel	150-300 mg/kg	
Humidité résiduelle	0,15- 0,30 %	
Taille des particules	$48 \pm 2 \ \mu m$	
Surface externe	0,168 m²/g	
Surface spécifique	18,8 m²/g	
Température de transition vitreuse T <sub>G</sub>	90°C	
Chaleur de décomposition	475 J/g	
Solubilité	DMF, DMAc, NMP, Butyrolactone, Diéthylcarbonate, solution aqueuse de NaSCN, HNO <sub>3</sub> concentré, solution aqueuse de ZnCl <sub>2</sub>	

## ANNEXE 2

# Exemple de calcul pour la détermination du rapport molaire AC8/ISO dans le mélange de comonomères à l'instant t

1) Nombre de moles introduit dans le mélange à t = 0:

\*  $n(AC8)_0 = 8.10^{-3} \text{ mole}$ \*  $n(ISO)_0 = 12.10^{-3} \text{ mole}$   $\longrightarrow$   $n(AC8)_0$  $n(ISO)_0 = 0,66$ 

2) Le mélange est ensuite polymérisé par plasma Ar pendant 1 minute.

a) Dissolution du film obtenu dans le fréon 113

 $\Rightarrow$  Spectre RMN <sup>1</sup>H (avant lavage):

$$\Rightarrow R = \frac{I_{H(O-CH_2)}}{I_{H(CH=CH_2)}} = 1,0410$$

 $\Rightarrow$  nombre de fonctions acrylates (AC8 +ISO) résiduelles =  $p = \frac{3 - 2R}{3} = 0,306$ 

 $\Rightarrow$  Taux de conversion global: 30,6%

 $\Rightarrow$  il y a 6,12.10<sup>-3</sup> mole de copolymère qui s'est formé

b) Lavage du mélange (comonomères-copolymères) dans le fréon puis séchage Récupération du copolymère, dissolution dans le fréon 113  $\Rightarrow$  Spectre RMN <sup>1</sup>H (après lavage):

$$\Rightarrow \frac{n(polyAC8)}{n(polyISO)} = \frac{I_{H(O-CH2)}polyAC8}{I_{H(O-CH2)}polyISO} = \frac{0.7}{0.9} = 0.77$$
  
$$\Rightarrow \frac{n(polyAC8) \times n(copolymère formé)}{(n(polyAC8) + n(polyISO))} = \frac{0.77 \times 6.12.10^{-3}}{(0.77 + 1)} = 2.66.10^{-3} = n(AC8) \text{ dans}$$
  
le copolymère

donc n(ISO) dans le copolymère =  $6,12.10^{-3} - 2,66.10^{-3} = 3,46.10^{-3}$  mole

n(AC8) dans le mélange de comonomères à 1 min =  $n(AC8)_0 - n(AC8)$  dans le copolymère = 8. 10<sup>-3</sup>- 2,66. 10<sup>-3</sup> = 5,34. 10<sup>-3</sup> mole n(ISO) dans le mélange de comonomères à 1 min =  $n(ISO)_0 - n(ISO)$  dans le copolymère

=12. 
$$10^{-3} - 3,46. 10^{-3}$$
  
= 8,54.  $10^{-3}$ 

donc Rapport molaire des comonomères  $\frac{AC8}{ISO}$  à 1 min =  $\frac{5,34.10^{-3}}{8,54.10^{-3}} = 0.62$ 

## ANNEXE 3

## Donnés expérimentales générales

## Spectrométrie RMN liquide

Les spectres RMN des noyaux <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F ont été réalisés sur un spectromètre Bruker WP 300.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane pour la RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et par rapport à l'acide trifluoroacétique pour la RMN <sup>19</sup>F.

## Spectrométrie infrarouge

Les spectres en infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre Bruker IFS 48. L'accessoire ATR à angle variable (Graseby Specac) est équipé d'un cristal de Krs-5, l'angle d'incidence utilisé étant de 45°.

## Détermination des masses moléculaires

Les mesures de masse moléculaire ont été obtenues par chromatographie par perméation de gel (GPC), à l'aide d'un chromatographe Waters Millipore équipé d'un réfractomètre et de colonnes Shodex à microgarnissage organique styrène-divylbenzène. L'éluant était le THF. La calibration est établie à partir du polystyrène.

## Mesure des angles de contact

Le système de mesure utilisé est un système manuel (goniomètre Kruss) muni d'un éclairage à lumière froide et d'une microburette délivrant des micro-gouttes d'eau en surface des films de PAN. Les angles sont mesurés à l'aide d'un oculaire de chaque côté de la goutte à température ambiante. Toutes les valeurs rapportées dans le texte sont la moyenne d'au moins dix mesures prises à différents endroits de la surface des films.

## Mesures des viscosités

Elles ont été réalisées avec un viscosimètre de type Ubbelohde à la température de 20°C.

153

## Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Les informations XPS sont obtenues par comptage du nombre de photoélectrons émis. L'intensité du signal est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, directement reliée au nombre d'atomes émetteurs par unité de volume (cm<sup>3</sup>) d'échantillon (Nj). En intégrant l'intensité du signal sur une profondeur z, l'échantillon étant supposé amorphe et homogène, on obtient

$$dI_z = KTd\sigma / d\Omega N_i \exp(-z/(\lambda \sin \theta))$$

avec K: constante caractéristique de l'appareillage et du flux de photons

T: facteur de transmission de l'analyseur

 $\lambda$ : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique du photoélectron et du matériau analysé.

 $d\sigma/d\Omega$ : section efficace différentielle de photoionisation pour un électron de niveau de cœur photoémis avec une énergie cinétique donnée

 $\theta$ : angle de détection par rapport à la normale de l'échantillon

Cette relation intégrée sur une épaisseur infinie vis-à-vis du libre parcours moyen des électrons ( $\lambda$ ) et sur un grand angle solide donne:

 $I = \lambda KTNj \sigma$ 

où  $\sigma$  est la section efficace totale pour un électron de niveau de cœur photoémis avec une énergie cinétique donnée.

Le libre parcours moyen des photoélectrons dépend du matériau et de l'énergie cinétique du rayonnement X selon  $\lambda \approx (E_c)^n$ . Aussi, l'analyse des aires des photopics A et B est semiquantitatives ce qui permet de s'affranchir de  $\lambda$ , et de T qui dépendent de  $E_c$ :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A T_A \lambda_A}{N_B \sigma_B T_B \lambda_B} = \frac{N_A \sigma_A}{N_B \sigma_B} \cdot \left(\frac{E_{CA}}{E_{CB}}\right)^{1,77}, \text{ en mode FRR}$$

 $\sigma_A, \sigma_B, I_A, I_B, E_{CA}$  et  $E_{CB}$  étant connus, on peut donc en déduire le rapport atomique NA/NB.

#### Deux spectromètres ont été utilisés.

Pour la caractérisaton des films de PAN, vierges et ayant subi des plasma hélium,  $CF_4$ ,  $CF_4/H_2$  ou  $C_6F_{14}$ , 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 13KV et 10 mA. Les photopics Au 4f7/2 (84 eV), Ag 3d5/2 (368,2 eV), Cu 2p3/2 (932,7 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) ( $\Delta E/E = 30$ )

Pour la caractérisation des films de polyAC8 et des tissus de PAN imperméabilisés ou non, les analyses XPS ont été obtenues à partir d'un spectromètre VG ESCALAB 220 XL, financé par le F.E.D.E.R., le C.N.R.S., la région Nord-Pas De Calais et le Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie. Il est équipé d'une source RX utilisant la radiation MgK $\alpha$  et opérant à 13KV et 12 mA.

Dans tous les cas, l'angle de détection  $\theta$  est de 90°, sauf indication contraire.

## ANNEXE 4

Caractérisation par RMN<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>19</sup>F des polyAC8, polyMAC8, polyISO et copolymères AC8/ISO obtenus par polymérisation induite par plasma argon des monomères correspondants

$$(CX-CH_2-)_n$$
-  
|  
C-O-CH\_2-CH\_2-C\_8Z\_17  
||  
O

Les abréviations suivantes ont été utilisées: s (singulet), d (doublet), t (triplet), m(multiplet) et brs (singulet large)

PolyAC8 (X = H; Z = F)

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1,43-1,98 (m, 2H, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>), 2,42 (brs, 3H, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub> et (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), 4,31 (brs, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-)

<sup>13</sup>C RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  30,3 (m, CH<sub>2</sub>-R<sub>F</sub>), 34,2 (m, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>), 41,3 (m, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>), 56,4

(d, -O-CH<sub>2</sub>-), 107-123 (m, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), 173,8 (d, -C=O)

<sup>19</sup>F RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -6,2 (t, CF<sub>3</sub>), -38,5 (s, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), -46,2 - 48,2 (m, -CF<sub>2</sub>), -51 (s, CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>)

*PolyMAC8* (X = CH3, Z = H):

<sup>1</sup>H RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 1,05 (brs, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,83 (brs, 2H, (-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub>), 2,36 (brs, 2H, (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), 4,17 (brs, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-)

<sup>13</sup>C RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 18,8 (m, CH<sub>3</sub>), 30,2 (t, CH<sub>2</sub>-R<sub>F</sub>), 45,2 (s, (-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-)<sub>n</sub>), 54,3 (m, (-

CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>), 56,7 (s, -O-CH<sub>2</sub>-), 107-123 (m, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>), 176,2 (d, -C=O)

<sup>19</sup>**F RMN** ( $C_6D_6$ ): analogue au <sup>19</sup>**F RMN** du polyAC8

PolyISO(X = H; Z = H)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,85-1,65 (m, 21H, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub> et-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 2,30 (brs, 2H, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub>), 3,99 (brs, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-)

Copolymère AC8/ISO

<sup>1</sup>**H RMN** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0,85-1,92 [m, 2H, ((-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub> AC8), 21H, ((-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub> ISO) et -C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>], 2,50 [brs, 3H,((-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub> et -CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>- AC8)), 1H, (-CH<sub>2</sub>-CH-)<sub>n</sub> ISO], 4,01 (brs, 2H, -O-CH<sub>2</sub>- ISO), 4,31 (brs, 2H, -O-CH<sub>2</sub> AC8),

