THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Discipline : Structure et dynamique des systèmes réactifs

par

Ibtissame ER-RIFAI

Polymérisation et greffages induits par plasma froid basse pression de composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide 6

Directeur de thèse : René DELOBEL

Soutenue publiquement le 17 Juin 2005 devant la commission d'examen :

Rapporteurs

M. Gléria :	Chercheur au CNR Université de Padoue (Italie)
F. Poncin Epaillard :	Chargé de Recherche CNRS Université du Maine

Examinateurs

R. De Jaeger :	Professeur Emérite à l'Université de Lille I
R. Delobel :	Professeur à l'ENSCL
L. Gengembre :	Ingénieur de recherches à l'Université de Lille I
C. Jama :	Maître de conférences à l'ENSCL
J. M. Lopez -Cuesta :	Maître assistant à l'Ecole des mines d'Alès

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire des procédés d'élaboration de revêtement fonctionnel (PERF) en collaboration avec le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), sous la direction de Monsieur le professeur Roger De Jaeger à qui je tiens à exprimer mes sincères remerciements pour ses conseils, sa gentillesse, son enthousiasme, son aide toute au long de ce travail, et pour sa correction minutieuse de ce mémoire. Je ne saurais en quelques mots exprimer toute la reconnaissance que je lui porte.

Mes profond remerciements vont également à Monsieur Charafeddine JAMA Maître de conférence et co-directeur de thèse, pour sa gentillesse, ses conseils et ses encouragements qu'il m'a prodigués au cous de ces quatre années. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le professeur René Delobel, directeur du Laboratoire PERF et directeur de thèse de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Monsieur Ahmed Mazzah, Maître de conférence et membre du LASIR a également participé à ce travail. Je le remercie vivement pour ses explications toujours limpides et son suivi de l'évolution du travail.

Que Madame F. Poncin Eppaillard Chargé de recherche CNRS Université de Maine, Monsieur M. Gléria, Chercheur au CNR Université de Padoue (Italie) et Monsieur J.M. Lopez-Guesta Maître assistant à l'Ecole des mines d'Alès, soient assurés de toute ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens encore à remercier Monsieur L. Gengembre ingénieur de recherche au CNRS, pour sa disponibilité, ses nombreuses discussions scientifiques, sa gentillesse et pour sa participation à ce jury.

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

Je remercie du fond du cœur tous mes amis, pour m'avoir apporter leur soutien le long de ces trois années.

A MES PARENTS, MES FRERES ET MON MARI

PETIT GLOSSAIRE

Le lecteur trouvera dans ce glossaire la signification des principales abréviations utilisées dans ce rapport .

I. Matériaux

AC8 : 1,1,2,2 tetrahydroperfluorodecyle acrylate
AVP : Acide vinyle phosphonique
Darocur : 2-hydroxy-2-methyl propiophénone
EGMAP : Ethylène glycol méthacrylate phosphate
PA6 : Polyamide 6
POPZ : Polyorganophosphazène
PolyAVP : Poly(acide vinyle phosphonique)
PolyAC8 : Poly(1,1,2,2 tetrahydroperfluorodecyle acrylate)
PolyEGMAP : Poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate)

II. Techniques d'analyse

ATG : Analyse thermogravimétrique
ATR : Attenuated Total Reflexion, ou Réflexion interne multiple. Technique d'analyse infrarouge de surface
IR : Spectroscopie Infrarouge
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RPE : Résonance paramagnétique électronique
XPS : Spectroscopie photoélectronique induite par rayons X «X-ray Photoelectron
Spectroscopy»

III. Tests feu

LOI : Indice Limite d'Oxygène

RHR : Débit calorifique dégagé (kW/m^2) (Rate of Heat Release)

TI : Temps d'ignition (s)

THE : Quantité totale de chaleur (total heat evolved, kJ)

VSP : Quantité de fumées rapportée au volume par unité de temps (m³/s)

UL94 : Test d'inflammation verticale (Underwriters Laboratories)

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
-----------------------	---

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Comportement au feu des polymères	5
I.1. Processus de combustion	5
I.2. Techniques permettant d'améliorer le comportement retard au feu des polymères	6
I.2.1. Incorporation d'additifs retardateurs de flamme (FR)	. 6
I.2.2. Colleusion de la chaîne polymère	. 9 10
I 2 3 1 Composés phosphorés	10
I 2 3 2 Composés silicés	14
I 2 3 3 Conclusion	16
I 2 4 Modification superficielle des polymères	16
I.2.4.1. Modification de surface par voie chimique	. 17
I.2.4.2. Modification de surface par voie radiative	. 18
I.2.4.2.a. Greffage par irradiation simultanée	19
I.2.4.2.b. Greffage après pré-irradiation	20
I.2.4.3. Traitement plasma froid basse pression	24
II. Modification de surface par plasma froid basse pression	. 24
II.1. Généralités	24
II.1.1. Interactions Plasma / Surface	. 25
II.1.2. Rôle des espèces actives du plasma	26
II.1.3. Avantages de la technique plasma	. 27
II.2. Applications de la modification de surface par plasma	29
II.2.1. Polymérisation par plasma	. 29
II.2.2. Polymérisation induite par plasma	. 31
III. Conclusion	33
Bibliographie	. 34

PARTIE I

<u>GREFFAGE INDUIT PAR PLASMA DE COMPOSES</u> ORGANOPHOSPHORES A LA SURFACE DU POLYAMIDE 6

CHAPITRE II

PROCEDES DE GREFFAGE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

I. Procédé de greffage : appareillage plasma et conditions expérimentales	38
I.1. Matériaux utilisés	38
I.2. Appareillage plasma I.2.1. Mode opératoire	40 40
I.3. Synthèse des polymères et des copolymères. I.4. Procédure de greffage sur PA6.	41 42
II. Méthodes de caractérisation	43
II.1. Spectroscopie Infrarouge	43
II.2. Microscopie électronique à balayage	44
II. 3. Spectrométrie XPS	44
II.4. Résonance paramagnétique électronique	47
II.5. RMN	49
II.5.1. RMN solide ³¹ P	50
II.5.2. RMN liquide du ³¹ P	51
II.6. Analyse thermogravimétrique	51
II.7. Tests de comportement au feu du PA6 greffé	51
II./.1. Indice limite d'oxygene (LOI)	52
II.7.3. UL 94	55
Bibliographie	56

CHAPITRE III

<u>GREFFAGE DU POLYORGANOPHOSPHAZENE A LA SURFACE DU</u> <u>POLYAMIDE</u>

I. Rappels bibliographiques	57
I.1. Présentation	57
I.2. Synthèse des polyorganophosphazènes	57
I.3. Comportement au feu des cyclo et polyorganophosphazènes	60
 I.4. Utilisation des cyclo et polyphosphazènes comme agents retardateurs de flamme I.4.1. Utilisation en tant qu'additifs	.65 66 66 67 .68 70 71 72
II. Présentation du polyphosphazène utilisé. II.1. Caractérisation. II.1. Analyse XPS II.1.2. Analyse Infrarouge. II.1.3. Analyse thermique. II.1.3.1. ATG	73 73 75 77 79 79
II.1.3.2. DSC. III. Greffage du POPZ à la surface du PA6 . III.1. Réticulation du POPZ. III.2. Greffage du POPZ sur PA6. III.2. Influence de l'éneigeaux du film de POPZ dépasé	80 80 80 81 82
III.3 Influence de l'epaisseur du film de POPZ depose IV. Conclusion Bibliographie	83 84 85

CHAPITRE IV

<u>SYNTHESE ET GREFFAGE DU POLY(ETHYLENE GLYCOL</u> <u>METHACRYLATE PHOSPHATE) (polyEGMAP) ET DU</u> <u>COPOLYMERE POPZ/EGMAP A LA SURFACE DU PA6</u>

I. Polymérisation de l'EGMAP et caractérisation des polymères obtenus	87
I.1. Etude de la polymérisation de l'EGMAP par résonance paramagnétique	
électronique (RPE)	87
I.I.I. Influence des paramètres du plasma sur la concentration des radicaux	89
I.I.I.I. Influence du temps de traitement	89
I 1 1 3 Influence des paramètres du plasma sur le vieillissement des radicaux for	90 rmés
1.1.1.5. Influence des parametres du plusma sur le viennissement des fadieaux for	
I.2. Caractérisation de l'EGMAP et du polyEGMAP	93
I.2.1. Caractérisation par spectroscopie InfraRouge (ATR)	93
1.2.1.1. Caractérisation de l'EGMAP	93
I.2.1.2. Caractérisation du polyEGMAP	96
I.2.1.2.i. Passage des monomères au polymères	96
1.2.2. Caracterisation par spectroscopie XPS	97
I.3. Analyse thermogravimétrique	100
I.4. Conclusion	103
II. Greffage du polyEGMAP à la surface de PA6	104
II.1. Caractérisation du PA6 greffé polyEGMAP	105
II.1.1. Caractérisation par spectroscopie InfraRouge (ATR)	105
II.1.2. Analyse XPS	. 106
II.1.2.1. PA6 vierge.	.106
II.1.2.2. PA6 traité par un plasma d'Argon	.108
II.1.2.3. Caracterisation du PA6 greffe polyEGMAP	.111
II.1.3. MEB	114
II 2 Etude de la dégradation thermique du PA6 vierge et du PA6 greffé polyEGMAP	115
11.2. Dude de la degradation merinique du 1716 vierge et du 1716 grente polybolin il	.110
II.2.1. Effet du lavage par NaOH du PA6 greffé polyEGMAP	118
II.3. Conclusion	120
III. Synthèse et caractérisation des Copolymères POPZ / EGMAP	120
III.1. Caractérisation spectroscopique	121
III.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR(ATR)	121

III.1.2. Caractérisation par RMN solide ³¹ P III.1.3. Caractérisation par spectroscopie XPS	124 127
III.2. Analyses thermiques	129
III.3. Conclusion	131
IV. Greffage des copolymères (POPZ / EGMAP) sur PA6	131
IV.1. Caractérisation de la surface du PA6 greffé (POPZ/ EGMAP)IV.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR(ATR)IV.1.2. Analyse XPSIV.1.3. MEB	131 131 133 136
IV.2. Analyse thermique du PA6 en poudre enrobé (POPZ/ EGMAP)	137
V. Conclusion	138
Bibliographie	140

CHAPITRE V

SYNTHESES ET GREFFAGES DU POLY(ACIDE VINYL PHOSPHONIQUE) ET DU COPOLYMERE POPZ/AVP A LA SURFACE <u>DU PA6</u>

I. Polymérisation induite par plasma de l'acide vinylphosphoniqueAVP 1	142
I.1. Caractérisation des polymères obtenus	42
I.1.1. Suivi RMN 31P 14	43
I.1.1.1. Influence de la puissance et du temps14	43
I.1.1.2. Influence de la concentration14	47
I.1.1.3. Influence de la nature du solvant	47
I.1.2. Caractérisation Infrarouge de l'AVP et du PolyAVP 14	48
I.1.3. Stabilité thermique du polyAVP 1	51
I.2. Conclusion	54
II. Greffage induit par plasma du PolyAVP à la surface du PA61	55
II.1. Adsorption de l'AVP à la surface du PA6 1.	55
II.2. Adsorption du polyAVP à la surface du PA6 1	156

II.3. Greffage induit par plasma du PolyAVP	159
II.3.1. Caractérisation par IR(ATR)	159
II.3.2. Stabilité thermique du PA6 en poudre enrobé de polyAVP	160
II.3.3. Stabilité thermique du PA6-polyAVP traité par NaOH	162
II.4. Conclusion	164

III. Copolymérisation induite par plasma du mélange (POPZ-AVP)	164
III.1. Analyse IR(ATR)	164
III.2. Analyse RMN solide du ³¹ P	165
III.3. Stabilité thermique du copolymère POPZ-AVP	170
III.4. Conclusion	171
IV. Greffage du copolymère POPZ-AVP à la surface du PA6	172
IV.1. Analyse IR (ATR)	172
IV.2. Stabilité thermique	173
V. Evaluation des performances feu du PA6 greffé polyAVP	175
V.1. Mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI)	175
V.2. Classement UL94	176
VI. Conclusion	177
Bibliographie	179

PARTIE II

CHAPITRE VI

<u>PERFORMANCES RETARD AU FEU DU PA6 GREFFE POLY(1,1,2,2</u> <u>TETRAHYDROPERFLUORODECYLE ACRYLATE)</u>

I. Procédure de greffage et techniques de caractérisation	180
II. Introduction	181
III. Rappels bibliographiques	182
III.1. Polymérisation et copolymérisation des acrylates et méthacrylates à chaînes latéral- fluorées	es 182
III.1.1. Homopolymérisation.	182
III.1.2. Copolymérisation.	184
III.2. Stabilité thermique des acrylates fluorés	184
III.3. Application des polyacrylates fluorés à la lutte contre le feu	187
IV. Greffage induit par plasma du poly(1,1,2,2-tetrahyperfluorodécyle acrylate) (polyAC8) à la surface du polyamide 6	187
IV.1. Caractérisation du PA6 greffé polyAC8	188
IV.1.1. Caractérisation par IR (ATR)	188
IV.1.2. Caractérisation par MEB	189
IV.1.4. Analyse thermogravimétrique	190 193
V. Tenue au feu du PA6 greffé polyAC8	193
V.1. Calorimètre à cône du PA6 vierge et greffé polyAC8	193
V.1.1. Debit calorifique degage et la perte de masse	194 195
	175
V.2. Influence de la concentration	197
V.2.1. Débit calorifique dégagé et la perte de masse	197
V.2.2. Toxicité du PA6 vierge et traités	198
VI. Conclusion	199
Bibliographie	201

INTRODUCTION GENERALE

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 nouveau matériaux, mais aussi d'améliorer les propriétés de ceux déjà existants.

Si les polymères possèdent souvent de remarquables propriétés physiques et chimiques, il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne leurs propriétés de résistance au feu. Pour remédier à ce problème, plusieurs voies sont envisageables :

- La première et la plus utilisée concerne l'incorporation d'agents retardateurs de flamme de type additifs.

- La seconde consiste à intervenir au niveau de la macromolécule elle-même, en y greffant des fonctions destinées à améliorer sa stabilité thermique.

- La dernière enfin consiste à modifier la surface du polymère en y greffant des macromolécules possédant une bonne stabilité thermique.

Ce dernier type de modification fait l'objet de nombreuses publications qui concernent pour la plupart, la polymérisation et le greffage de monomères phosphorés de type acrylate ou méthacrylate à la surface de polymères. Cette modification de surface est généralement obtenue en utilisant les techniques classiques de polymérisation et de greffage en milieu solvant conventionnel en présence de catalyseurs tels que les peroxydes 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 l'utilisation du plasma froid basse pression pour le greffage de molécules ou macromolécules phosphorées et fluorées à la surface du polyamide 6, en vue d'améliorer sa stabilité thermique. L'utilisation d'un revêtement pour conférer un comportement de « résistance au feu » à un matériau est, dans le principe, la méthode la plus simple et la plus efficace. Elle permet en effet, de préserver ses caractéristiques intrinsèques. De plus, il est essentiel que les propriétés ignifuges se situent à sa surface, lieu de l'inflammation.

1

Introduction générale

Ce mémoire comporte six chapitres. Le premier est consacré à des rappels bibliographiques. Les cinq autres sont regroupés en deux parties. La première comprend quatre chapitres relatifs au greffage de polymères phosphorés à la surface du polyamide 6, la deuxième partie constituée du chapitre six, étant consacrée au greffage de polymères fluorés.

Dans le premier chapitre, sont tout d'abord décrits le processus de combustion et les différentes techniques d'amélioration du comportement au feu des polymères.

Le deuxième chapitre est consacré à une description de la procédure et des conditions expérimentales utilisées pour réaliser les réactions de greffage. Nous y décrivons également les différentes techniques d'analyses utilisées pour mettre en évidence les modifications de surface du polyamide 6.

Le troisième chapitre comporte quelques rappels généraux relatifs à la synthèse des polyorganophosphazènes, ainsi qu'une présentation des différentes voies permettant leur utilisation pour améliorer la résistance au feu d'un polymère. Quelques résultats expérimentaux concernant le greffage d'un polyorganophosphazène (POPZ) porteur d'une fonction allylique à la surface de polyamide 6 sont ensuite rapportés.

Le quatrième chapitre a pour objet d'étudier l'homopolymérisation induite par plasma argon du monomère « éthylène glycol méthacrylate phosphate » (EGMAP), ainsi que sa copolymérisation avec le POPZ. L'étude de la stabilité thermique des homo et copolymères obtenus est présentée. Le greffage par plasma argon du polyEGMAP et du réseau POPZ-polyEGMAP sur PA6 est également décrit. On y trouve ainsi une étude de la stabilité thermique de poudres de polyamide 6 ainsi traitées, réalisée dans des conditions thermo-oxydantes.

La remarquable résistance thermique de la liaison P-C dans le monomère « acide vinyle phosphonique (AVP) » nous a incité à étudier dans le cinquième chapitre sa cinétique de polymérisation, le greffage de polyAVP sur le polyamide 6, la synthèse de copolymères POPZ-AVP et leur greffage sur le polyamide 6. Les stabilités thermiques correspondantes sont présentées, et les performances retard au feu du polyamide greffé polyAVP comparées à celles du PA6 vierge, évaluées par mesures de l'indice limite d'oxygène et par le classement UL94.

2

Enfin, le dernier chapitre de ce mémoire, est consacré exclusivement aux acrylates fluorés. Il est scindé en deux parties.

Dans la première, un rappel bibliographique résume les différents travaux réalisés sur les acrylates fluorés (polymérisation, stabilité thermique et application pour l'amélioration des propriétés retard au feu des matériaux).

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la polymérisation et au greffage sur PA6 d'un acrylate fluoré, le 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8) induits par plasma argon, ainsi qu'à l'évaluation des performances de comportement au feu du polyamide 6 greffé polyAC8 par le test du calorimètre à cône. CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, emballage, électronique, câblerie électrique...) les matériaux polymères se substituent avantageusement, en terme de coût, de poids et de facilité de mise en œuvre à des matériaux plus traditionnels tels que l'acier, le bois ou le verre. S'ils ont contribué de façon indéniable aux avancées technologiques qui ont jalonné notre siècle, ils présentent cependant souvent comme tout produit organique un défaut majeur : une tenue au feu insuffisante. La possibilité de les rendre ininflammables, constitue donc un challenge dont la réussite peut avoir de grandes retombées pour le développement de nouvelles applications technologiques.

Les polyamides sont des polymères dont la formule chimique contient de façon régulière la fonction amide –(CONH)- dans la chaîne carbonée. Leurs propriétés thermiques et mécaniques leur confèrent la qualification de thermoplastiques techniques [1]. L'objectif de ce travail est d'améliorer la tenue au feu d'un polyamide aliphatique, le polyamide 6 (PA6) –[CO-NH-(CH₂)₅]_n- en greffant à sa surface par l'intermédiaire d'un traitement plasma froid basse pression, des polymères fluorés le poly(perfluoroalkylacrylate) (I) et phosphorés le poly(éthylèneglycol méthacrylate phosphate) (II), le poly(acide vinyle phosphonique) (III) et le poly(organophosphazène) (IV) (Schéma 1).





Avant d'aborder les modifications de surface engendrées par plasma froid à la surface du PA6, nous décrirons dans un premier temps le processus général de combustion des polymères, ainsi que les différentes techniques utilisées pour améliorer leur comportement au feu. Un rappel bibliographique sera ensuite fait concernant la technique plasma froid et son application à l'ignifugation des polymères.

I. Comportement au feu des polymères

I.1. Processus de combustion

Pour qu'un polymère brûle, il doit recevoir d'une source externe de chaleur (résistance chauffante, ou flamme) une quantité de chaleur suffisante pour élever sa température de façon à initier sa dégradation. Des réactions de dégradation thermique se produisent alors, entraînant (via des processus endothermiques) la formation de produits gazeux, dont la plupart sont combustibles ; et si la température est suffisante, ces produits de dégradation réagissent en phase gazeuse de manière exothermique avec l'oxygène de l'air. Une partie de la chaleur est alors rétrocédée à la phase condensée par des processus radiatifs et/ou convectifs, entraînant l'entretien du phénomène : c'est ce que représente le triangle du feu schématisé Figure 1.



Figure 1 : Triangle du feu [2]

Lors de la combustion on distingue donc deux phases :

- la Phase condensée : où ont lieu les phénomènes de dégradation thermique, de fusion, de réticulation, de carbonisation et de diffusion de l'oxygène. Son rôle est de fournir des gaz

combustibles après avoir reçu une quantité de chaleur suffisante en provenance de la phase gazeuse.

- la Phase gazeuse : où a lieu la formation de produits oxydés tels que les oxydes de carbone, les acides carboxyliques, ainsi que la formation de suies. Son rôle consiste à amener une fraction de chaleur résultant des réactions d'oxydation en phase gaz, vers la surface du matériau [3].

Améliorer la tenue au feu d'un matériau implique donc de pouvoir modifier ce cycle de combustion ce qui peut être obtenu :

- en provoquant l'intervention de réactions radicalaires de terminaison en phase gaz ou en phase condensée,

- en diluant le mélange comburant / combustible en phase gaz, par introduction par exemple d'un composé inerte qui aurait pour effet de réduire la propagation de la flamme.

- par l'ajout de monomères fonctionnalisés qui lors de l'exposition du polymère à la chaleur provoquent sa réticulation ce qui le rend alors thermiquement plus stable et permet ainsi de réduire l'émission d'espèces inflammables en phase gaz et donc le flux de chaleur dégagée lors de la combustion.

- enfin par le développement d'une barrière thermique protectrice limitant les transferts de chaleur et de masse.

Les différentes techniques d'ignifugation d'un matériau polymère permettant de satisfaire à l'un ou plusieurs de ces critères sont résumées ci-dessous.

I.2. Techniques permettant d'améliorer le comportement retard au feu des polymères

L'amélioration de la tenue au feu d'un polymère peut être obtenue

- par incorporation d'agents retardateurs de flamme (FR) en tant qu'additifs au cours de sa synthèse et de sa mise en œuvre,

- par modification de la chaîne macromoléculaire à l'aide d'agents retardateurs de flamme réactifs,

- ou enfin par la modification superficielle du polymère.

I.2.1. Incorporation d'additifs retardateurs de flamme (FR)

L'incorporation d'additifs (FR) lors de la mise en œuvre du polymère, est la technique la plus utilisée dans l'industrie puisqu'elle permet d'obtenir de grandes quantités de polymère à un coût limité. Il existe différents types d'additifs, les plus utilisés étant : les composés inorganiques, les composés halogénés et les composés phosphorés.

Les additifs inorganiques hydratés tel que le trihydroxyde d'aluminium $(Al(OH)_3)$ et le dihydroxyde de magnésium $(Mg(OH)_2)$, représentent la plus grande classe d'additifs(FR) [4-7]. En effet, leur dégradation thermique, s'accompagne d'une perte endothermique d'eau qui absorbe l'énergie de la flamme, et de la formation d'un résidu de type céramique qui limite les transferts de matière et de chaleur entre la flamme et le matériau.

Ces deux hydroxydes se décomposent selon (1) et (2) [8].

$$Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O \qquad \Delta H = 280 \text{ cal/g} \quad (1)$$

2 Al(OH)₃ \longrightarrow Al₂O₃ + 3 H₂O $\Delta H = 328 \text{ cal/g} \quad (2)$

 $Mg(OH)_2$ présente l'avantage par rapport à $Al(OH)_3$, de se décomposer à plus haute température (300-320°C) que $Al(OH)_3$ (200°C), ce qui permet son utilisation dans des matériaux plastiques comme le polypropylène (PP) et les polyamides [9-11].

Ces composés ne sont cependant efficaces que pour des taux de charge quelquefois supérieurs à 60% en masse selon la matrice polymère utilisée. L'utilisation de Mg(OH)₂ dans le polyamide 6 (PA6) permet d'améliorer la stabilité thermique du PA6. La masse résiduelle sous azote d'un système PA6 contenant 59% de Mg(OH)₂ est de 40% supérieure à celle obtenue à partir du PA6 (1%) [9]. L'incorporation de Mg(OH)₂ à un taux de charge de 60% en masse dans un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), conduit à une augmentation de la valeur de LOI de 17,5% à 42,6% [12] et son introduction à un taux de 25% dans une matrice de polypropylène contenant 52,5% d'additifs sous forme de fibres naturelles conduit à une augmentation du LOI de 26% à 35% [10].

Les additifs halogénés ont commencé à être utilisés dans les années 60. Ils constituent la seconde classe d'additifs (FR) [13]. Ils sont efficaces à moins de 30% en masse, et à leur mode d'action en phase gaz correspond un mécanisme de terminaison des réactions radicalaires. Ils peuvent être utilisés seuls ou en association avec le trioxyde d'antimoine ou encore avec des composés phosphorés [14]. Les composés bromés sont les plus performants [15]. Leur efficacité est liée à la libération de l'acide bromhydrique (HBr). Ces additifs présentent cependant l'inconvénient majeur d'émettre des gaz hautement toxiques tels que des homologues de la dioxine ou du benzofurane ainsi que des fumées opaques en cas d'incendie [16]. Les premiers travaux effectués sur ces additifs ont donc consisté à réduire cette toxicité en leur incorporant des agents suppresseurs de fumées (oxydes métalliques) [17]. Une réduction de ces fumées peut être obtenue en remplaçant la moitié du mélange composé bromé-Sb₂O₃ utilisé à un taux de 40% dans un copolymère propylène/éthylène, par 20% de Mg(OH)₂. Les composés inorganiques de l'étain en particulier l'hydroxystannate de zinc sont aussi des agents suppresseurs de fumées très efficaces [18].

La présence des produits toxiques générés lors de la combustion des polymères ignifugés à l'aide de dérivés halogénés a conduit les Nations Unies et la communauté Européenne à proposer de limiter leur emploi et à encourager la recherche d'agents de remplacement [19]. Pour répondre à cette demande, de nouveaux systèmes retard au feu ont donc fait leur apparition : il s'agit des systèmes intumescents qui consistent à utiliser des additifs développant superficiellement sous l'action de la chaleur, un bouclier carboné expansé protecteur, via un ensemble complexe de réactions chimiques. La protection produit alors une diminution des transferts de chaleur et de masse :

- le transfert de comburant vers le matériau est réduit, limitant les réactions thermo-oxydantes,

- le revêtement carboné dense agit comme une barrière physique limitant le dégagement de gaz combustibles vers la flamme [20-22],
- sa faible conductivité thermique lui permet d'agir comme un isolant thermique qui protège le polymère encore intact [23].

Pour que ce revêtement soit efficace, il doit être développé suffisamment tôt lors du processus de dégradation, c'est-à-dire à une température pour laquelle la vitesse de décomposition du polymère n'est pas trop importante.

Les formulations intumescentes contiennent trois ingrédients actifs :

- **une source d'acide** : comme les sels d'acides phosphoriques, phosphate d'ammonium et polyphosphate d'ammonium qui jouent le rôle de catalyseurs en libérant de l'acide à des températures de l'ordre de 150°C,

- un agent de carbonisation : polyols ou polymères [24],

- un agent de gonflement : la mélamine par exemple qui sous l'effet de la chaleur libère en grande quantité des produits non combustibles tels que l'ammoniac ce qui permet l'expansion du revêtement carboné.

A titre d'exemple, l'addition du polyphosphate d'ammonium (APP) qui joue à la fois le rôle d'agent de gonflement et de source d'acide, au polyamide 6 à des taux de 40% et 50%, permet d'augmenter la valeur de l'indice limite d'oxygène (LOI) de 23% à 41 et 50% respectivement par formation d'un revêtement intumescent qui augmente avec la quantité d'APP [25].

L'introduction d'APP avec un taux de charge de 28 % en masse dans le PA6 permet d'obtenir une valeur de LOI de 24 % soit une amélioration de 15% par rapport à celle du PA6. La valeur maximale du débit calorifique dégagé (le pic de RHR) et la quantité totale de la chaleur émise passent respectivement de 1150 kW/m² et 1000 kJ à 800 kW/m² et 750 kJ. L'inconvénient majeur de cette formulation est la faible compatibilité entre l'APP et le PA6. Par conséquent, un agent de compatibilisation tel que le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) est ajouté au système PA6 / APP avec un taux de charge de l'ordre de 10% en masse. Ce dernier améliore les propriétés de comportement au feu du système PA6 / APP : la valeur de LOI augmente de 24% à 29% et le pic de RHR diminue de 800 kW/m² à 500 kW/m² [26].

Les composés azotés tels que la mélamine et ses sels sont également utilisés comme agents retardateurs de flamme pour les polyamides aliphatiques. Ils donnent de bons résultats même en absence de la source d'acide et de l'agent de carbonisation, nécessaires pour la formulation intumescente [27]. C'est ainsi que l'incorporation de mélamine dans le PA6 à des taux de charge de 15 et 30% permet d'augmenter le LOI de 25% à 33 et 39% respectivement [28]. De même l'introduction de 10% et 30% de cyanurate de mélamine conduit à des indices limites d'oxygène de 37 et 40% respectivement [28]. En fait les dérivés de la mélamine se décomposent endothermiquement sous l'effet de la chaleur en mélamine et en acide cyanurique lequel catalyse la dégradation du polymère et favorise sa fusion. Le PA6 fondu devient alors un milieu favorable à la condensation de la mélamine, et les produits qui en résultent permettent de retenir une partie du polymère en phase condensée. Ce dernier contribue alors à la formation d'un résidu carboné stable, qui protége le polymère. La formation de gouttes combustibles est ainsi évitée.

I.2.2. Conclusion

L'incorporation d'agents retardateurs de flamme en tant qu'additifs lors de la mise en oeuvre des polymères est une technique économique et rapide qui permet d'améliorer le

comportement au feu des polymères. Cependant elle présente parfois de nombreux inconvénients tels qu'une faible compatibilité, leur rejet du polymère et une détérioration des propriétés mécaniques. C'est la raison pour laquelle de nouvelles techniques ont tendance à se développer comme par exemple la modification de la chaîne polymère par incorporation d'agents retardateurs de flamme de type réactifs.

I.2.3. Modification de la chaîne polymère

La modification chimique d'un polymère hydrocarboné, consiste à introduire dans sa structure des éléments retardateurs de flamme de type réactifs. Ces derniers peuvent être incorporés en tant que groupements pendants par copolymérisation radicalaire des monomères insaturés correspondants, ou au sein même de la chaîne polymère par polycondensation ou copolycondensation. Nous reportons ci-dessous quelques exemples concernant l'introduction de groupements contenant du phosphore et du silicium.

I.2.3.1. Composés phosphorés

Les matériaux organophosphorés de type réactifs tels que les phosphonates porteurs d'un groupement insaturé de type vinylique, acrylate, allylique ... constituent une source potentielle de composés utilisables en tant que comonomères pour des réactions de copolymérisation. Les copolymères phosphorés ainsi préparés possèdent généralement des indices LOI supérieurs à ceux des homopolymères non phosphorés et leur combustion s'accompagne de la formation de résidus indiquant un mode d'action en phase condensée. Deux mécanismes de formation de ces résidus sont proposés :

- Elle peut résulter de la libération d'acide phosphorique ou polyphosphorique qui en catalysant la dégradation du polymère, favorise la production de carbone,

- Ou de la création dans la couche carbonée d'espèces radicalaires à l'origine de réactions de réticulation.

Dans les deux cas cela se traduit par la formation d'une couche protectrice à la surface du matériau brûlé.

Quelques exemples conduisant à des copolymères comportant des groupements phosphonate ou acide phosphonique pendants sont énumérés ci-dessous.

- Les réactions de copolymérisations radicalaires du styrène (ST) d'une part et du méthacrylate de méthyle (MMA) d'autre part avec des comonomères tels que le pyrocatécholvinylphosphonate (PCVP), le diéthyl-p-vinyl-benzylphosphonate (DEpVBP) et le di (2-phenylethyl)-vinylphosphonate (PEVP) ont été étudiées [30] (schéma 2).



Schéma 2

Une amélioration des propriétés retard au feu des copolymères obtenus par rapport au polystyrène et au poly(méthacrylate de méthyle) a été mise en évidence. Le tableau (1) regroupe pour chaque cas les valeurs de LOI et les masses résiduelles obtenues à 600°C pour des copolymères de compositions différentes. On y observe des augmentations de l'indice LOI de 17,9 à 28,1% et de 17,3 à 27,4% pour le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle respectivement ainsi qu'une diminution de la masse résiduelle quand le pourcentage massique en phosphore augmente.

Polymère	Pourcentage massique	urcentage massique Masse résiduelle		LOI (%)
	de phosphore (%)	sous air (%)	sous azote (%)	
PST	0,0	0,0	0,0	17,9
ST-DEpVBP	2,5	22,5	16,3	24,0
ST-PEVP	5,3	8,0	3,4	24,2
ST-PCVP	5,4	5,0	1,5	28,1
PMMA	0,0	0,0	0,0	17,3
MMA-DEpVBP	2,8	21,8	22,4	23,6
MMA-PEVP	7,8	2,2	1,0	25,5
MMA-PCVP	7,9	3,5	2,8	27,4

Tableau 1 : Pourcentages massiques en phosphore, masse résiduelle sous air et sous azote à600°C (vitesse de chauffe 20°C/min) et valeurs de LOI pour quelques copolymères styrène etméthacrylate de méthyle/phosphonates [30]

- La copolymérisation par voie radicalaire des acrylates (I à III) (schéma 3) avec le méthacrylate de méthyle conduit à des copolymères qui se dégradent avec formation à 600°C de résidus d'autant plus importants que la teneur en monomère phosphoré est grande (elle est de l'ordre de 7,5 % et 33 % pour les mélanges MMA / III 90 / 10 et 70 / 30 respectivement [31].



Schéma 3

- Du méthacrylate de méthyle a également été copolymérisé avec 30% d'éthylèneglycol méthacrylate phosphate (EGMAP) [32]. L'indice LOI du copolymère ainsi obtenu est de 28% contre 17,5% pour le PMMA, et le test UL94 le classe V0. Lors de ce test, la formation d'une couche carbonisée à la surface de la barre du copolymère brûlé est observée dont les analyses spectroscopiques (FTIR, RMN, et Raman) indiquent la présence d'acide phosphorique, d'espèces contenant des fonctions acide phosphorique, carbonyle et anhydride, ainsi que du carbone sous forme de graphite microcristallin. Le mécanisme de dégradation proposé par les auteurs est illustré (Figure 2).



Figure 2 : Mécanisme de combustion du (a) PMMA et (b) du copolymère (MMA-EGMAP)
[32]

Les deux exemples décrits ci-dessous concernent l'introduction de l'élément phosphore au sein même du squelette d'un polymère.

- Les deux phosphonates diols (IV) et (V) (schéma 4) synthétisés par réaction de l'allyl diethyl phosphonate d'une part et le vinyl diméthyl phosphonate d'autre part avec le 3mercapto-1,2-propanediol ont été utilisés à la fois en tant qu'ignifugeants et pour provoquer une extension de chaîne lors de la synthèse d'un polyuréthane à partir d'un polybutadiène téléchélique hydroxylé comme polyol et d'un MDI modifié comme polyisocyanate [33]. Les analyses thermogravimétriques des polyuréthanes phosphorés montrent que si leur vitesse de dégradation entre 250 et 450°C augmente avec le pourcentage de phosphore, elle diminue par contre au-delà de 450°C et que la masse résiduelle à 600°C augmente avec la teneur en phosphore. La valeur de l'indice LOI passe de 17% pour le polyuréthane à 22,5% pour un polyuréthane contenant 3% en poids de phosphore.

HO -
$$CH_2$$
 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - $(CH_2)_n$ - $P(OR)_2$
OH
 $n = 1$ R = $-CH_2CH_3$ (IV)
 $n = 0$ R = $-CH_3$ (V)

Schéma 4

- Le second exemple concerne la réaction d'un cyclotriphosphazène contenant deux substituants p-hydroxyphénoxy avec un diisocyanate OCN(CH₂)₆NCO qui conduit au polymère cyclolinéaire (VI) (shéma 5). La masse résiduelle obtenue lors de la dégradation de ce dernier est de 50% à 600°C [34].



Schéma 5

I.2.3.2. Composés silicés

On pouvait supposer que si du silicium était introduit dans un polymère et que celui-ci était retenu dans la phase condensée lors de sa combustion, un résidu sous forme de verre se formerait ayant pour effet de réduire les transferts de chaleur et de matière entre le polymère et la flamme.

La dégradation thermique des polystyrènes partiellement silylés VII à XII obtenus par réaction de méthylchlorosilanes sur du polystyrène lithié selon les schémas réactionnels (6) et (7) a été étudiée et les indices LOI mesurés [35]. Il a été montré que les teneurs en silicium

dans les polymères ainsi modifiés de même que les résidus formés à 600°C étaient plus grands dans le cas où la synthèse se fait via le polystyrène bromé. Une augmentation de l'indice LOI avec la teneur en silicium a pu être mise en évidence (tableau 2).



Schémas réactionnels (6) et (7)

Polymère	% massique de silicium	% massique de chlore	% massique de brome	% Masse résiduelle	LOI (%)
PS	-	-	-	0	18,3
(VII)	1,2	-	-	1,0	20,6
(IX)	2,6	2,8	-	2,4	22,6
(X)	1,6	-	9,8	4,5	28,6
(XII)	5,5	6,5	9,8	12,8	32,8

Tableau 2 : Pourcentages massiques de silicium, de chlore et de brome, masses résiduelles sous air à 600°C (vitesse de chauffe 20°C/min) et valeurs de LOI pour le polystyrène et différents polystyrènes silylés [35]

I.2.3.3. Conclusion

La modification chimique des polymères par incorporation d'agents retardateurs de flamme réactifs visant à introduire des fonctions spécifiques dans ou sur la chaîne polymère, est un concept séduisant pour l'amélioration du comportement au feu. Elle conduit cependant parfois à des changements indésirables des propriétés physiques et chimiques même si dans la plupart des cas le degré de modification nécessaire pour obtenir l'effet recherché reste faible par comparaison à l'utilisation d'additifs. Il s'agit de plus d'une technique onéreuse et de ce fait peu employée. C'est la raison pour laquelle une autre voie a été explorée par différents auteurs qui consiste en la modification superficielle des polymères.

I.2.4. Modification superficielle des polymères

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

- les traitements d'oxydation à l'aide de solvants, d'acides ou de bases ou par exposition à une flamme.

- Le greffage de groupements fonctionnels (souvent polymérisables) choisis en vue d'une application spécifique qui peut être obtenu par voie chimique ou par voie radiative par l'intermédiaire de rayonnements UV et visibles, de rayonnements ionisants (rayons γ ou bombardement électronique) ou de traitements plasma (corona et basse pression).

Les traitements d'oxydation par voie humide n'étant pas concernés par ce travail, nous ne donnerons ici que quelques exemples se rapportant au greffage superficiel par voie chimique ou radiative, et nous développerons ensuite plus en détails l'aspect relatif à l'utilisation de la technique plasma froid basse pression.

I.2.4.1. Modification de surface par voie chimique

Le premier exemple concerne le greffage d'entités SiMe₃, SiMe₂Cl et SiMeCl₂ en surface de films de poly (alcool vinylique) selon le schéma réactionnel 8 [35].



Schéma réactionnel 8

Il est obtenu par simple imprégnation des films d'une solution dans l'éther du chlorosilane correspondant suivie d'un séchage à l'air et de lavages à l'éther puis à l'eau, puis d'un séchage final sous vide. Cette modification se traduit par une augmentation significative des indices LOI qui passent de 22,7% pour le poly (alcool vinylique) à 24,8, 51,6 et 58,4% pour les films greffés SiMe₃, SiMe₂Cl et SiMeCl₂ respectivement et de la quantité de résidu formé à 600°C lors de la décomposition thermique sous air. Du chlore résiduel étant toujours présent (2,3 et 3,2% en poids pour SiMe₂Cl et SiMeCl₂ respectivement) cette augmentation conforte l'hypothèse d'un effet de synergie existant entre le silicium et les halogènes.

Le second exemple est relatif au greffage et à la polymérisation de l'acide méthacrylique à la surface du terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) réalisés en

milieu hétérogène dans le chloroforme en présence de benzoyl peroxyde [36]. Les analyses thermogravimétriques des résines ABS modifiées ainsi que celles correspondant aux mêmes résines obtenues après traitement par une solution de soude ont été étudiées. Il a été montré dans les deux cas que la quantité de résidu formé à 800°C atteignait un maximum pour un taux de greffage de 50%, 7% pour l'acide méthacrylique et 24% après neutralisation. Une analyse des gaz dégagés lors de ces décompositions a conduit les auteurs à conclure à l'absence d'interactions chimiques entre le dépôt superficiel et le substrat pendant la pyrolyse, le résidu carboné formé ne jouant que le rôle de barrière protectrice pour l'ABS. Les mesures faites au cône calorimètre dans le cas de l'ABS greffé (taux de greffage 20%) puis neutralisé, ont mis en évidence une diminution de 71% du pic RHR par rapport à l'ABS non greffé.

I.2.4.2. Modification de surface par voie radiative

Le greffage et la polymérisation par voie radiative d'un monomère à la surface d'un matériau polymère est une méthode fréquemment employée pour modifier ses propriétés physiques et chimiques superficielles. Les sources énergétiques les plus couramment utilisées sont les électrons de haute énergie, les radiations γ , les rayons X, et le rayonnement UV. Des traitements plasma froid basse pression bien que moins fréquents ont également été utilisés. Electrons de haute énergie, radiations γ et rayons X sont des radiations ionisantes non sélectives qui produisent sur leur trajet un grand nombre de molécules ionisées et excitées et dont l'énergie est généralement beaucoup plus grande que celle des radiations utilisées en photochimie. L'avantage du greffage photochimique sur le greffage initié par des radiations ionisantes réside dans le fait que la modification engendrée dans le premier cas ne concerne que la surface du substrat alors que dans le second la profondeur d'attaque peut être de plusieurs millimètres.

Le greffage est généralement obtenu par irradiation du polymère en présence d'un solvant contenant le monomère. Cette méthode en une seule étape présente un grand intérêt, le greffage pouvant se faire à la surface et en masse selon le degré d'interaction entre le solvant et le substrat. Par contre elle ne permet pas d'éviter l'homopolymérisation initiée par les radicaux libres formés lors de l'irradiation du monomère. Pour la minimiser une méthode en deux étapes peut être utilisée qui consiste dans une pré-irradiation à l'air pour produire des

groupements peroxyde, le greffage étant ensuite initié thermiquement par une mise en contact du polymère irradié avec le monomère. (Figure 3)

Les quelques exemples décrits ci-après illustrent ces deux méthodes.

Greffage par irradiation simultanée



Figure 3 : Greffage par voie radiative.

I.2.4.2.a. Greffage par irradiation simultanée

Les exemples donnés sont relatifs à l'utilisation des rayonnements γ et UV. Même s'ils ne concernent pas tous le domaine de l'ignifugation, ils sont néanmoins intéressants à citer, la technique utilisée pouvant être transposée à ce type d'application.

Le premier exemple concerne le greffage de poly (acide acrylique) en surface d'un poly (éthylène-propylène) perfluoré (FEP) en vue de synthétiser des membranes utilisables en tant qu'électrolytes solides. Ce greffage a été obtenu en soumettant une ampoule contenant un film FEP en présence d'une solution d'acide acrylique dans le mixte eau-éthanol, de sel de Mohr (pour minimiser l'homopolymérisation) et de triallyl cyanurate TAC (comme agent réticulant) au rayonnement γ provenant d'une source de Co⁶⁰ à la dose de 3,5 kGy/hr. Des taux de greffage de 6 à 32% ont ainsi été obtenus, taux qui augmentent avec le temps d'exposition [37].



Le second concerne encore le greffage initié par rayonnement γ d'acrylamide en solution dans l'eau ou le mélange eau-méthanol, en surface de films de PVC et d'échantillons de mélanges polyéthylène-EPDM (éthlène-propylène-norbornène). Des taux de greffage de l'ordre de 30 à 60% ont pu être obtenus. Ces derniers sont largement augmentés (de l'ordre de 250%) dans le cas où le substrat polyéthylène-EPDM est soumis à un pré-gonflement dans le cyclohexane [38,39].

Le troisième, enfin concerne le greffage du poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (polyNVP) initié par rayonnement UV en surface de membranes de microfiltration en polypropylène (PP). Dans ce cas, la membrane après avoir été imprégnée d'une solution de benzophénone dans l'acétone et séchée, est introduite dans une solution aqueuse de N-vinyl-2-pyrrolidone qui est soumise au rayonnement UV (254 nm) (figure 4). Les taux de greffage sont beaucoup plus faibles que précédemment puisqu'ils ne dépassent pas 2%. Les sites actifs générés par les UV ne concernent cette fois que la surface de la membrane [40].



Figure 4 : Greffage par UV du PolyNVP sur la surface du PP.

I.2.4.2.b. Greffage après pré-irradiation

Le greffage et la polymérisation de l'acide méthacrylique en surface de films fabriqués à partir de la résine acrylonitrile-butadiène-styrène ont été obtenus en utilisant la technique de pré-irradiation. Après avoir été introduits dans une solution d'anthracène dans le méthanol, les films ont été soumis au rayonnement UV (λ de 350 à 400 nm) pendant des durées allant jusque 20 heures afin de former des fonctions hydroperoxyde, puis introduits dans une

solution aqueuse d'acide méthacrylique à 85°C pendant deux heures. Les taux de greffage sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus lors du greffage par voie chimique (maximum 140%) et les stabilités thermiques des films modifiés (neutralisés ou pas par la soude) identiques à celles des résines correspondantes [36].

On peut aussi signaler l'exemple du greffage et de la polymérisation de l'acrylamide en surface de films de polyéthylène [41] et du copolymère éthylène vinyl acétate (EVA) [42] obtenus par immersion dans une solution aqueuse d'acrylamide des films ayant été soumis à un traitement plasma d'argon, d'azote, d'hydrogène ou d'air sec puis exposés à l'air. Dans le cas de l'EVA une augmentation de la valeur LOI de 19 à 24% a été observée. Par ailleurs le groupement amide favorise la carbonisation du substrat et donc une augmentation de la masse résiduelle lors de sa décomposition thermique. Il a également été montré que le rapport densité de fumées produites lors de sa combustion sur masse du polymère traité diminuait de 20,2 à 12,3.

Il est aussi intéressant de comparer le résultat obtenu lors du greffage du poly (Nvinyl-2-pyrrolidone) en surface du polypropylène par irradiation UV simultanée, avec celui obtenu dans le cas où la membrane de polypropylène est prétraitée par un rayonnement γ , puis introduite dans une solution aqueuse de N-vinyl-2-pyrrolidone maintenue à 75°C pendant 10 h [40].

Les taux de greffage sont maintenant nettement plus élevés, le maximum obtenu étant de 64,7%

contre 2% précédemment. On note une augmentation de ce taux quand la dose reçue passe de 5 à 15 kGy puis une diminution au-delà. Cette diminution s'explique par une recombinaison des radicaux lors de la pré-irradiation se traduisant par une diminution du nombre de sites actifs utilisés pour le greffage et la polymérisation.

D'autres exemples concernent des résultats obtenus en associant les deux techniques précédentes.

On peut citer l'exemple du polyéthylène (PE) basse densité qui après avoir été prétraité plasma argon puis exposé à l'atmosphère, a été introduit dans une solution d'anhydride maléique qui a été soumise au rayonnement UV [43] en vue d'initier la polymérisation et le greffage du poly (anhydride maléique) selon le mécanisme représenté schéma 9. Des taux de greffage de l'ordre de 1,2% ont ainsi été obtenus. Si les résultats d'analyse thermogravimétrique des copolymères montrent une amélioration de la stabilité thermique du polyéthylène (la température de début de décomposition augmente avec le

21

temps d'exposition aux UV de 369°C à 454°C), il n'en est pas de même pour les indices LOI qui eux restent identiques à celui du polyéthylène non greffé (17,5%).

L'ajout au polyéthylène ainsi modifié d'un agent retardateur de flamme phosphoré azoté (FR44-94S) à un taux de 32% en masse permet d'améliorer ses performances au feu. La valeur de LOI passe en effet de 17,5% (PE) à 34,5 %, valeur qui est supérieure à celle obtenue pour le mélange PE-FR44-94S. Cette augmentation met en évidence l'effet du poly (anhydride maléique) qui de par la présence des groupements carbonyle permet d'augmenter l'affinité entre le PE et l'additif qui lui possède des groupements NH₂.



Schéma 9

La même technique a été utilisée avec succès pour le greffage et la polymérisation - d'acrylamide, d'acide acrylique, du sel de sodium de l'acide 4-styrène sulfonique et du N,Ndiméthylaminoéthyl méthacrylate à la surface de polyéthylène, de poly(éthylène térephtalate) et de polystyrène pré-irradiés ou non par un plasma argon [44].

et d'acide acrylique, du sel de sodium de l'acide styrène sulfonique et du N,Ndiméthylacrylamide en surface de films de polytétrafluoroéthlène pré-traités plasma argon [45].
L'irradiation d'un polymère par des radiations ionisantes peut en plus des réactions de greffage et de polymérisation survenant lorsqu'il est en présence d'un monomère, provoquer une réticulation ou même une dégradation de ce polymère. Cette possible réticulation a été utilisée pour tenter d'améliorer la tenue au feu de certains polymères.

On peut citer :

- L'exemple de l'irradiation γ du polyamide 6 contenant 20% d'oxynitrure de phosphore (PON)_m ou de phospham ((PN₂H)_n [46].



Dans les deux cas, la masse résiduelle obtenue à 600°C lors de sa décomposition thermique sous argon de même que la valeur du LOI augmentent avec la quantité d'énergie absorbée. Pour une dose absorbée de 4 MGy, la valeur de LOI augmente de 28 à 33% et la masse résiduelle de 18 à 37% pour le système PA6-(PON)_x. Dans le cas du système PA6-(PN₂H)_y la valeur LOI passe de 29 à 32%, et la masse résiduelle de 18 à 35%. Par contre alors que la masse résiduelle obtenue en ATG sous air de PA6-(PON)_x augmente avec la quantité d'énergie absorbée, elle en est indépendante dans le cas de PA6-(PN₂H)_y. L'augmentation du taux de résidu et la diminution de la flammabilité s'expliquent par une réticulation du polyamide lors de l'irradiation.

- Celui de l'irradiation γ d'un PA 6,6 contenant 12,5% massique de phosphore rouge à la dose de 2,91 MGy qui permet d'augmenter légèrement sa valeur de LOI (de 26,4 à 28,8 %), et de supprimer la chute de gouttes enflammées [47]. La dose nécessaire pour améliorer de façon significative son comportement au feu est élevée (> 3 MGy) et altère ses propriétés physiques. Un agent de réticulation, le triallyl cyanurate (TAC), a donc été incorporé dans le système à un taux de 5% massique. Pour une dose de 0,480 MGy (six fois plus faible que la précédente), la masse résiduelle sous air croît alors de 21 à 34 % et les gouttes enflammées sont supprimées. La valeur de LOI quant à elle ne change pas.

Et enfin celui de l'incorporation de phosphore de type réactif à un taux de 3% massique dans un polymère de type uréthane acrylate suivi d'un traitement par un faisceau d'électrons, qui permet de diminuer l'inflammabilité et d'augmenter la quantité de résidu [48]. La valeur de LOI croît de 18 à 23,5% et la masse résiduelle sous air à 600°C passe de 1 à 12 %.

I.2.4.3. Traitement plasma froid basse pression

Le traitement plasma froid basse pression est une technique maintenant très utilisée commercialement qui permet d'obtenir une modification chimique de quelques monocouches superficielles d'un matériau. Les principales applications de cette technique sont : le nettoyage de surfaces, le greffage de fonctions chimiques et le dépôt d'un matériau en couche mince.

Cette technique qui permet de conserver les propriétés intrinsèques du matériau traité nous est apparue intéressante, et nous l'avons donc choisie pour modifier la surface du polyamide 6. Elle est expliquée en détail dans la partie suivante.

II. Modification de surface par plasma froid basse pression

II.1. Généralités

Le plasma froid est produit dans une enceinte confinée placée sous un vide plus ou moins poussé, au sein de laquelle un gaz plasmagène est introduit puis soumis à une décharge électrique contrôlée. Cette décharge peut s'obtenir entre deux électrodes (décharge sous champ électrique, luminescente à basse pression ou couronne à pression atmosphérique) ; ou sous champ électromagnétique haute fréquence (13,56 ou 27,12 MHz) ou micro-ondes (433 et 915MHz ou 2,45 GHz). Le gaz plasmagène qui peut être un mélange est choisi en fonction de sa capacité à s'ioniser facilement et de l'application souhaitée. De la collision entre les électrons créés lors de la décharge et accélérés par le champ électrique avec les atomes ou molécules de gaz résulte la formation d'un milieu globalement neutre contenant des espèces chargées et neutres, électrons, ions positifs, radicaux, atomes et molécules. De plus la relaxation des molécules ou atomes de leur état excité à leur état fondamental, provoque

l'émission de photons dans un large domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain.

Si nous considérons le modèle élémentaire qui ne prend en compte que l'ionisation première d'une espèce A suivant : A \rightarrow A⁺ + e⁻ et si n_i, n_e et n_n représentent les concentrations respectives en ions, électrons et particules neutres, nous pouvons donc écrire :

 $n_i = n_e = n \ qui \ définit \ l'électroneutralité \ du plasma$

et $\alpha = n/n + n_n$ où α est le degré d'ionisation,

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

Les plasmas froids basse pression sont caractérisés par un écart d'énergie important existant entre les différentes espèces présentes (ions, électrons,...) d'où leur désignation sous le nom de plasma hors équilibre. Dans un plasma froid basse pression obtenu par décharge radiofréquence, les électrons sont à une température très élevée, alors que les ions et les particules neutres restent à une température proche de l'ambiante. Ils sont donc adaptés au traitement de matériaux thermosensibles tels que les polymères.

II.1.1. Interactions Plasma / Surface

Il existe deux types de plasma froid basse pression :

- Le Plasma de décharge: Dans ce cas le substrat est placé dans le plasma, c'est-àdire au cœur même de la décharge. Il est donc soumis au bombardement des ions, des électrons, des radicaux libres et des radiations UV de la phase plasma (Figure 5). Ce bombardement provoque le départ du substrat vers le plasma de produits volatils qui vont donc changer la composition chimique de la phase plasma.

- Le Plasma post-décharge : Cette fois les espèces réactives, à longue durée de vie, sont créées dans la décharge et sont transportées par le flux dans la post-décharge où se trouve le substrat. La séparation dans ce procédé des zones de décharge et de dépôt permet un meilleur contrôle des propriétés de dépôt [49-50]. La zone de post-décharge n'est à priori pas exempte d'électrons et de photons UV, mais reste riche en atomes, radicaux libres et molécules dans différents états d'excitation à longue durée de vie. Ce type de traitement ne peut exister que pour certains gaz, par exemple hydrogène, azote, oxygène ou mélange azote/ oxygène.



Figure 5 : Représentation schématique de l'interaction plasma-polymère

II.1.2. Rôle des espèces actives du plasma

- Les électrons sont les principaux fournisseurs d'énergie nécessaire à la création d'espèces actives par dissociation, ionisation et excitation des molécules du gaz plasmagène. Par contre, leur rôle n'est que secondaire dans les interactions plasma - surface. En effet, les transferts directs d'énergie électrons - surface sont relativement faibles étant donné que seuls les électrons les plus énergétiques peuvent atteindre la surface du polymère polarisée à un potentiel négatif par rapport au plasma. Ainsi le transfert d'énergie plasma - polymère provient principalement des photons [51-52], du flux de particules neutres (radicaux, espèces métastables) [53] et du flux d'ions [54].

- Les radiations émises dans le visible et l'infrarouge n'apportent aucune modification chimique de la surface, si ce n'est un échauffement de celle-ci dans le cas de l'infrarouge.

- Les radiations UV-VUV par contre sont fortement absorbées par les polymères et produisent des radicaux qui constituent des sites actifs pouvant réagir avec les constituants du gaz plasmagène. Les plasmas hors - équilibre émettent des radiations UV-VUV à une longueur d'onde λ <200nm, et les polyoléfines sont caractérisées par une forte bande d'absorption située au dessous de 160 nm. Les photons absorbés vont donc rompre les liaisons de surface en formant des radicaux alkyles qui sont à l'origine d'une grande variété de réactions chimiques allant de la réticulation à la fonctionnalisation.

- Au flux des **espèces neutres** qui bombardent la surface correspond un transfert d'énergie sous forme d'énergie cinétique et vibrationnelle, d'énergie de dissociation (radicaux), et de désexcitation (espèces métastables). Energies cinétique et vibrationnelle ne font que produire de la chaleur. L'énergie liée au flux de radicaux est dissipée à la surface au travers de réactions d'abstraction, d'addition et d'oxydation associées à un échauffement dû à la recombinaison des radicaux à la surface du polymère.

 L'énergie relative au transfert de l'état métastable vers la surface qui est en général plus grande que celle correspondant à l'énergie de dissociation du polymère est également à l'origine de la formation de radicaux.

- Les ions qui frappent la surface transportent de l'énergie sous forme cinétique, vibrationnelle et électronique. La dissipation de l'énergie cinétique se traduit par des effets physiques tels que l'ablation. L'énergie d'ionisation est dissipée à la surface par neutralisation ce qui se traduit par une production de chaleur dans le cas d'un métal, et par la production de radicaux dans celui d'un polymère.

Si la réactivité de la surface d'un polymère à la température ambiante est très faible vis-à-vis d'atomes ou de molécules dans leur état fondamental, il n'en est plus de même lorsque ces espèces agissent en synergie avec une élévation de température, un bombardement par des ions énergétiques, une exposition aux photons VUV ou une combinaison de tous ces paramètres. Il s'en suit toute une série d'effets possibles allant du décapage de la surface à sa réticulation en passant par l'incorporation de groupements chimiques issus du plasma, la rupture de liaisons ou la réaction des radicaux de surface.

II.1.3. Avantages de la technique plasma

La technique plasma présente les avantages suivants :

- Les modifications engendrées ne concernent que les couches superficielles du matériau traité, sans altérer ses propriétés intrinsèques.

- Les espèces excités dans le gaz plasmagène peuvent modifier les surfaces quelque soient leur structure et leur réactivité chimique.

- Selon le gaz utilisé il est possible de choisir le type de modification chimique souhaité.

- Il est possible de nettoyer une surface contaminée par un simple traitement plasma oxygène sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux solvants,

 En jouant sur les paramètres gaz, pression ou quantité d'énergie il est possible de réaliser plusieurs opérations successives sans remise à l'air de l'enceinte réactionnelle intermédiaire.
 Exemple : nettoyage d'une surface suivie de son revêtement.

- Enfin, une surface, même de géométrie complexe, peut être traitée dans son ensemble, le plasma occupant la totalité d'un volume prédéterminé.

Un plasma réactif peut être utilisé pour introduire des groupements fonctionnels polaires ou non à la surface d'un polymère de façon à augmenter ou diminuer sa tension superficielle. Un plasma oxygène par exemple permettra de favoriser l'adhésion métal – polymère, et un plasma d'un gaz fluorocarboné tel que CF_4 de rendre la surface hydrophobe.

Par ailleurs, le traitement plasma d'un gaz rare (He ou Ar) permet de créer des radicaux libres sans addition de nouvelles fonctionnalités en provenance du gaz plasmagène. Dans ce cas les radicaux créés par la rupture des liaisons C-C ou C-H induite par le bombardement de la surface par les ions et par les photons VUV ne peuvent réagir qu'avec d'autres radicaux de surface ou avec d'autres chaînes par réactions de transfert de chaînes ce qui conduit au phénomène de réticulation (CASING) et ainsi à l'obtention d'une surface plus stable. Ces radicaux peuvent aussi être utilisés pour des réactions post-plasma, en particulier dans le cas où la surface est exposée après traitement à l'oxygène atmosphérique ou à la vapeur d'eau.

Les exemples relatifs à l'oxydation, la nitruration, la fluoration, la silylationd'une surface ou à l'utilisation du plasma pour augmenter l'adhésion dans les matériaux composites, dans les systèmes métal – polymère ou polymère – polymère sont extrêmement nombreux. L'ouvrage édité par Strobel, Lyons et Mittal en donne une bonne représentation [55].

28

II.2. Applications de la modification de surface par plasma

Un exemple de modification de surface provoquée par un plasma réactif est donné par l'action d'un plasma RF d'air ou d'oxygène sur la surface d'un polyéthylène préalablement traitée par du vinyltriéthoxysilane et un organoboroxo-siloxane [56]. L'analyse XPS du film ainsi traité met en évidence la présence de silicium de type [SiO₄] indiquant la formation d'une couche superficielle vitreuse. Cela se traduit par une diminution d'un facteur 10 de la perméabilité à l'oxygène du PE ce qui laisse présager de bonnes propriétés d'isolation thermique.

Des exemples de réactions post-plasma ont déjà été décrits précédemment (paragraphe I.2.3.2) [41,43]. On peut y ajouter celui de la formation du copolymère éthylène-vinyl acétate (EVA) (45% de vinyl acétate) / acide acrylique obtenu par réaction d'une solution aqueuse d'acide acrylique avec des films d'EVA préalablement soumis à un traitement plasma argon. Des taux de greffage de l'ordre de 70% ont été obtenus. L'indice LOI mesuré pour un film auquel correspond un taux de greffage de 33,2%, neutralisé par la potasse est de 24% contre 19% pour l'EVA 45 non traité [57].

II.2.1. Polymérisation par plasma

Cette technique concerne l'utilisation de monomères volatils dans les conditions opératoires, possédant ou non une fonction polymérisable. Ils constituent en totalité ou en partie le plasma. Leur introduction dans le plasma au sein duquel les électrons et les autres espèces réactives possèdent suffisamment d'énergie pour casser n'importe quelle liaison, provoque leur dissociation et les différents fragments se réarrangent en un « plasma-polymère », qui se dépose non seulement sur le substrat introduit dans l'enceinte mais aussi sur les parois du réacteur. Ici, la polymérisation se produit dans la phase gazeuse et à l'interface plasma - substrat. La nature chimique et physique des dépôts (huiles, poudre ou films) est liée à la vitesse de la réaction de polymérisation, à la nature du monomère et du gaz plasmagène ainsi qu'aux conditions expérimentales, pression au sein de la chambre et puissance de décharge utilisées [58-60].

Cette méthode est utilisée pour modifier la surface de polymères ou d'autres matériaux en y déposant un mince film de polymère. L'épaisseur des films déposés peut aller de quelques centaines d'angströms au micron. Ils sont fortement réticulés et ils peuvent être déposés sur pratiquement tous les substrats, verre, métaux, semi-conducteurs, céramiques...

La polymérisation est toujours associée à un phénomène de dégradation. Une fois déposés ces polymères sont en effet constamment soumis au plasma ce qui permet à la polymérisation de se poursuivre mais ce qui contribue aussi à leur dégradation.

Si les exemples d'application de la polymérisation par plasma pour des domaines tels que ceux de l'adhésion, des propriétés barrière, du contrôle de la perméabilité, de la compatibilité sanguine...sont nombreux, très peu concernent celui de l'ignifugation. Cependant, la résistance à la flamme d'un matériau dépendant fortement de ses propriétés de surface, le greffage à sa surface de groupements ou polymères retardateurs de flamme devrait permettre d'accroître cette résistance. Nous décrivons ci-dessous quelques rares exemples relatifs à l'ignifugation des polymères à l'aide de composés à base de fluor et de silicium.

La flammabilité et la stabilité thermique de films de polypropylène et de polyéthylène téréphtalate ayant été soumis à des plasmas RF de mélanges CH_4/CF_4 ont été étudiées [61,62]. Il a été montré dans le cas du polypropylène que pour des teneurs en CF_4 inférieures à 60% sa flammabilité était réduite par rapport à celle du PP non traité contrairement au cas du PET qui lui devient systématiquement plus combustible. Un pré-traitement du polypropylène par un plasma CH_4 avant le traitement CH_4/CF_4 permet par contre d'obtenir un ralentissement de sa vitesse de combustion de 12,6 cm/min (PP vierge) à 10,8 cm/min (PP traité) ainsi qu'une une augmentation de sa température de début de dégradation qui passe de 380 à 395°C. Cette différence de comportement a été attribuée à une réticulation superficielle du PP lors du prétraitement avec CH_4 .

Se basant sur les propriétés retardatrices de flamme des composés à base de silicium, des auteurs ont étudié les effets procurés par le dépôt sur du polyamide 6-6 de films obtenus par traitement plasma d'hexaméthyldisiloxane HMDS [63]. Après avoir été prétraitées dans un premier temps par un plasma oxygène, des plaques de PA6-6 ont été traitées par des plasmas d'HMDS puis de mélanges HMDS / O₂. Des dépôts allant de 3,4 à 7,8 µm ont été obtenus. Le comportement des plaques ainsi recouvertes soumises au cône calorimètre est différent de celui des plaques non traitées. La formation du solide noir superficiel observé avant l'inflammation dans le cas du PA 6-6 vierge et attribuable à sa thermo-oxydation, est absente dans celui du PA 6-6 modifié ce qui montre que le film déposé agit en tant que

barrière à l'oxygène. Une diminution des maximums des pics RHR est mise en évidence, elle est de 30 % dans le cas d'un dépôt de 7,8 μ m. Par contre aucun changement n'est observé en ce qui concerne la chaleur totale dégagée, les pertes totales de masse, et les quantités de CO, CO₂ et fumées produites. Cela montre qu'aucun changement n'intervient dans les processus chimiques mis en jeu que ce soit en phase condensée ou en phase gaz et confirme que le dépôt ne fait que modifier physiquement le transfert de chaleur de la zone de pyrolyse à la flamme.

L'exemple qui suit concerne l'élaboration du même type de revêtement retardateur de flamme, mais cette fois par l'intermédiaire d'un plasma post-décharge.

Ce procédé a été utilisé pour déposer un film de polysiloxane en surface du PA6 à partir d'un mélange tétraméthyldisiloxane / oxygène. Des dépôts de l'ordre de 10 µm ont été obtenus. Le PA6 ainsi revêtu présente des propriétés retard au feu intéressantes, puisque le pic RHR diminue de 30% par rapport à celui du PA6 vierge pour un débit en oxygène de 50 sccm et la valeur LOI passe de 22 à 25%._Ce même revêtement appliqué à un PA6 nanocomposite à base d'argile, conduit à une augmentation de la valeur LOI de 22 % à 48 % et une diminution du pic RHR de 25 %. La sructure nanocomposite du polymère entraîne la formation, pendant la combustion, d'une couche protectrice, carbonée et silicée qui agit en tant que barrière limitant le transfert de la chaleur et de matière entre le polymère et la flamme [64,65].

II.2.2. Polymérisation induite par plasma

Elle concerne cette fois des monomères ayant une faible tension de vapeur Deux méthodes sont utilisables.

- La première qui a été la plus décrite consiste à introduire le monomère généralement de type acrylique ou méthacrylique, pur ou en solution, dans une ampoule scellée sous pression réduite sur laquelle sont adaptées des électrodes, à la soumettre à une décharge, puis à lui faire subir une post-polymérisation pendant une durée déterminée pouvant aller jusqu'à plusieurs heures. Dans ce cas le système est donc statique sans courant gazeux et le plasma créé à la surface du monomère en masse ou en solution est constitué en partie ou en totalité du monomère. L'étape d'amorçage se produit dans la phase gazeuse et la propagation dans la phase liquide ou solide. Tant que subsistent des espèces réactives, la polymérisation peut donc se poursuivre, même après arrêt du plasma contrairement à la polymérisation par plasma où la polymérisation ne peut se faire qu'au sein du plasma. On peut citer à titre d'exemple l'obtention de polyacrylamide de haut poids moléculaire à partir d'une solution aqueuse d'acrylamide soumise à une décharge pendant des durées de 30 à 180 secondes puis laissées de 10 à 70 heures dans l'obscurité à 25°C. Des polymères totalement solubles dans l'eau et non branchés ont ainsi pu être obtenus avec des taux de conversion proches de 100% [66].

Une variante de cette technique a été utilisée pour réduire le caractère hydrophobe de membranes en polyethersulfone. Après avoir été prétraitée plasma argon la membrane est laissée dans l'enceinte réactionnelle portée à 85° C en présence d'acrylamide gaz pendant 60 min. Il a été montré que le taux de greffage augmente avec le temps de prétraitement. Il est de l'ordre de 140 µg/cm² pour un prétraitement de 10 min et une durée de réaction post-plasma de 60 min [63].

- La seconde technique, beaucoup moins décrite, consiste à déposer sur un substrat un film mince du monomère, à l'introduire dans l'enceinte réactionnelle et à le soumettre à un plasma le plus souvent d'argon ou d'hélium. Il s'agit cette fois d'une polymérisation en masse qui peut être comparée à la polymérisation induite par les rayonnements UV, γ ou par bombardement électronique. Elle est amorcée par une réaction à l'interface plasma / surface puis se propage à partir de cette dernière dans la profondeur du film déposé. Ce type de polymérisation peut donc être décrit comme étant issu de deux types de transferts d'énergie, un transfert direct résultant du bombardement de la surface par les espèces réactives du plasma, et un transfert indirect résultant de l'absorption par le monomère des radiation UV visibles émises par le plasma. Si l'énergie des photons de longueurs d'ondes plus grandes que le proche UV (environ 180 nm) n'est pas suffisante pour initier une réaction photochimique en absence de photoamorceur, des expériences dans lesquelles la surface était séparée du plasma par un filtre transparent au rayonnement UV du vide permettant ainsi à ce dernier de l'atteindre tout en la préservant de l'action des radicaux ou des ions issus du plasma, ont montré qu'il pouvait être considéré comme responsable de près de 80 % des réactions intervenant lorsque cette surface est soumise à l'action du plasma [55].

Les premiers composés ayant été polymérisés de cette manière sont les tridécyle et octadécyle méthacrylates [68].

Les polymérisations induites par plasma RF de mono, di et tri-acrylates et de prépolymères époxydes ont également été étudiées et comparées. Les influences de la nature du monomère, du gaz plasmagène, des conditions d'obtention du plasma, de l'épaisseur des films déposés et de la présence ou non de photoamorceurs , sur le taux de conversion et la structure des polymères obtenus ont été mises en évidence [69].

Plus récemment des études cinétiques relatives à la polymérisation des monomères fluorés 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyle acrylate (AC8) et méthacrylate (MAC8) et de l'isodécyle acrylate(ISO) induites par plasma micro-ondes d'argon ont permis de montrer que les réactions obéissaient à un schéma réactionnel de type radicalaire et d'établir un ordre de réactivité (AC8>ISO>MAC8). Des copolymères AC8/ISO ont également été synthétisés en utilisant la même méthode [70].

La polymérisation et le greffage d'AC8 en surface de tissus en polyacrylonitrile en vue de les rendre hydrophobes ont pu être obtenus en soumettant les tissus imprégnés d'une solution d'AC8 dans l'éther de pétrole en présence du photoamorceur DAROCUR 1173, à un plasma micro-ondes d'argon. Des taux de greffage allant jusque 4,75% ont été signalés [70].

III. Conclusion

Au vu des exemples précédemment cités, le dépôt d'un polymère retardateur de flamme à la surface d'un matériau apparaît comme une méthode simple et efficace permettant d'améliorer le comportement au feu de ce dernier tout en préservant ses propriétés physiques et mécaniques. C'est donc cette voie que nous avons choisi d'utiliser en vue d'améliorer le comportement au feu du polyamide 6, et parmi les différentes techniques permettant d'obtenir un tel revêtement nous avons opté pour la polymérisation induite par plasma froid basse pression, d'un monomère choisi, préalablement déposé en couche mince à la surface du matériau à traiter.

Dans les quatre chapitres qui suivent, nous décrivons les procédés de greffage et les techniques de caractérisation utilisées (chapitre II), et nous abordons successivement : - le greffage direct en surface du PA6, d'un polymère phosphoré azoté, en l'occurrence un polyorganophosphazène porteur d'un faible pourcentage de substituants orthoallylphénoxy (chapitre III), - et celui indirect de ce même polyphosphazène par l'intermédiaire de l'éthylène glycol méthacrylate phosphate d'une part (chapitre IV) et de l'acide vinyle phosphonique d'autre part (chapitre V).

Bibliographie

- [1] Nylon plastics Handbook, Kohan M.I.Ed., Hanser Pub. (1995).
- [2] H.W. Emmons, Heat Transfer, p. 145 (1973).

[3] T. Kashiwagi, A. Hamins, K.D. Streckler, J.W. Gilman "*Polymer combustion and New Flame Retardant*", 7th annual BCC Conference on flame Retardancy, Stamford, Connecticut,USA, 20-22 mai 1996.

- [4] M. Rigolo, RT. Woodhams. Polym. Eng. Sci., 1992, 32, 327.
- [5] F. Montezin, J.M. Lopez, A. Crespy, P. Georlette. Fire and materials., 1997, 21, 245.
- [6] M.S. Cross, P.A. Curcle, P.R. Hornsby. Polym. Deg. Stab., 2003, 79, 309.
- [7] G.E. Zaikov, SM. Lomakin. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86, 2449.
- [8] G. Pal, H. Macskay, editors. Plastics their behaviour in fires. Amsterdam: Elsevier; 1991.
- [9] P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rothon, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick. *Polym. Deg. Stab.*, 1996, **51**, 235.
- [10] M. Sain, S.H. Park, F. Suhara, S. Law. Polym. Deg. Stab., 2004, 83, 363.
- [11] G.I. Titleman, Y. Gonen, Y. Keidar, S. Bron. Polym. Deg. Stab., 2002, 77, 345.
- [12] R.N. Rothom, P.R. Hornsby. Polym. Deg. Stab., 1996, 54, 383.
- [13] <u>www.specialchem.com</u> : site internet officiel de Specialchem.
- [14] E.D. Weil, *Flame Retardancy of Polym. Mat.* Vol. 13, Chap.3, *Kuryla et Papa Eds.*, *Marcel Dekker Pub.*, New York (1978).
- [15] "*Présentation des retardateurs de flamme bromés*", <u>www.bsef.com/presentation.html</u>, *Bromine Science Environmental Forum*, Bruxelles.
- [16] H.R. Buser. Environ. Sci. Technol., 1986, 20, 404.
- [17] J. Davis, G. Pritchard, editors, Plastics additives: an A-Z reference. London: Chapman & Hall, 1998.
- [18] M.S. Cross, P.A. Cusack, P.R. Hornsby. Polym. Deg. Stab., 2003, 79, 309.

[19] 5th Draft Status Report "OCDE *Workshop on the Risk Reduction of Brominated Flame Retardant*", Neufchâtel (Suisse) (26 mai 1992, 22-25 février 1993), OCDE-Direction de l'environnement, avril 1993.

- [20] G. Camino, L. Costa, E. Casorati, G. Bertelli, R. Locatello. J. Appl. Polym. Sci., 1988, 35, 1863.
- [21] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, D. Normand. J. Chem. Phys., 1993, 90, 1909.

[22] S. Bourbigot "Nouveaux Agents de synergie dans les systèmes intumescents. Compréhension des mécanismes de protection du polyéthylene et de ses copolymères". Thése, Lille, 1993.

[23] C.E. Anderson, Jr, D.E. Ketchum, W.P. Mountain. J. Fire Sci., 1988, 6, 390.

[24] M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, Y. Le Tallec. *Fire and Materials*, 1996, **20(4)**, 191.

[25] S.V. Levchik, G.F. Levchik, A.I. Balabanovich, G. Camino, L. Costa. *Polym. Deg. Stab.*, 1996, **54**, 217.

[26] C. Siat. Thèse Université d'Artois. France. 2000.

[27] H.L. Vandersall, J. Fire. Flammability, 1971, 2, 97.

[28] S.V. Levchik, A.I. Balabanovish, G.F Levchik, L. Costa. *Fire and Materials*, 1997, 21, 75.

[30] J.R; Ebdon, D. Price, B.J. Hunt, P. Joseph, F. Gao, G.J. Milnes, L.K. Cunliffe. *Polym. Deg. Stab.*, 2000, **69**, 267.

[31] D. Avci, A.Z. Albayrak. J. Polym. Sci part A: Polymer chemistry. 2003, 41, 2207.

[32] C.I. Lindsay, S.B. Hill, M. Hearn, G. Manton, N. Everall, A. Bunn, J. Heron, I. Fletcher. *Polym. Int.*, 2000, **49**, 1183.

[33]Y. El Khatabi, Y. Boulos, C. Bunel, B. Mortaigne. Polym. Int., 2003, 52, 146.

[34] I. Dez, N. Henry, R. De jaeger. Polym. Deg. Stab., 1999, 64, 433.

[35] J.R. Ebdon, B.J. Hunt, M.S. Jones, F.G. Thorpe. Polym. Deg. Stab., 1996, 54, 395.

[36] C.A. Wilkie, M.Suzuki, X. Dong, C. Deacon, J. A. Chandrasiri, T.J. Xue. Polym. Deg. Stab., 1996, 54, 117.

[37] M. Patri, V.R. Hande, S. Phadnis, B. Somaiah, S. Roychoudhury, P.C. Deb. *Polym. Adv. Technol.*, 2004, **15**, 270.

- [38] E. M. El-Nesr, A.M. Dessouki, E.M. Abdel-Bary. Polym. Int., 1998, 46, 150.
- [39] E.M. El-Nesr. Polym. Adv. Technol., 2002, 13(9), 626.
- [40] Z.M. Liu, Z.K. Xu, J.Q. Wang, J. Wu, J.J. Fu. Europ. Polym. J., 2004, 40, 2077.
- [41] M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada. Macromolecules, 1986, 19, 1804.

[42] L. Shi. Reactive Functional Polymers, 2000, 45, 85.

- [43] W.Y. Chiang, Y.A. Ku. Polym. Deg. Stab., 2002, 76, 281.
- [44] F. C. Loh, K.L. Tan, E.T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada. Polym., 1995, 36, N°1; 21.
- [45] E. T. Kang, K.L. Tan, K. Kato, Y. Uyama, Y. Ikada. *Macromolecules*, 1996, 29, 6872.
- [46] A.I. Balabanovich, S.V. Levchik, G.F. Levchik, W. Schnabel, C.A. Wilkie. *Polym. Deg. Stab.*, 1999, **64**, 191.

[47] A.I. Balabanovich, G.F. Levchik, S.V. Levchik, W. Schnabel. *Fire and Mater*. 2001, **25**, 179.

[48] T.H. Randoux, J.-Cl. Vanovervelt, H. Van den Bergen, G. Camino. *Progress in Organic Coatings*, 2002, **45**, 281.

[49] G. Lucovsky, D.V. Tsu. J. Vac. Sci. Technol. A 1987, 5, 2231.

[50] O.Dessaux, P. Goudmand. *Congrés Int Micro-ondes et Hautes fréquences*, Nice, CFE, II p 57.

[51] A. Hollander, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer. J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33, 2013.

[52] D.K. Owens. J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19, 265.

[53] D.T. Clark, A. Dilks. J. Polym. Sci., 1977, 15, 2321.

[54] P.Groning, O.M. Küttel, M. Collaude-Coen, G. Dietler, L. Schlapbach. J. Appl. Surf. Sci. 1995, 89, 83.

[55] Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion, M. Strobel, C.S.

- Lyons, K.L. Mittal. VSP. Utrecht, The Netherlands, 1994.
- [56] I. Ravadits, A. Toth, G. Marosi, A. Marton, A. Szep. Polym. Deg. Stab., 2001, 74, 419.
- [57] L. Shi. Eur. Polym. J., 2000, 36, 2611.
- [58] J.M. Tibbit, M. Shen, A.T. Bell. J. Macromol. Sci. Chem., 1976, A10(8), 1617
- [59] J.M. Tibbitt, A.T. Bell, M. Shen. J. Macromol. Sci. Chem ., 1977, A11(1), 139.
- [60] N. Dilsiz, G. Akovali. Polym., 1996, 37(2), 333.
- [61] L. Shi. J. Polym. Eng., 1999, 19(6), 445.
- [62] L. Shi. J. Polym. Eng., 2000, 20(5), 313.
- [63] B. Schartel, G. Kuhn, R. Mix, J. Friedrich. Macromol. Mater. Eng., 2002, 287(9), 579.

[64] A. Quédé, C. Jama, P. Supiot, M. Le Bras, R. Delobel. O. Dessaux, P. Goudmand. Surf. Coat. Technol., 2002, 424, 151.

- [65] C. Jama, A. Quede, P. Goudmand, O. Dessaux, M. Le Bras, R. Delobel, S. Bourbigot,
- J.W. Gilman, T. Kashiwagi, Fire and polymers, 2001, 797, 200.
- [66] C. Chelaru, I. Diaconu, C.I. Simionescu. Polym. Bulletin., 1998, 40, 757.
- [67] D. S. Wavhal, E.R. Fisher. *Langmuir.*, 2003, 19, 79.
- [68] T. Hirotsu. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1983, 21, 643.

[69] F. Epaillard. Thèse Université de Maine. France. 1987. F. Epaillard, J. C. Brosse, G. Legeay, *J. Polym. Sci.*, 1989, **38**(5), 887. F. Epaillard, J. C. Brosse, G. Legeay, *Makromol. Chem.* 1988, **189**(5), 1035. F. Epaillard, J. C. Brosse, G. Legeay, *Eur. Polym. J.*, 1987, **23**(3), 233.

[70] F. Hochart. Thèse Université des Sciences et Technologies de Lille. France. 1999.

PARTIE I

CHAPITRE II

PROCEDES DE GREFFAGE ET TECHNIQUES DE

CARACTERISATION DES MATERIAUX

L'objectif poursuivi était donc l'étude du greffage induit par un plasma d'argon d'un polyorganophosphazène (POPZ) porteur d'une fonction allylique à la surface du PA6. Cela nous a amené à utiliser deux monomères phosphorés, l'un porteur d'une fonction vinylique, l'autre d'une fonction méthacrylate dont nous avons étudié les réactions de polymérisation induite par plasma argon. Leurs copolymérisations avec le phosphazène, ainsi que le greffage des copolymères correspondants sur le PA6 ont également été réalisés.

Tous les produits obtenus après traitement plasma, ont été analysés par différentes techniques : spectroscopies infrarouge IR(ATR), et de photoélectrons X (XPS), résonance magnétique nucléaire (RMN), résonance paramagnétique électronique (RPE) et microscopie électronique à balayage (MEB). La polymérisation du monomère phosphoré porteur de la fonction vinylique a été suivie par RMN ¹H en phase liquide.

Il nous a semblé judicieux de compléter ce travail par une évaluation de la stabilité thermique des produits par analyse thermogravimérique (ATG). Le comportement au feu de plaques de PA6 greffées a été évalué par l'utilisation de différents tests feu.

Ce chapitre comporte deux parties. La première est consacrée à la description des procédés de greffage : présentation des matériaux utilisés, description de l'appareillage plasma et de la procédure et des conditions expérimentales de greffage. La seconde présente les différentes techniques de caractérisation des matériaux ainsi que les tests d'évaluation du comportement au feu des plaques de PA6 greffé.

I. Procédé de greffage : appareillage plasma et conditions expérimentales

I.1. Matériaux utilisés

• <u>Substrat</u>

Le Polyamide 6 (PA6) utilisé, de formule : $-[-NH-(CH_2)_5-C(O)-]_n-$, se présente sous la forme de films d'épaisseur 0,5 mm fournis par la société Goodfellow. Ce dernier possède une densité de 1,13g.cm⁻¹et une absorption d'eau sur 24 h de 2,7%.

• <u>Produits de greffage</u>

Le Polyorganophosphazène (POPZ): Dans ce travail le polyorganophosphazène utilisé est un polymère porteur des substituants : p-méthoxyphénoxy (57%), p-secbutylphénoxy (36,5%), ainsi que d'un faible pourcentage de fonction allyliques (6,5%) apportées par des substituants o-allylphénoxy (schéma 1). Ce copolymère synthétisé selon un procédé mis au point au laboratoire LASIR a été fourni par le groupement de recherches de Lacq (ATOCHEM). Ses différentes caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau (3) (chapitre III).



Schéma 1 : Présentation schématique du POPZ utilisé

Les monomères phosphorés : Deux momonomères ont été utilisés : L'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMAP) $CH_2=CH(CH)_3-CO_2CH_2CH_2OP(O)(OH)_2$, stabilisé par 1000 ppm de 4-methoxyphénol (MEHQ) et l'acide vinylphosphonique (AVP) $CH_2=CHP(O)(OH)_2$, de pureté 97%, stabilisé par 30-50 ppm d'hydroquinone. Il s'agit de produits Aldrich.

Le photoamorceur : Il s'agit du 2-hydroxy-2-methyl propiophénone (Darocur 1173) (Aldrich), de pureté 97%. Le processus de formation des radicaux est de type Norrish 1 :



Les caractéristiques de ces produits sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous :

	AVP	EGMAP	Darocur
M (g/mol)	108.03	210.13	164.2
P.f (°C)	41-45	-	-
P.eb (°C/4mmHg)	-	-	102-103
d	1.409	1.310	1.077

M : Masse moléculaire; P.f : Point de fusion; d : densité, P.eb : point d'ébullition

Tableau 1 : Caractéristiques des produits utilisés

I.2. Appareillage plasma

L'installation plasma utilisée est représentée (figure 1). Elle se compose de trois éléments:

- un générateur micro-onde (2,45 GHz)

- une système de vide
- un module de réaction.

Le générateur micro-onde de fréquence fixe à 2,45 GHz délivre une puissance réglable de 0 à 600W. Une pompe à palette Edwards (28m³/h) 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.

I.2.1. Mode opératoire

Les échantillons sont placés au milieu de la chambre de réaction. Dès que la pression atteint la valeur de 13,33 Pa, l'argon est introduit au débit de 0,5 l/min et la décharge est initiée pendant un temps déterminé. La pression de travail est de 133,3 Pa. Après traitement, la chambre est remise à la pression atmosphérique et les échantillons sont ensuite analysés.



Figure 1: Schéma de l'installation plasma

I.3. Synthèse des polymères et des copolymères

PolyEGMAP : Il est obtenu par exposition d'un film liquide du monomère EGMAP d'épaisseur 1mm, déposé sur une plaque en téflon, en présence de 3,5% en poids de Darocur à un plasma d'Argon dans les conditions (Puissance P=250 W, temps t = 30 min et Débit d'argon $D_{Ar} = 0,5$ l/min). Le polymère ainsi obtenu, qui est réticulé, est lavé à l'éthanol solvant du polymère et du monomère, puis séché à 70°C.

PolyAVP : Les films d'AVP ont été réalisées en présence de 3,5% en poids de Darocur, à partir de solutions d'AVP dans le butanol-1 de concentrations 200, 400 et 600 g/l. Une épaisseur de 6µm de la solution a été déposée sur une plaque en verre, puis soumis à un

plasma d'argon dans les conditions (P = 250 W, t = 30 min, $D_{Ar} = 0,5$ l/min). Après traitement, l'échantillon est récupéré, solubilisé dans l'éthanol (solvant du polymère et du monomère), puis précipité dans le THF solvant du monomère.

Copolymères : Des films de 1mm d'épaisseur des mélanges POPZ / EGMAP dans le CHCl₃ et POPZ / AVP dans le THF (solutions de concentration 100 g/l), sont déposés sur une plaque de téflon, puis traités par plasma d'argon dans les conditions (P=250 W, t = 30 min, $D_{Ar} = 0,5$ l/min). Les films obtenus après traitement sont lavés et séchés à 70°C. Les copolymères POPZ / EGMAP sont lavés avec CHCl₃, solvant du POPZ et de l'EGMAP. Les copolymères POPZ / AVP sont lavés avec le THF : solvant de l'AVP et du POPZ, et ensuite avec l'éthanol solvant du PolyAVP et de l'AVP.

I.4. Procédure de greffage sur PA6

La procédure de greffage se déroule en quatre étapes. La première étape consiste en la préparation d'une solution contenant le composé à greffer. Ensuite cette solution est déposée sur le film de PA6 à l'aide de barres calibrées permettant le dépôt d'un film d'épaisseur homogène (6µm ou 25 µm) qui est ensuite soumis au traitement plasma argon. Le substrat ainsi traité est enfin lavé afin d'éliminer les composés non greffés puis séché.



Dans chaque cas, le photoamorceur Darocur est ajouté à la solution initiale à raison de 3,5% en poids par rapport au composé à greffer. Le tableau (2) ci-dessous présente les différents solvants utilisés pour tester le greffage. Pour les copolymères, dans chaque cas, la concentration de la solution en POPZ est de 100g/l.

Echantillon	Solution initiale	Solvant de lavage	
PA6-PolyEGMAP	Ethanol	Ethanol	
PA6-polyAVP	Butanol-1	Ethanol	
PA6 greffé POPZ / EGMAP	CHCl ₃	CHCl ₃	
PA6 greffé POPZ / AVP	THF	THF ensuite éthanol	

Tableau 2

Pour les analyses thermogravimétriques, le greffage a été effectué sur des poudres de PA6. Le greffage d'EGMAP et d'AVP a été effectué par imprégnation dans les monomères liquides purs en présence de 3,5% de darocur, et dans le cas du greffage des copolymères POPZ / EGMAP et POPZ / AVP, dans une solution des mélanges de POPZ, EGMAP et AVP correspondants.

II. Méthodes de caractérisation

II.1. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer, Spectrum one dans la gamme 400 - 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 0,5 cm⁻¹.

Les résidus collectés au cours des tests au feu (UL94 et LOI) ont été analysés en transmission après avoir été réduits en poudre, mélangés à du KBr puis pastillés (pression 10 tonnes pendant 60 sec)

Les films des polymères, copolymères ou de PA6 greffés ont été analysés en utilisant la technique de réflexion totale atténuée (ATR).

Il s'agit d'une technique particulièrement adaptée à l'analyse d'échantillons solides, de films ou de liquides fortement absorbants. Dans ce cas l'échantillon est pressé contre la

surface d'un prisme en matériau d'indice élevé donc favorisant les réflexions internes (KRs 5, Germanium, diamant). La radiation incidente qui est réfléchie à l'interface Echantillon-Elément de réflexion interne, pénètre dans l'échantillon sur une profondeur dp qui dépend à la fois de la longueur d'onde λ , de l'angle d'incidence entre la radiation et la normale à la surface de l'échantillon et des indices n₁ et n₂ de l'élément de réflexion interne et de l'échantillon respectivement



Généralement la profondeur analysée est de l'ordre du micron. Dans notre cas l'élément de réflexion interne est un cristal de diamant.

II.2. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des différents dépôts a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés ont été réalisés au moyen d'un microscope JEOL 5300 fonctionnant sous vide poussé (10^{-5} Pa). La tension d'accélération utilisée est de 20 eV. Le principe consiste à balayer point par point la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons et à recueillir simultanément les électrons secondaires émis par la matière excitée. Une image dont le contraste est lié aux différentes inclinaisons de surface est alors obtenue avec une haute résolution ($3.10^{-6} - 5.10^{-6}$ mm).

II. 3. Spectrométrie XPS

L'analyse XPS est une méthode non destructive largement utilisée pour l'analyse des polymères, en particulier pour l'analyse des modifications de surfaces, les études de la mobilité des chaînes polymères, des phénomènes de contamination ou de dégradation superficielle, de biocompatibilité etc. Les échantillon analysés peuvent être des liquides, des solides ou des gaz. La technique consiste à irradier la surface de l'échantillon à analyser par des rayons X. Une interaction entre un photon X et l'électron appartenant à une couche

interne de l'atome se produit alors, qui par transfert complet de l'énergie du photon à l'électron permet à ce dernier de quitter l'atome et de s'échapper de la surface de l'échantillon. Cet électron qui est appelé photoélectron possède une énergie cinétique E_{cin} qui est la différence entre l'énergie du photon incident (hv) et l'énergie de liaison E_L de l'électron interne.

L'énergie cinétique étant connue, et l'énergie du photoélectron étant mesurée expérimentalement, l'énergie de liaison est donc donnée par : $E_L = hv - E_{cin}$



(1) Excitation(2) Emission (e⁻)

L'énergie de liaison E_L d'une orbitale donnée de l'atome étant unique pour chaque élément, sa connaissance permet donc l'identification de ce dernier. Tous les électrons de toutes les orbitales d'un atome ayant une énergie de liaison inférieure à celle du photon X peuvent être excités, et les photoélectrons correspondants identifiés.

Les photopics sont répertoriés en termes de nombre quantique principal n (1, 2, 3, 4, 5 ou 6) et de nombre quantique azimutal 1 de valeur 0, 1, 2 et n-1 désignés par s, p, d et f respectivement. Pour les niveaux autres que s, on obtient des doublets qui résultent du couplage spin-orbite. Deux états possibles existent désignés par le nombre quantique j ($j = 1 \pm s$ avec s nombre quantique de spin) quand 1 est supérieur à 0. C'est ainsi qu'au niveau 2p correspond un doublet désigné $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ et au niveau 3d un doublet $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$.

Les informations XPS sont obtenues par comptage du nombre de photoélectrons émis. L'intensité du signal est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, directement relié au nombre d'atomes émetteurs par unité de volume (cm³) 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

 λ : 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

 θ : 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 (λ) et sur un grand angle solide donne:

$$I = \lambda KTNj \sigma$$

où σ 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 semiquantitative ce qui permet de s'affranchir de λ , et de T qui dépendent de E_c :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A T_A \lambda_A}{N_B \sigma_B T_B \lambda_B} = \frac{N_A \sigma_A}{N_B \sigma_B} \cdot \left(\frac{E_{CA}}{E_{CB}}\right)^{1,77}$$

 $\sigma_A, \sigma_B, I_A, I_B, E_{CA}$ et E_{CB} étant connus, on peut donc en déduire le rapport atomique N_A/N_B .

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre VG ESCALAB 220 XL, équipé d'une source RX utilisant la radiation AlK α (1486,6 eV) et opérant à 13KV et 12 mA. L'échelle d'énergie de liaison du spectromètre a été initialement calibrée par les niveaux : Au 4f_{7/2} (84 eV), Ag 3d_{5/2} (368,2 eV) et Cu 2p_{3/2} (932,7 eV). La pression de la chambre d'analyse était proche de 10⁻⁸ Pa. Les éléments atomiques observés sont C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et P_{2p}.

Lors de chaque analyse un spectre général est enregistré sur une large gamme d'énergie de (0-1200 eV) avec une résolution faible de (1.50 eV). Ce dernier indique les différents éléments atomiques présents à la surface de l'échantillon analysé avec leurs énergies de liaison.

Pour déterminer l'environnement chimique de chaque élément, un spectre de détail de chaque élément est enregistré (spectres des photopics). Les photopics C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} et P_{2p} sont enregistrés sur une gamme d'énergie de liaison (BE) de 20 ou 25 eV avec un pas de 0,1 eV et un temps de comptage de 100 ms. Les énergies de liaison sont calibrées par rapport au maximum du pic C1s centré sur 285 eV.

La simulation des photopics expérimentaux a été réalisée en utilisant le logiciel « peakfit ». Tous les photopics ont été décomposés en différentes composantes (gaussiennes/ lorentziennes) avec la même largeur à mi-hauteur. Les autres paramètres (position et intensité) sont restés libres pour s'ajuster.

II.4. Résonance paramagnétique électronique

Le principe de cette méthode repose sur la résonance des spins électroniques de certains atomes de la molécule étudiée. Rappelons qu'un électron libre tournant autour de son axe, possède un moment cinétique intrinsèque appelé spin et qui ne peut prendre que deux orientations $\pm 1/2$ par rapport à un champ magnétique B_o. A ce moment cinétique correspond un moment magnétique associé μ_e ; l'électron se comporte comme un petit dipôle magnétique. Ce moment magnétique est défini par la relation :

$$\mu_e = -g_e \mu_B S$$

avec S moment angulaire intrinsèque

- ge facteur de landé spectroscopique égal à 2,0023
- μ_B magnéton de Bohr (9,274.10⁻²⁴ A.m²).

Dans un système à n électrons non appariés, le spin électronique total S prend 2S+1 orientations dont les énergies des nombres quantiques correspondants sont définis par:

$$E(m_s) = g_e \,\mu_e \,m_s \,B_o$$

Les expériences RPE sont réalisées à fréquence fixe et à champ variable.

Soumis à un champ magnétique extérieur intense B_o , les moments magnétiques vont s'orienter soit dans la direction de B_o soit dans le sens inverse. A ces deux orientations sont associés deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 . Soumis à la composante B_1 d'un rayonnement électromagnétique de pulsation ω_o , perpendiculaire à B_o , les spins électroniques effectuent un mouvement de précession autour de B_o . La transition entre les deux niveaux d'énergie adjacents est ainsi permise par un photon issu d'une source extérieure de rayonnement électromagnétique de haute fréquence, d'énergie :

$$hv_o = g_e \mu_B B_o = \gamma_e \hbar B_o$$

avec \hbar constante de Planck divisée par 2π ,

 γ_e étant le rapport gyromagnétique de l'électron.

Il s'ensuit une absorption d'énergie. La courbe enregistrée est la dérivée première de la courbe d'absorption représentant l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ B_o.

La structure hyperfine des spectres RPE résulte du couplage magnétique entre le spin de l'électron célibataire et les spins nucléaires de la molécule autour de laquelle il gravite. Elle permet l'identification des espèces paramagnétiques.

Nous observons par exemple deux transitions pour le radical hydrogène induites par un photon d'énergie :

$$hv = g_e \mu_B (B_o + m_i a_o)$$

avec : m_i égale au nombre quantique nucléaire,

 a_o la constante de couplage hyperfin exprimée en gauss, unité communément utilisée pour des champs magnétiques, égale à 10⁻⁴ T.

Plus généralement le couplage avec n noyaux équivalents de spin *I* donnera 2nI + 1 raies dont l'écart donne le couplage hyperfin a_0 égal à :

$$a_o = (8 \pi / 3) (g_e/g_o) \mu_B g_N \mu_N \rho_N$$

avec g_N facteur spectroscopique dépendant de la nature du noyau, μ_N magnéton nucléaire. ρ_N densité de spin Ainsi, la multiplicité des raies renseignera sur la nature chimique et la structure du radical.

Le facteur g définit la position en champ de la raie centrale du spectre. Dans le cas des radicaux libres, sa valeur est proche de celle de l'électron libre c'est-à-dire 2,0023. Un écart de cette valeur confère à ce facteur g un caractère anisotrope.

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker ESP 300 en bande X à température ambiante avec respectivement une modulation en fréquence et en amplitude de 100 KHz et 2 Gauss. Les spectres ont été enregistrés avec une puissance micro onde excitatrice de 10 mW.

<u>II.5. RMN</u>

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation qui dans certains cas peut entraîner l'existence d'un moment magnétique nucléaire μ qui dépend du nombre de spin nucléaire I et qui est donné par la relation :

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} \mathbf{I}$$

où γ est la constante gyromagnétique caractéristique d'un noyau donnée et h la constante de planck.

Si on soumet un noyau de spin I non nul à l'influence d'un champ magnétique externe uniforme H_0 , son moment magnétique μ tend à s'orienter par rapport à H_0 . Le nombre total d'orientations possibles de μ pour un noyau donné est 2I+1.

Dans le cas de ou I=1/2 (qui nous intéresse) il y a donc deux orientations possibles. L'une α de basse énergie et l'autre β de plus haute énergie, la différence d'énergie ΔE étant proportionnelle à l'intensité de H_0 .

$$\Delta E=2\mu H_0$$

Pour une valeur de H₀ donnée, la transition du niveau α au niveau β aura lieu par absorption d'une radiation de fréquence v (fréquence de Larmor) telle que :

E=hv soit
$$\mathbf{v} = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

Lorsque cette relation est vérifiée, on dit qu'il y a résonance du noyau. Le champ directeur $\overset{P}{H_0}$ est obtenu au moyen d'un Electroaimant.

L'échantillon est irradié avec une impulsion de quelques microsecondes contenant toutes les fréquences à explorer, ce qui permet à une faible fraction de chaque type de noyau de capter la fréquence qui provoque leur résonance. Pendant le retour à l'équilibre qui peut durer plusieurs secondes, l'appareil enregistre un signal dont l'intensité décrois exponentiellement (interférogramme ou FID) et qui se prête alors aux calculs de Fourier ce qui permet d'obtenir le spectre des signaux en fonction des fréquences.

<u>II.5.1. RMN solide $\frac{31}{P}$ </u>

Les spectres en RMN solide ³¹P ont été réalisés à 162 MHz sur un spectromètre Bruker AV400 opérant à (9.4 T) pour mettre en évidence la formation des copolymères issus de mélanges POPZ / monomères phosphorés. Dans le cas du copolymère POPZ / EGMAP, la séquence d'impulsion utilisée est classique avec un angle d'impulsion de 2,50 μ s (correspondant environ à un angle de $\pi/4$) (Figure 2). Lors de l'acquisition l'échantillon tourne à une grande vitesse (8 KHz) autour d'un axe incliné de 54,7° par rapport au champ magnétique statique : c'est la technique MAS (Rotation à l'angle magique). La sonde MAS utilisée est de 4mm. De plus pendant l'enregistrement du F.I.D (Relaxation libre de l'aimantation), on fait un découplage ¹H à l'aide d'un fort champ magnétique : c'est la technique D.D. (Découplage dipolaire). Le temps de relaxation spin-réseau étant de l'ordre de 20 ms, le temps D1 choisi entre chaque séquence d'impulsion est de (60 s). Le nombre d'acquisitions nécessaires pour avoir un bon rapport signal sur bruit est de l'ordre de 16 scans.

Pour les copolymères POPZ / PAVP les conditions d'obtention de spectres RMN ³¹P sont les mêmes, seul le temps D1 et la vitesse de rotation changent. Ils sont respectivement de 120 s et 10 KHz.



Figure 2 : Séquence classique MAS/D.D.

II.5.2. RMN liquide du ³¹P

Le suivi de la polymérisation de l'acide vinyle phosphonique a été réalisé en utilisant la technique RMN liquide du ³¹P. Les spectres sont effectués sur un spectromètre Bruker WP 300. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à l'acide phosphorique (H₃PO₄85%).

Le monomère, en solution dans le butanol-1 (concentration 600 g/l) auquel on a ajouté l'amorceur Darocur (3,5% en poids) est déposé sur une épaisseur de 6 μ m à l'aide d'une barre calibrée sur une plaque en verre. Le mélange polymère / monomère résiduel obtenu après la polymérisation par plasma est dissout dans du D₂O puis analysé.

II.6. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des matériaux a été évaluée en utilisant un ensemble d'analyse thermogravimétrique SETARAM constitué :

- d'un module TG 92 avec microbalance B92,
- d'un four toutes atmosphères 1600°C,
- d'un dispositif de balayage de gaz porteur,
- de circuits gaz et vide de protection du résistor.

Les analyses sont réalisées avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, de 20 °C à 800°C, sous flux d'air synthétique (Air Liquide). Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10 mg, sont placés dans des nacelles en silice.

II.7. Tests de comportement au feu du PA6 greffé

Nous avons utilisé dans cette étude les trois tests de comportement au feu les plus fréquemment utilisés : le test de l'indice limite d'oxygène (LOI) [1], le test du calorimètre à cône [2] et le test de l'UL 94 [3]. Suivant le test choisi, on utilise des échantillons en forme de plaques, de films ou de barreaux obtenus à partir de granulés de PA-6 (fourni par la société Rhodia). Le moulage nécessaire à cette opération s'effectue avec une presse équipée d'un système de régulation de température, d'un circuit d'air comprimé et d'un circuit d'eau qui permettent d'éviter les chocs thermiques (surchauffe et refroidissement). Environ 35 g de

granulés sont introduits dans le moule pour obtenir une plaque de dimensions $(100 \times 100 \times 3)$ mm³. Le moule est placé entre deux plaques chauffantes et lorsque la température de la presse atteint 255°C, une pression est exercée progressivement pendant 300 s jusqu'à obtenir 10⁶ Pa. La pression est ensuite diminuée pour éviter l'apparition de bulles. De nouveau, une pression de 10⁶ Pa est appliquée pendant 180 s. Enfin, le système est refroidi à la température ambiante à l'aide du circuit d'eau.

II.7.1. Indice limite d'oxygène (LOI)

Le test LOI est réalisé en utilisant un appareil Stanton Redcroft selon la norme ASTM D 2863/77 [1] sur des échantillons de PA-6 vierges et revêtus. La mesure du LOI exprimée en % (±1%) est un essai normalisé qui permet de déterminer la teneur minimale d'oxygène dans un mélange oxygène / azote assurant la combustion d'une éprouvette de taille normalisée (100 x 10 x 3) mm³ placée en position verticale. La distance entre la buse et l'éprouvette doit être supérieure ou égale à 100 mm (Figure 3). Pour un taux d'oxygène fixé, le temps de combustion de l'échantillon et la distance parcourue par la flamme sont mesurés. Le pourcentage d'oxygène doit être augmenté tant que le temps de combustion est inférieur à 180 s et que la distance parcourue par la flamme, sans chute de gouttes enflammées, est inférieure à 50 mm.



Figure 3 : Représentation schématique du dispositif du test LOI

II.7.2. Calorimètre à cône

La conception du calorimètre à cône par Babraukas remonte au début des années 1980 [4] (Figure 4). Son fonctionnement repose sur l'étude de Thornton qui montra, en 1917, que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante [5]. Huggett étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribue la valeur de 13,1.10³ kJ/kg (\pm 0,7 kJ/kg) à cette constante [6]. La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique.

L'échantillon, est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet de déterminer la quantité d'oxygène consommé et donc, par l'intermédiaire de la relation de Huggett, donne accès à la puissance calorifique dégagée par unité de surface [7] : RHR (Rate of Heat Release) exprimée en kW/m². La valeur du maximum de ce paramètre permet d'évaluer le comportement au feu. En particulier, elle permet de déterminer la probabilité pour que le matériau contribue ou non au développement d'un incendie. Le résultat de l'intégration du RHR en fonction du temps multiplié par la surface de l'échantillon conduit au THE (Total Heat Evolved) exprimé en kJ. L'appareillage utilisé permet également les acquisitions simultanées et en dynamique de données complémentaires de la combustion telles que la perte de masse (thermo-balance), l'opacité des fumées (VSP, Volume of Smoke Production, détection laser) et les teneurs en monoxyde et en dioxyde de carbone (analyseurs spécifiques) des gaz de combustion. Une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumée.....) sont donc possibles.

L'analyse de la toxicité des fumées s'avère particulièrement importante puisque les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence non pas de brûlures mais de l'inhalation des composés toxiques constituant les fumées [8-11]. Dans un incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer dans l'étude de leur impact toxicologique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de 50 mètres à quelques kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant ils ne sont pas nuls. Le monoxyde de carbone est le produit toxique majeur contenu

dans les fumées [11-12]. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz incolore, inodore et non irritant. Son inhalation peut conduire à la mort si sa concentration dépasse un seuil limite [13]. Ainsi, la prise en compte de ce paramètre est très importante dans le choix d'un système ignifugeant. Le dioxyde de carbone est le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation de CO₂ stimule la respiration ; cette action accroît à son tour l'inhalation d'oxygène et des gaz ou vapeurs toxiques résultant de l'incendie. L'opacité des fumées est également un paramètre important à prendre en compte puisqu'il conditionne l'évacuation des personnes présentes lors d'un incendie [14]. Les essais ont été menés sur des échantillons $(100 \times 100 \times 3)$ mm³ dans les conditions suivantes : débit d'extraction 0,024 m³/s; ignition forcée et irradiance : 35 KW/m².



Figure 4 : Représentation schématique du calorimètre à cône

II.7.3. UL- 94

Le test UL-94 (Underwriters Laboratories 94) vertical [3] caractérise le comportement au feu d'une éprouvette en position verticale (chute de gouttes, propagation de la flamme). Deux types d'éprouvettes ont été utilisées ($127 \times 12,7 \times 3$) mm³ et de ($127 \times 12,7 \times 1,6$) mm³. L'échantillon est tenu verticalement vers le bas et soumis à la flamme d'un bec Bunsen à son extrémité inférieure. La flamme est appliquée en deux fois dix secondes, la deuxième application s'effectuant dès l'extinction de la flamme éventuellement générée par la première application. Selon les résultats du test, un matériau est classé dans l'une des 4 catégories suivantes : V0, V1, V2 ou non classé (NC) (dans l'ordre décroissant des performances). Le tableau (3) présente les conditions requises pour chacune de ces classes :

Classement	V0	V1	V2	Non classé (NC)
Temps de combustion enflammée après chaque	<10	<30	<30	>30
application de la flamme (seconde)				
Cumul sur 5 éprouvette des temps de combustion	<50	<250	<250	>250
enflammée (second)				
Temps de combustion incandescente après la	<30	<60	<60	>60
2éme application de la flamme				
Combustion de l'éprouvette jusqu'au support	Non	Non	Non	Oui
Gouttes enflammées	Non	Non	Oui	Oui

 Tableau 3 : Critères de classement pour le test UL-94

Bibliographie

- [1] "Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (Oxygen Index)", ASTME D 2863/77, Philadelphia, 1977.
- [2] "Standard test method for heat and visible smoke release for materials and products using an oxygen depletion calorimeter", ASTME 1354-90a, Philadelphia, 1990.
- [3] "Test for flammability of plastic materials for Part in Devices and Appliances",
- Underwriters Laboratories, Northbrook, ANSI/ASTM D635-77, 1977.
- [4] V. Babraukas, Fire and Materials, 1984, 8(2), 81.
- [5] W. Thornton, Philosophical Magazine and J. of Science, 1917, 33, 116.
- [6] C. Huggett, Fire and Materials, 1980, 4(2), 62.

[7] S.J. Grayson., "*Heat Release in Fire*". V. Babraukas, S.J. Grayson. *Eds., Elsevier Applied Science Pud.*, London, (1992).

- [8] P.C. Bowes, Ann. Occup.Hyg., 1974, 17, 143.
- [9] W.D. Wolley, J. Macromol. Sci. Chem. A., 1982, 17(1), 1.
- [10] P. Bulman, J. Reynolds, NIST 99-11 Gaithersburg (1999).
- [11] M.M. Birky, B.M. Halpin, Y.H. Caplan, R.S. Fisher, J.M. McAllister, A.M. Dixon, *Fire and Materials*, 1979, **3**, 211.
- [12] S.D. Christian, T.J. Shield, J.Fire Sci., 2000, 18, 308.
- [13] J. Triolet, Cahiers de notes documentaires Hygiène et sécurité du travail. 1999, 176, 59.
- [14] M. Akalin, A.R. Horrocks, D. Price, J. Fire Sci., 1988, 6, 333.
Chapitre III

GREFFAGE D'UN POLYORGANOPHOSPHAZENE

A LA SURFACE DU POLYAMIDE 6

I. Rappels bibliographiques

I.1. Présentation

Les polyorganophosphazènes constituent une famille de polymères ayant pour structure commune une chaîne linéaire dans laquelle alternent atomes de phosphore et d'azote (schéma 1).



Schéma 1

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

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

Cette structure présente quatre particularités essentielles :

- Un squelette non carboné,

- Une flexibilité de la chaîne qui résulte de l'absence de substituant sur l'atome d'azote,

- Une alternance de simples et doubles liaisons phosphore-azote non conjuguées,

- Un grand choix possible de la nature des substituants X_1 et X_2 qui entraîne une grande diversité de propriétés donc des applications potentielles

I.2. Synthèse des polyorganophosphazènes

Leur préparation s'effectue généralement en trois étapes : la synthèse d'un précurseur la polymérisation ou la polycondensation de ce précurseur qui conduit à la formation du polydichlorophosphazène (PCPZ) (N= PCl₂)_n - et la substitution des atomes de chlore dans ce dernier par des groupements organiques qui permet d'obtenir le POPZ. L'obtention du PCPZ est la principale difficulté à surmonter dans la synthèse des polyorganophosphazènes.

C'est Stokes.[1] qui le premier en 1897 synthétisa le PCPZ par polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène (NPCl₂)₃. Malheureusement le polymère obtenu se présentait alors sous la forme d'un gel élastomère insoluble rapidement hydrolysable, et donc inapte à une quelconque application.

En 1964, Allcock.[2] améliora le procédé de Stokes en stoppant la réaction de polymérisation à 50% de conversion, ce qui lui permit en évitant la réticulation d'obtenir le premier PCPZ linéaire, et ainsi de réaliser les premières réactions de substitution conduisant aux POPZ.

En 1981, une nouvelle voie d'accès au PCPZ a été proposée par De jaeger et *al.*[3,4] qui repose sur la polycondensation en solution du N-dichlorophosphoryle P-trichloro monophosphazène $Cl_2(O)P-N=PCl_3$. Ce monomère s'obtient avec un rendement et une pureté élevés par réaction de PCl_5 sur un sel d'ammonium. Cette polycondensation, qui s'effectue avec élimination de l'oxychlorure de phosphore $POCl_3$, peut être conduite jusqu'à conversion totale avec un taux de gel négligeable.

L'intérêt de ce procédé tient au fait qu'il est possible de contrôler la masse moléculaire du POPZ formé (de 3×10^4 à 1×10^6), à l'inverse du procédé précédent qui ne permet d'obtenir que des hautes masses. Ces deux méthodes de préparation ont donné lieu à un développement industriel de la part des sociétés Ethyl Corporation aux Etats-Unis (polymérisation de (NPCl₂)₃) et Atochem en France (polycondensation de Cl₂OPNPCl₃).

Le procédé de polycondensation a été modifié par Allen en 1999 qui a réalisé la synthèse du PCPZ en une seule étape à partir de PCl_5 et $(NH_4)_2SO_4$ en absence de solvant [5,6].

Il faut enfin signaler la méthode proposée par Allcock en 1995 qui consiste dans la polycondensation à température ambiante du P-trichloro-N-(triméthylsilyl) monophosphazène Cl₃P=N-SiMe₃ en masse ou en solution initiée par PCl₅ [7,8]. Les réactions correspondantes sont reportées dans le schéma 2.



Schéma 2 : Synthèse des polyorganophosphazènes

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

En effet, pratiquement tout les nucléophiles pouvant être substitués aux atomes de chlore des composés phosphorés, peuvent également l'être dans le cas du PCPZ à l'exception cependant des organométalliques (magnésiens – lithiens), pour lesquels la réaction de substitution s'accompagne d'une dégradation de la longueur de chaîne.

A ce jour plus de 250 groupements différents ont été fixés sur le squelette phosphazène, chacun d'entre eux conduisant à des propriétés différentes.

C'est ainsi qu'il existe des polyphosphazènes hydrophobes ou hydrophiles, isolants électriques ou conducteurs, photodégradables ou photorésistants, biocompatibiles ou actifs biologiquement (schéma 2).

Les propriétés physiques des POPZ dépendent à la fois des caractéristiques inhérentes au squelette -P=N-, de la structure et de l'unicité ou de la pluralité des substituants. C'est ainsi que si la flexibilité inhérente au squelette est conservée dans le cas de substituants petits ou flexibles (les températures de transition vitreuses Tg sont de – 96°C pour (NPF₂)_n et – 74°C pour [NP(OCH₃)₂]_n), la présence de substituants encombrants et rigides ou à l'origine de liaisons hydrogène provoquent une augmentation de la valeur de Tg (-8°C pour [NP(OC₆H₅)₂]_n, 14°C pour [NP(NHCH₃)₂]_n, 93°C pour [NP(OC₆H₄C₆H₄)₂]_n). De même les polyorganophosphazènes porteurs d'un seul type de substituant sont plus aptes à cristalliser que ceux portant des substituants différents. C'est ainsi que les polyalcoxy ou aryloxyphosphazènes, qui sont généralement semi-cristallins avec un seul type de substituant, se présentent sous la forme de gommes amorphes lorsque les substituants sont de natures différentes.

I.3. Comportement au feu des cyclo et polyorganophosphazènes

Un bon comportement au feu est une autre caractéristique commune à presque tous les cyclo et polyorganophosphazènes (Schéma 3)



Schéma 3 : Cyclo (a) et poly (b) organophosphazènes

Ce comportement est en partie lié à la présence des éléments phosphore et azote qui associés dans une même molécule se révèlent particulièrement efficaces pour prévenir ou retarder une combustion. Cette association se traduit souvent par un effet de synergie, l'efficacité des deux éléments combinés étant généralement supérieure à celle de ces mêmes éléments pris individuellement [9,11]. Le mécanisme selon lequel ces composés inhibent une combustion repose sur deux hypothèses. La première suppose qu'ils interfèrent dans le mécanisme de combustion des composés organiques auxquels ils sont associés en inhibant les processus radicalaires survenant dans une flamme. La deuxième repose sur la formation d'un résidu carboné lors de leur décomposition thermique lequel protège le matériau non brûlé de la chaleur et des phénomènes chimiques se produisant dans une flamme en propagation.

Les réactions de substitution de l'hexachlorocyclotriphosphazène (NPCl₂)₃ et de ses homologues supérieurs conduisent à un nombre considérable de composés potentiellement utilisables en tant que retardateurs de flamme. A titre d'exemple les valeurs d'indices limites d'oxygène mesurés pour une série d'alcoxy et fluoroalcoxy (Rf = $CH_2(CF_2)_nH$ n = 2,4,6) chlorocyclotriphosphazènes varient de 24% pour N₃P₃(OMe)₆ à 38% pour N₃P₃(OCH₂C₂F₄H)₃Cl₃, l'efficacité des substituants variant dans le sens NP(ORf)Cl > NPCl₂ > NP(ORf)₂ > NP(ORf)(OR) > NP(OPh)Cl > NP(OR)₂ [12].

En ce qui concerne les polyorganophosphazènes, les polyaryloxyphosphazènes homo ou copolymères présentent un intérêt particulier. Il leur correspond en effet des indices LOI élevés, une émission de fumées de faible densité, une absence de corrosivité et une faible toxicité des gaz de combustion. Les tableaux (1) et (2) donnent une vue d'ensemble des indices LOI mesurés pour une sélection de ces polymères. On constate qu'ils sont auto-extinguibles avec des indices variant de 24 à 65. Leurs stabilités thermiques (300-400°C) sont comparables à celles des polymères organiques, mais la quantité de résidu formé est plus importante ($\approx 30 \%$) et la quantité de chaleur dégagée plus faible.

Les deux structures (I) et (II) présentent une importance particulière, puisque ayant fait l'objet d'une exploitation commerciale par les sociétés ETHYL CORPORATION et ATOCHEM sous les marques Eypel A et Orgaflex respectivement.

$$[N=P(OC_{6}H_{5})(OC_{6}H_{4-P}-C_{2}H_{5})]_{n} \qquad [N=P(OC_{6}H_{4-P}-OCH_{3})(OC_{6}H_{4-P}-sec-C_{4}H_{9})]_{n}$$

Eypel A Tg = - 18°C, LOI = 28% Orgaflex Tg = - 5°C, LOI = 26%
(1) (II)

Après formulation avec des additifs tels le trihydrate d'aluminium, la silice hydratée ou le carbonate de calcium, un peroxyde et un agent de gonflement ces polymères peuvent conduire à des matériaux présentant une excellente combinaison de propriétés physiques, mécaniques et retardatrices de flamme ; d'où des utilisations en tant que mousses d'isolation thermique et acoustique, pour l'isolation et le gainage de câbles électriques et pour l'ignifugation dans des domaines allant du revêtement de sol à la protection de dispositifs électroniques. Des indices LOI de 28 à 48% ont été obtenus.

Polymères	LOI	References
$\left[NP \left(OC_6H_4 - \sec - C_3H_7 \right)_2 \right]_n$	23.4	[13]
$\left[NP - \left(OC_6 H_4 - n - C_4 H_9 \right)_2 \right]_n$	23.7	[13]
$\left[NP + OC_6H_4 - sec - C_3H_7 \right]_2 \right]_n$	23.9	[13]
$\left[NP - \left(OC_6H_4 - 4 - C_2H_5 \right)_2 \right]_n$	25	[13]
$\left[\left(NP - OC_6H_4 - tert - C_4H_9 \right)_2 \right]_n$	25.2	[13]
$\left[NP + OC_6H_4 - 4 - OCH_3 \right]_2 \right]_n$	25.5	[13]
$\left[NP - \left(OC_6 H_4 - n - C_3 H_7 \right)_2 \right]_n$	25.5	[13]
$\left[NP - \left(OC_6H_4 - 4 - CH_3 \right)_2 \right]_n$	26.4-27	[13,14]
$\left[\frac{\left[NP - \left(OC_6H_4 - 3 - CH_3 \right)_2 \right]_n}{\left[NP - \left(OC_6H_4 - 3 - CH_3 \right)_2 \right]_n} \right]_n$	28	[14,15]
$\left[NP + OC_6 H_5 \right]_2 n$	33-33.8	[13,16]

$\left[NP \left(OC_6 H_4 - 3 - Cl \right)_2 \right]_n$	41	[14]
$\left[NP + OC_6H_4 - 4 - Cl \right]_2 \right]_n$	43-44	[14,15]
$\left[NP \left(OC_6 H_4 - 4 - Br \right)_2 \right]_n$	65	[14]

Tableau 1 : Indices limites d'oxygène (LOI) de quelques poly(aryloxyphosphazènes)

homopolymères [NP(OR)₂]_n

Х	R	R'	LOI
1	Н	<i>p</i> -CH ₃	27
	Н	$p-C_2H_5$	28, 27
	Н	<i>p</i> -OCH ₃	25
	Н	<i>p-iso-</i> C ₃ H ₇	25.8
	Н	<i>p</i> -O- <i>n</i> -C ₄ H ₉	23.7
	Н	<i>p-sec</i> -C ₄ H ₉	25.9
	Н	<i>p-tert</i> -C ₄ H ₉	26
	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	27
	$p-C_2H_5$	<i>p</i> -O- <i>n</i> -C ₄ H ₉	24.8
	<i>p</i> - OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	25.3
	<i>p</i> - OCH ₃	$p-C_2H_5$	24
	<i>p</i> - OCH ₃	<i>p-iso-</i> C ₃ H ₇	26
	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p-tert</i> -C ₄ H ₉	25
	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -O- <i>n</i> -C ₄ H ₉	24
	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -C ₉ H ₁₉	25
	<i>p</i> -O- <i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>p</i> -iso-C ₃ H ₇	23.9
0.5	<i>p</i> -OCH ₃	Н	25.8
0.4	p-OCH ₃	Н	28.7

Tableau 2 : Indices limites d'oxygène (LOI) de quelques Poly(organophosphazenes)

copolymères $[NP(OC_6H_4R)_x(OC_6H_4R')_{2-x}]_n$

Le comportement thermique des polyaryloxyphosphazènes $[NP(OC_6H_5)_2]_n$ et $[NP(OC_6H_4-p-CH_3)_2]_n$ a été étudié par Bowmer et al.[17] entre 50 et 1000°C. Trois processus principaux ont été mis en évidence (Schéma 4) :

- une rupture aléatoire de la chaîne entre 120 et 250°C qui se traduit par une diminution de la masse moléculaire – une dépolymérisation avec formation d'espèces cycliques au dessus de 250°C pour $[NP(OC_6H_5)_2]_n$ ou 300°C pour $[NP(OC_6H_4-p-CH_3)_2]_n$ – une condensation des espèces cycliques entre elles ensuite se traduisant par un phénomène de réticulation et donc la formation d'un résidu. Les groupements latéraux de certains polyaryloxyphosphazènes peuvent également participer à des réactions de couplage inter-chaînes conduisant alors à la réticulation du polymère.



Schéma 4 : Dégradation des polyaryloxyphosphazènes

L'influence de la nature des substituants R portés par le groupement phénoxy sur le comportement thermique des polydi(R-phénoxy)phosphazènes a également été étudiée. A partir des résultats obtenus lors de la dégradation du polydi(phénoxy) phosphazène [18], on peut supposer que dans tous les cas, au dessous de 300°C, n'interviennent que des coupures de chaîne sans dégradation importante (ce que confirment les mesures de viscosité intrinsèque et en chromatographie par perméation de gel). Ensuite et jusque 800°C le mécanisme de dégradation dépend de la nature de R. Quand R représente un groupement alkyl non polaire (ex. R=CH₃CH₂-, (CH₃)₃C-), la perte de masse relevée vers 400°C est d'environ 90 % et le résidu formé est stable jusqu'à 800°C. Dans ce cas la volatilisation des oligomères cycliques issus de la dépolymérisation est prépondérante. Par contre lorsque R représente un groupement

polaire (ex. CH₃O-, CH₃S-, (CH₃)₂N-), la perte de masse vers 400°C n'est plus que de 50 % avec formation d'un résidu stable jusque 700 – 800°C sous air. Dans ce cas la dépolymérisation s'accompagne de la condensation des espèces cycliques entre elles favorisant ainsi la réticulation et la formation d'un résidu important. L'obtention de résidus, suppose donc que la réticulation soit favorisée ou au moins plus rapide que la dépolymérisation. Le mécanisme de dégradation proposé dans le cas du polydi(phénoxy)phosphazène, repose sur la formation des espèces cycliques [N=P(OC₆H₅)₂]_{3,4}.suivie de la formation d'ions phosphazénium et phénoxyde (par rupture d'une liaison P-O), et de la condensation des cycles entre eux conduisant à la formation d'un résidu thermiquement stable (Schéma 5).



Schéma 5 : Mécanisme de dégradation du polydi(phénoxy)phosphazène

I.4. Utilisation des cyclo et polyorganophosphazènes comme agents retardateurs de flamme

Les cyclo et polyphorganosphazènes constituent donc une source potentielle de composés susceptibles de retarder la combustion des polymères organiques auxquels ils seraient associés. Différentes méthodes permettent d'obtenir ce résultat.

-Ils peuvent être introduits dans le polymère organique en tant qu'additifs, et cela concerne aussi bien les dérivés cycliques que les polymères.

- Ils peuvent être utilisés pour former des polymères hybrides dans lesquels le phosphazène est lié de manière covalente au polymère organique.

- Ils peuvent enfin être utilisés pour l'élaboration de revêtements de surface protecteurs de la chaleur.

Nous énumérons ci-dessous quelques travaux illustrant ces différentes possibilités.

I.4.1. Utilisation en tant qu'additifs

I.4.1.1. Les cyclophosphazènes

L'addition des trichloroéthoxy et p-bromophénoxy cyclotriphosphazènes à une résine polyester permet de passer d'un indice LOI de 18% à 21,6 et 24% respectivement [19,20].

L'addition au polystyrène de 10 et 20% du dérivé $N_3P_3[OC_6H_4P(O)(OPh)_2]_6$ conduit à des indices LOI de 24 et 26% respectivement, avec formation d'un résidu important [21], et celle de 33% des dérivés $N_3P_3(OR)_6$ (R=Ph, CH₂CF₃) à des indices de 45 (R=Ph) et 35% (R=CH₂CF₃) contre 17% pour le polystyrène.

Citons enfin l'addition du dérivé spiro $N_3P_3[O(O,NH)C_6H_4]_3$ au poly(butylène térephtalate) qui fait passer son indice LOI de 22 à 29%.

Le mécanisme d'ignifugation dans ces cas repose sur la volatilisation des cyclophosphazènes qui produit une phase gazeuse qui inhibe le développement de la flamme. C'est le cas en particulier pour $N_3P_3(OC_6H_5)_6$ avec le polystyrène et le poly(butylène térephtalate) [22,23]. Cependant si le polymère organique se dépolymérise avec formation d'espèces volatiles à une température inférieure à celle correspondant à la volatilisation du cyclophosphazène, ce dernier est alors sans effet. C'est ce que l'on observe dans le cas du mélange $N_3P_3(OC_6H_5)_6$ / PMMA [23].

I.4.1.2. Les polyphosphazènes

Nous nous limiterons ici à quelques exemples relatifs à l'utilisation des polyaryloxyphosphazènes copolymères.

Les copolymères (I) et (II) contenant un faible pourcentage de sites insaturés (groupements allyliques) additionnés à des polymères organiques compatibles tels les copolymères éthylène / propylène et butadiène / acrylonitrile, le polyvinylchloride ou un polyuréthane insaturé conduisent à des mousses présentant un bon comportement au feu et ne produisant que peu ou pas de fumée lors de leur combustion. Des indices LOI de 27 à 56 % ont été obtenus [24].

L'ajout du poly[bis (*p*-chlorophénoxy) phosphazène] (LOI 41,2 %) dans une matrice polystyrène, permet d'augmenter le LOI de 17% à une valeur qui varie dans l'intervalle 24,6 à 34,6%. Une bonne compatibilité entre les deux polymères est obtenue pour des taux de charge en polyphosphazène allant jusque 50%.

On peut enfin citer l'exemple des mousses souples obtenues à partir de mélanges du copolymère $[NP(OC_6H_5)OC_6H_4-4-secC_4H_9)]$ avec un élastomère silicone, le phényl vinyl polydiméthylsiloxane. Des indices d'oxygène de 39,9 à 53 % ont été obtenus [25].

I.4.2. Utilisation pour l'élaboration de polymères hybrides

Une autre méthode consiste donc à développer des systèmes hybrides dans lesquels le phosphazène retardateur de flamme est lié de manière covalente à une chaîne polymère. Cette approche qui concerne à la fois les cyclo et polyphosphazènes permet d'éviter la perte d'additif au cours du temps et de favoriser la formation de résidus.

Ces polymères hybrides peuvent être de trois types : Schéma 6

- Celui (a) dans lequel un polymère organique possède un cyclophosphazène comme substituant,
- Celui (b) dans lequel un cyclophosphazène est incorporé au sein même du squelette organique (polymères cyclolinéaires),
- Celui (c) dans lequel une chaîne polyphosphazène possède un polymère organique comme substituant.





I.4.2.1. Polymères possédant un cyclophosphazène comme substituant

Le principe général consiste à synthétiser un cyclophosphazène porteur d'une fonction polymérisable qui après polymérisation ou copolymérisation par voie radicalaire conduit au polymère hybride recherché Schéma (7).



Schéma 7

A titre d'exemple cette méthode a été utilisée avec succès pour préparer des homopolymères à partir des cyclophosphazènes $N_3P_3X_5(OR)CHCH_2$ X = Cl, F; R = C₆H₄C₆H₄ [26]; $N_xP_xCl_{2x-1}OCHCH_2$ [27] x = 3,4; $N_3P_3Cl_5ORO(O)CC(Me)=CH_2$ R = (CH₂)₂ [28], (CH₂)_{3,4} [29]; (NPCl₂)₂NP(Me)CH₂C₆H₄CH=CH₂ [30]. Tous les polymères ainsi obtenus se décomposent avec formation de résidus importants. Dans le cas des polymères obtenus à partir de N₃P₃Cl₅(OC₆H₄ C₆H₄)CH=CH₂ ces résidus qui dépendent de la masse moléculaire représentent 59 à 65% de la masse initiale à 800°C sous azote, et 55 à 63 % sous air.

Des copolymères ont été également synthétisés à partir des dérivés $N_3P_3X_4YR$ (X = F, Cl; Y = F, Cl, Me, *i*-Pr; R = C(Me)=CH₂, C(OEt)=CH₂; C₆H₄CMe=CH₂; CH₂C₆H₄CH=CH₂; OC₆H₄C₆H₄CH=CH₂; O(CH₂)₂OC(O)CMe=CH₂)) associés au styrène et au MMA. Pour la plupart des copolymères une augmentation de la stabilité thermique (par rapport à l'homopolymère organique) est observée, et des résidus importants sont également obtenus [28, 30-34].

homopolymère polyméthacrylate-cyclophosphazène Un а été obtenu par polymérisation radicalaire du (4-(méthacryloyloxy)phénoxy)penta(4 éthylphénoy) cyclotriphosphazène préparé par réaction du (4-hydroxyphenoxy)-penta(phénoxy) cyclotriphosphazene avec le methacryloyl chloride [35]. L'analyse thermique sous air de ce polymère comparée à celle du poly(phényl méthacrylate) montre que, l'introduction du cyclotriphosphazène permet d'améliorer sa stabilité thermique. La masse résiduelle à 500°C est en effet de 43% dans le cas du polymère hybride alors que le poly(phényl méthacrylate) est totalement décomposé à la même température.

Des copolymères hybrides PMMA- cyclophosphazène ou polystyrènecyclophosphazène ont également été synthétisés par copolymérisation initiale du MMA ou du styrène avec la diphenyl-p-styrylphosphine, suivie de la réaction du copolymère formé avec $N_3P_3(OR)_5N_3$ (R=Ph; CH₂CF₃) [23] (schéma 8). Une étude systématique des copolymères ainsi obtenus a été réalisée afin d'évaluer leurs performances retard au feu. A titre d'exemple dans le cas du polystyrène, pour un taux de charge de 10 mol %, en cyclophosphazène la valeur du LOI augmente de 22% (pour le polystyrène) à 28% (R= CH₂CF₃) et 33% (R=Ph). Les résidus obtenus à 650°C représentent 7,1 et 18,7% en poids respectivement.

Si le cyclophosphazène contient trois (ou plus) fonctions polymérisables, la croissance des chaînes se fait alors dans trois directions conduisant à la formation de matériaux réticulés (cyclomatrix polymères). Un exemple particulièrement intéressant concerne le polymère obtenu par polymérisation thermique du tri(aminophénoxy) tri(maléimidophénoxy)-cyclotriphosphazène [36]. Ce polymère possède en effet une remarquable stabilité thermique et sa décomposition thermique produit des résidus importants, 82% à 800°C sous azote, et 81% à 700°C sous air. Des tissus traités avec ce polymère ne brûlent pas dans l'oxygène pur (LOI 100%) même à 300°C.



Schéma 8

I.4.2.2. Polymères cyclolinèaires

Ils peuvent être obtenus par réaction d'un cyclophosphazène possédant deux substituants à extrémités réactives avec un dérivé difonctionnel..

Deux exemples illustrent cette possibilité :

- La réaction du 2,4-bis-(p-aminophénoxy)tétra(phénoxy)cyclotriphosphazène avec les chlorures de diacides ClC(O)RC(O)Cl (R=(CH₂)₈, C₆H₄, C₆H₄CH₂C₆H₄, C₆H₄SO₂C₆H₄) qui permet d'obtenir des polyamides cyclolinéaires qui se décomposent à des températures élevées avec formation de résidus importants et qui sont auto-extinguibles [37].

- Et la réaction de condensation entre le 2,2-bis(4-hydroxyphénoxy)bis[spiro(2',2''dioxy-1',1''-biphénylyl)]cyclotriphosphazène et l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) qui conduit à un polyuréthane cyclolinéaire dont la décomposition thermique sous air est caractérisée par une température T₁₀ de 320°C et la formation d'un résidu de 50% à 600°C. [38] (schéma 9).



Schéma 9

I.4.2.3. Polyphosphazènes possédant un polymère organique comme substituant.

La stratégie consiste ici à utiliser un polyphosphazène contenant des groupements organiques latéraux susceptibles de générer des radicaux libres lorsqu'ils sont traités par un peroxyde ou par irradiation UV. On peut citer pour exemple le travail de Gléria [39] relatif à l'utilisation d'un polyphosphazène porteur de groupements isopropylphénoxy qui par réaction avec le peroxyde de benzoyle génère des radicaux capables d'initier la polymérisation du styrène (Schéma 10). Le copolymère alors obtenu est beaucoup plus stable que le polystyrène.

L'analyse thermique indique en effet une perte de masse de 37,5% à 400°C contre 78,5% pour le polystyrène à la même température.



I.4.3. Revêtements de surface protecteurs.

Le principe consiste à greffer à la surface du polymère organique à protéger, un film de polyphosphazène possédant des propriétés anti-feu.

Nous citerons ici deux exemples :

- Un copolymère de type aryloxyphosphazène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique a été greffé à la surface de films et de fibres de polyéthylène ayant préalablement subis un traitement plasma oxygène afin d'y introduire des fonctions hydroxyle (schéma 11).

L'analyse thermogravimétrique sous air des films obtenus montre qu'alors que la décomposition du polyéthylène est totale à 480°C, il subsiste à la même température dans le cas des films greffés un résidu dont l'importance augmente avec la concentration de la solution de POPZ. Il est de 7,2% et 8,9% pour des concentrations de 60 et 90 gl⁻¹ respectivement [40].



Schéma 11

- Le second exemple concerne le greffage par voie radicalaire d'un polyaryloxyphosphazène porteur de fonctions allyliques à la surface du polyéthylène [40]. Le greffage repose cette fois sur une réaction entre macroradicaux de type polyphosphazène et polyéthylène. Un indice LOI de 24% contre 18% pour le polyéthylène vierge a pu être obtenu.

II. Présentation du polyphosphazène utilisé

II.1. Caractérisation

Le polyorganophosphazène (POPZ) qui sera utilisé dans ce travail est celui représenté dans le schéma (12). Ce copolymère qui a été synthétisé à l'échelle pilote par la société Atochem (Groupement de Recherches de Lacq) a été caractérisé par RMN ³¹P, ¹H et ¹³C. Les données correspondantes ainsi que quelques caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau (3).

Les analyses XPS, Infrarouge (ATR), ATG et DSC ont également été réalisées.

RMN ¹ H (δppm)	RMN ¹³ C (δppm)	RMN ³¹ P (δppm)	Autres caractéristiques	
0.66 (t, CH3(7))	155,4 (s, arom(12))	-17,8	Masse absolue	1327000
0.66 (d, CH3(8))	149,8(s, arom(4))		Poid spécifique réel (Kg/m3)	1100
1,34 (s, CH2(6))	144,8 (s,arom(9))		Taux de gel (%)	<1
2.29 (s, CH(5))	141,5 (arom(1))		Viscosité intrinsèque (ml/g)	102
2.9 (CH2(20))	127 (s, arom(3,3'))		<u>G.P.C. Mw</u>	663500
3.43 (s, CH3(13))	122,1(s,arom(10,10'))		<u>Mn</u>	78300
4.67 (CH2(22))	113,7(s,arom(11,11'))		Polydispersité (Mw/Mn)	9
5.49 (CH(21))	55,1 (s, CH3(13))		Taux de petites masses (%)	10
6.25 (m, arom)	41,1 (s, CH(5))			
6,75 (m, arom)	31,1 (s, CH2(6))		Indice Limites d'Oxygène	27
	21,6 (s, CH3(8))		Indice Mooney à 100°C ML (1+8	<u>)</u> 48
	12,1 (s, CH3(7))			

Tableau 3 : Données RMN ¹H, ³¹P, ¹³C et caractéristiques physicochimiques du POPZ utilisé



Schéma 12

II.1.1. Analyse XPS.

Elle a été obtenue à partir de films infiniment épais (pour l'analyse XPS). Le spectre photoélectronique global obtenu est représenté dans la figure (1). La répartition des différentes fonctions ainsi que les stoechiométries atomiques nO/nC, nN/nC, nP/nC et nP/nN sont reportées dans les tableaux (4) et (5).



Figure 1 : Spectre photoéléctronique global du POPZ

	C _{1s}	O _{1s}	P _{2p}	N _{1s}
Energie de liaison (eV)	285,0	533,2	134,3	398,0
% atomique expérimental	76,8	14,3	4,7	4,2
% atomique théorique	76,2	14,5	4,6	4,6

Tableau 4 : Energies de liaison et pourcentages atomiques

	nO /nC	nP/nC	nN/nC	nP/nN
Valeurs théoriques	0,19	0,060	0,06	1
Valeurs expérimentales	0,186	0,061	0,054	1,12

Tableau 5 : Rapports atomiques expérimentales et théoriques

Le spectre photoéléctronique global du POPZ montre la présence des photopics P_{2p} , C_{1s} , N_{1s} et O_{1s} , respectivement centrés sur 134,3 eV, 285 eV, 398 eV et 533,2 eV.

Les valeurs expérimentales des rapports atomiques nO/nC, nN/nC, nP/nC sont en accord avec la stoechiométrie massique sauf pour le rapport nP/nN légèrement supérieur à 1 en raison d'un excédent de phosphore dans les couches superficielles analysées.

Les spectres des photopics C_{1s}, N_{1s} et P_{2p} et O_{1s}sont représentés sur la figure 2.



Figure 2 : Spectres XPS des photopics C_{1s} , N_{1s} , P_{2p} et O_{1s}

Les attributions, les énergies de liaison, les pourcentages et les largeurs à mi-hauteur (L.M.H.) relatifs aux composantes du carbone et de l'azote sont rassemblés dans le tableau (6).

	Composantes du C _{1s}			Composantes du N _{1s}	
	<u>С</u> -Н	<u>C</u> -O-P	π-π*	- <u>N</u> =P-	- <u>N</u> =N-
Energie de liaison (eV)	285	286,5	291,5	397,8	399,9
L.M.H (eV)	1,43	1,43	1,29	1,39	1,39
(%)	76,2	22,5	1,3	91%	9

Tableau 6 : Données XPS des photopics C_{1s} et N_{1s}

Les résultats présentés ci-dessus amènent les remarques suivantes

- Le photopic C_{1s} présente trois composantes, les deux premières à 285 eV (76,2 %) et 286,5 eV (22,5 %) sont respectivement représentatives des atomes de carbone dans les groupements C-H appartenant aux substituants et dans les groupements C-O-P. La dernière à 291,5 eV (1,3 %) est attribuée à la structure de type shake-up de la transition π - π ^{*} des noyaux aromatiques.

- Les énergies de liaison relatives aux atomes P_{2p} et N_{1s} de la chaîne -P=N-P= sont respectivement de 134,3 et 398 eV, valeurs en accord avec celles obtenues par Gléria et al.[41] pour un poly(diphénoxyphosphazène) 133,9 et 397,7 eV.

- Le profil du photopic P_{2p} présente une légère asymétrie vers les hautes énergies de liaison (135,5 eV) qui pourrait être attribuée à un environnement plus oxygéné (P=O).

- Le photopic N_{1s} quant à lui présente deux composantes à 397,8 (91%) et 399,9 eV (9%). L'existence de ces deux composantes a déjà été signalée par Fewell dans le cas du poly[bis(trifluoroéthoxy)phosphazène] [42]. La première est caractéristique de l'azote dans le groupement -N=P- de la chaîne phosphazène, et à la seconde a été attribuée à des liaisons -N=N- résultant de réactions de branchement lors de la substitution du poly(dichlorophosphazène).

- L'énergie de liaison de l'oxygène O_{1s} à 533,2 eV est attribuée à l'oxygène intermédiaire de liaison entre les atomes de phosphore et les substituants (P-O-C). La légère asymétrie du pic O1s est ici observée vers les faibles énergies de liaison (531,5 – 532 eV).

II.1.2. Analyse Infrarouge

Le spectre IR(ATR) obtenu est représenté figure (3), et les attributions des bandes d'absorption correspondantes sont rassemblées dans le tableau (7).



Figure 3 : Spectre IR(ATR) du POPZ

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
3045 f	ν(С-Н)
2959 M 2850 f	v_{as} et v_s CH ₂ , CH ₃
1593 M 1507 f	v(C-C) aromatiques
1455 f	δs(CH2), δas(CH3)
1198 TF (br)	$v_{as}(P=N)$
1101 f	v _{as} (C-OCH3)
1038 M	δ (C-H) aromatiques
948 TF (br)	vP-O-(C), vP-N
838 F	δ(С-Н)
769 M	δ(CH) (phényl)
689 M	δ(C-C)(phényl)
543 F (br)	δ(PNP), δ(NPN)



II.1.3. Analyse thermique

II.1.3.1. ATG

Le POPZ utilisé, appartenant à la catégorie des poly(bis(R-phénoxy)phosphazènes) avec comme substituant majoritaire le groupement p-méthoxyphénoxy (-OC6H4-pOCH3), on pouvait s'attendre comme on l'a vu dans la partie (I. 3) à la formation d'un résidu important vers 400°C. La courbe de décomposition thermique représentée sur la figure 4, met effectivement en évidence la formation d'un résidu de l'ordre de 50% vers 500°C qui se décompose à partir de 600°C pour ne laisser qu'un résidu de 4% à 800°C. La courbe DTG met en évidence trois étapes principales de dégradation auxquelles correspondent des températures de pyrolyse maximum de 458, 490 et 690°C respectivement. Aux deux premières on peut faire correspondre d'une part la volatilisation d'espèces cycliques issues d'une réaction de dépolymérisation et d'autre part la libération des produits formés lors de leur condensation, la troisième correspondant à la décomposition du réseau ainsi formé. A la faible perte relevée vers 300°C (de l'ordre de 2,4%) peut correspondre la volatilisation d'espèces cycliques possédant majoritairement les substituants p-sec-butylphénoxy.



Figure 4 : Courbes ATG et DTG sous air (10°C/min) du POPZ

II.1.3.2. DSC

L'analyse en DSC du POPZ met en évidence la présence d'une transition vitreuse à $-3,5^{\circ}$ C. On peut rappeler ici que les homopolymères [NP(OC₆H₄-p-OCH₃)₂]_n, [NP(OC₆H₄-p-secC₄H₉)₂]_n, et le copolymère [NP(OC₆H₄-p-OCH₃)(OC₆H₄-p-secC₄H₉)]_n possèdent des températures de transition vitreuse de +16, -16 et -5° C respectivement [13, 43, 44]. La diminution de la Tg dans le copolymère s'explique par la disposition aléatoire de substituants de types différents qui transforme des polyaryloxyphosphazènes généralement thermoplastiques microcristallins en matériaux élastomères amorphes.

III. Greffage du POPZ à la surface du PA6

III.1. Réticulation du POPZ

Avant de réaliser la réaction du greffage, nous avons dans un premier temps étudié le comportement du POPZ lorsqu'il est soumis à un traitement plasma. Une première expérience a été réalisée consistant à soumettre à un plasma argon (P = 100 W, t=10 min, Débit Ar, 0,5 l/min) une solution du POPZ dans le chloroforme (concentration 100g/l) en présence de 3,5% du photoinitiateur (Darocur). Le POPZ obtenu dans ces conditions reste entièrement soluble dans le chloroforme, ce qui prouve l'absence de réticulation. Cette expérience a ensuite été renouvelée en portant la puissance et le temps de traitement à 250 W et 30 min respectivement, sans et avec amorceur. Dans les deux cas le polymère réticule et devient donc insoluble dans le chloroforme, cette insolubilité étant favorisée en présence de l'amorceur.

Dans ce polymère, les sites de réticulation les plus probables sont les groupements allyliques et une réticulation de type radicalaire à partir de ces substituants implique soit une réaction d'addition sur la double liaison, soit le départ d'un radical hydrogène accompagné de la formation d'une liaison C-C avec départ d'hydrogène [45] (Schéma 13).



Schéma 13 : Mécanisme de réticulation du POPZ sous plasma Argon

III.2. Greffage du POPZ sur PA6

Un film de 6µm d'une solution de POPZ dans le chloroforme (concentration 25g/l) en présence de Darocur (3.5%) a été déposé à la surface d'un film de PA6 qui a ensuite été soumis à un traitement plasma Argon (P = 250W, t = 30 min, $D_{Ar} = 0.51 / min$). Le spectre IR (ATR) du film après lavage au chloroforme pendant 60 heures et séchage à 70°C, montre qu'une réaction de greffage a bien eu lieu puisque l'on y relève toutes les bandes caractéristiques du POPZ ainsi que celles les plus intenses du PA6. (Figure 4)

Ces résultats montrent donc qu'il est possible de greffer de manière covalente le POPZ à la surface du PA6. Le mécanisme de greffage que l'on peut proposer sur la base des travaux de Montaudo et al [46] relatifs à la photo-décomposition du PA6 est le suivant (Schéma 14) :



Figure 4 : Spectre IR (ATR) du POPZ (a), du PA6 non traité (b), et d'un PA6 traité POPZ lavé et séché (c)



Schéma 14 : Mécanisme du greffage de POPZ à la surface du PA6

La même expérience a été renouvelée à partir du polydi[(phénoxy)(péthylphénoxy)phosphazène] (Schéma 14) qui bien qu'étant exempt de fonctions insaturées réticule lui aussi dans les mêmes conditions de traitement (par l'intermédiaire des fonctions p-éthylphénoxy).



Schéma 15 : polydi[(phénoxy)(p-éthylphénoxy)phosphazène]

Le spectre IR-(ATR) d'un film de PA6 traité avec ce copolymère puis lavé et séché est cette fois identique à celui du PA6 vierge. Cela conforte le mécanisme précédent qui supposait l'intervention des groupements allyliques, et montre que la réticulation seule ne peut expliquer la persistance du POPZ à la surface des films après lavage.

III.3. Influence de l'épaisseur du film de POPZ déposé.

Afin de juger de l'influence de l'épaisseur du film de POPZ porteur de la fonction allylique, déposé sur le PA6, nous avons déposé sur ce dernier un film de 25μ m d'une solution de POPZ de concentration 100g/l dans le chloroforme. Après traitement plasma argon (P= 250W, t=30 min, D_{Ar} = 0,51/min), lavage au chloroforme et séchage, le spectre IR(ATR) du film obtenu est identique à celui du PA6.

Cela peut s'expliquer par le fait que si le processus d'amorçage concerne surtout la surface du dépôt en contact avec la phase gazeuse , la propagation des espèces actives s'effectue à la fois en surface et dans la profondeur du film déposé. Lorsque l'épaisseur de ce dernier augmente, la migration de ces espèces devient alors le facteur limitant vraisemblablement en raison de l'intervention de réactions de terminaison.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps rappelé les différentes voies de synthèse des polyorganophosphazènes ainsi que quelques unes de leurs propriétés et décrit les principales méthodes permettant de les utiliser comme agents retardateurs de flamme pour l'ignifugation de polymères conventionnels.

Nous avons ensuite présenté le copolymère aryloxyphosphazène choisi pour cette étude, que nous avons caractérisé par RMN ¹H ¹³C et ³¹P , XPS, Infrarouge (ATR) et analyse thermique.

Nous avons enfin montré qu'un traitement plasma Argon de ce copolymère fonctionnalisé en présence d'un initiateur permettait à la fois de le réticuler et de le greffer de manière covalente à la surface d'un film de polyamide 6, sous réserve que le film du POPZ déposé ne soit pas trop épais.

Bibliographie

- [1]H. N. Stokes. Am. Chem. J. 1897, 19, 782.
- [2] H. R. Allcock, R.L. Kugel. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87:4216.
- [3] R. De Jaeger, M. Helioui, E. Puskaric. Eur. Pat. 26685, 1981.
- [4] M. Helioui, R. De Jaeger, E. Puskaric, J. Heubel. Makromol. Chem. 1982, 183,1137.
- [5] C.W. Allen, A.S. Hneihen. Phosphorus, Sulfur and silicon. 1999,144/146, 213.
- [6] C.W. Allen, A.S. Hneihen, E.S. Peterson. PCT Int. Appl. WO 0004074, 2000. Chem.
- Abstr. 132. 93835 (2000). Assigned to Lockheed Martin Idaho Technologies Company. USA.

[7] C.H. Honeyman, I. Manners, C.T. Morrisey, H.R. Allcock. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 7035.

[8] H.R. Allcock, C.A. Crane, C.T. Morrissey, J.M. Nelson, S.D. Reeves, C.H. Honeyman, I.Manners. *Macromolecules*. 1996, **29**, 7740.

[9] Camino, L. Costa. Reviews in Inorganic Chemistry. 1986, 8, 69;

[10] M. Banks, J.R. Ebdon, M. Johnson. Polymer. 1993, 34, 4547.

[11] E.D. Weil, S.V. Levchik, M. Ravey, W.M. Zhu. *Phosphorus, sulphur silicon*. 1999, **146**, 17.

[12] S.G. Fedorov, G.S. Goldin, V.A. Rusakov, E.V. Kotova, S.F. Kravtsova, G.S. Nikitina,

A.L. Lomonosov, N.L. Sinko, N.E. Tikhonenkova. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.) 1986, 61, 327.

- [13] E.J. Quinn, R.L. Dieck. J. Fire Flammability. 1976, 7, 5.
- [14] J.E. Thompson, K.A. Reynard. J. Appl. Polym. Sci. 1977, 21, 2575.
- [15] R.E. Singler, N.S. Schneider, G.L. Hagnauer. Polym. Eng. Sci. 1975, 15, 321.
- [16] D.F. Lawson, T.C. Cheng. Fire Research. 1977/78, 1, 223.

[17] T.N. Bowmer, R.C. Haddon, S. Chichester-Hicks, M.A. Gomez, C. Marco, J.G. Fatou. *Macromolecules*. 1991, 24, 4827.

- [18] H. Allcock, G.S. McDonnell, G.H. Riding, I. Manners. Chem. Mater. 1990, 2, 425.
- [19] R.M. Murch, U.S. Pat. 1977, 4,002,596; Chem. Abstr. 1987, 86, 73826j.
- [20] D.R. Brackenridge, U.S. Pat. 1978, 4,079,035, Chem. Abstr. 1978, 89, 44646g.
- [21] H.R. Allcock, J.P. Taylor. Polym. Eng. Sci. 2000, 40, 1177.
- [22] G.F. Levchik, Y.V. Grigoriev, A.I. Balabanovich, S.V. Levchick, M. Klatt. Polym. Int. 2000, 49, 1095.
- [23] H.R. Allcock, T.J. Hartle, J.P. Taylor, N.J. Sunderland. Macromolecules. 2001, 34, 3896.
- [24] R.L. Dieck, E.J. Quinn. U.S. Pat. 1977;4;061;606. Chem. Abstr. 1978, 88, 51619h.

- [25] R.L. Dieck, E.J. Quinn. U.S. Pat 1977, 4,026,839. Chem. Abstr., 1977, 87, 24536b.
- [26] K. Inoue, M. Nakano, M. Takagi, T.Tanigaki. Macromolecules. 1989, 22, 1530.
- [27] D.E. Brown, K. Ramachandran, K.R. Carter, C.W. Allen. *Macromolecules*. 2001, **34**, 2870.
- [28] D.E. Brown, C.W. Allen. J. Inorg. Organomet. Polym. 1991, 1, 189.
- [29] C.W. Allen, R.F. Hayes, C.N. Myer, A.S. Freund, M.E. Kearney. *Phosphorus. Sulfur Silicon, Relat. Elem.* 1996, **79**, 109.
- [30] G. Bosscher, R.H. Wieringa, A.P. Jekel, J.C. Van de Grampel. J. Inorg. Organomet. Polym. 1996, 6, 255.
- [31] C.W. Allen, R.P. Bright. Macromolecules. 1986, 19, 571.
- [32] J.G. DuPont, C.W. Allen. Macromolecules. 1979, 12, 169.
- [33] K. Inoue, H. Nakamura, S. Ariyoshi, M. Takagi, T.Tanigaki. *Macromolecules*. 1989, 22, 4466.
- [34] I. Selvaraj, V. Chandrasekhar, Polymer. 1997, 38, 3617.
- [35] I. Dez, R. De jaeger. *Macromolecules*. 1997, **30**, 8262.
- [36] D. Kumar, G.M. Fohlen, J.A. Parker. Macromolecules. 1983;16;1250.
- [37] Y.W. Chen-Yang, Y.H. Chuang. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem.* 1993, **76**, 521.
- [38] I. Dez, R. De jaeger. J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89 1925.
- [39] M. Gleria, A. Bolognesi, W. Porzio, M. Catellani, S. Destri, G. Audisio, *Macromolecules*, 1987, **20**, 469.
- [40] V. Doyer. Thèse Université des Sciences et Technologies de Lille. France 1995.
- [41] M. Gleria, F. Minto, R. Braglia, F. Garbassi, G. Giannotta, L. Meda, R. Po. J. Inorg. Organomet. Polym. 2000, 10, 23.
- [42] L.L. Fewell. J.Appl.polym.Sci. 1990, 41, 391
- [43] T.N. Bowmer, R.C. Haddon, S. Chichester-Hicks, M.A. Gomez, C. Marco, J.G. Fatou. *Macromolecules*. 1991, **24**, 4827.
- [44] R.L. Dieck, E.J. Quinn. US Patent, 1977, 4,053,456, *Chem Abstr* 87, 20257 lu, 1977, assigned to Armstrong Cork Co.
- [45] H.R. Allcock. *Chemistry and applications of polyphosphazenes*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken New Jersey.2003.
- [46] G. Montaudo. Macromolecules, 2003, 36, 7499

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET GREFFAGE DU POLYETHYLENE GLYCOL METHACRYLATE PHOSPHATE (polyEGMAP) ET DU COPOLYMERE POPZ/EGMAP A LA SURFACE DU PA6 Dans le premier chapitre, nous avons montré qu'il était possible de greffer un polyorganophosphazène porteur d'une fonction allylique à la surface du PA6. Cependant, la fonction allylique étant difficilement polymérisable sous plasma argon, il nous est apparu important d'utiliser un agent de couplage en l'occurrence l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMAP) (Schéma 1). Le choix de ce composé reposait sur deux critères : d'une part il possède une fonction méthacrylate facilement polymérisable sous plasma par comparaison à la fonction allylique, et d'autre part il contient la fonction phosphate qui joue un rôle important en ce qui concerne l'amélioration de la stabilité thermique. De plus des exemples dans la littérature ont montré [1], que la copolymérisation des phosphazènes avec les acrylates était possible dès lors que le phosphazène présente sur ses substituants des sites permettant la polymérisation.



Schéma 1

Dans ce chapitre nous aborderons successivement :

- L'étude de la polymérisation de l'EGMAP sous plasma argon
- Le greffage initié par plasma du poly(EGMAP) à la surface du PA6
- L'étude de la copolymérisation du POPZ avec l'EGMAP
- Enfin le greffage du copolymère (POPZ-EGMAP) à la surface du PA6

I. Polymérisation de l'EGMAP et caractérisation des polymères obtenus

I.1. Etude de la polymérisation de l'EGMAP par résonance paramagnétique électronique (RPE)

L'analyse RPE du polyEGMAP obtenu après polymérisation par plasma du monomère EGMAP fournit le spectre représenté ci-dessous (figure 1) :



Figure 1 : Spectres RPE simulé et expérimental du polyEGMAP

Ce spectre reste le même quelque soit la puissance du générateur et le temps d'exposition choisis pour le traitement plasma. Seule la concentration en radicaux analysés varie.

Kuzuya et al. [2] ont obtenu le même résultat lors de l'irradiation du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par un plasma Argon. Ce spectre est aussi identique à celui obtenu dans le cas de l'irradiation des résines acryliques par les rayons X, γ , ou UV. Il a été attribué au radical de terminaison, qui apparaît lors de l'étape de propagation de la réaction de polymérisation [3] (Schéma 2).



Schéma 2 : Représentation du radical analysé par RPE

Il présente neuf pics (cinq majeurs et quatre épaulements) qui peuvent s'expliquer par un couplage hyperfin entre l'électron non-apparié, les trois protons du groupement méthyle et les deux protons du groupement méthylène.

Les études réalisées par Kuzuya et al. [2] relatives aux radicaux créés lors de l'irradiation plasma du PMMA, ont montré qu'aux deux protons du groupement méthylène correspondent deux constantes de couplage hyperfines différentes (liaisons C-H non symétriques par rapport à l'orbitale p du carbone radical).On a donc comme couplage hyperfin :

- un quadruplet avec les trois protons du groupement CH₃, avec comme constante de couplage 22,53 Gauss,

- un doublet avec le premier proton du groupement CH_2 (le plus proche du radical), avec comme constante de couplage 14,3 Gauss,

- un doublet avec le second proton du groupement CH_2 (le plus éloigné du radical), avec comme constante de couplage 8,02 Gauss.

Le spectre simulé avec ces constantes de couplage présenté figure (1), est en parfait accord avec le spectre expérimental.

L'analyse RPE va ainsi nous permettre, d'étudier la concentration et le vieillissement des radicaux formés lors de la polymérisation de l'EGMAP par plasma Argon.

I.1.1. Influence des paramètres du plasma sur la concentration des radicaux

Le but de cette étude est de déterminer l'évolution de la quantité de radicaux formés, en fonction du temps de traitement et de la puissance du générateur. Elle sera prise comme référence pour avoir une idée de la quantité des radicaux réactifs responsables de la réaction de polymérisation et du greffage du monomère sur un substrat.

I.1.1.1. Influence du temps de traitement

La figure (2) représente l'évolution de la quantité des radicaux formés lors de l'exposition du monomère EGMAP au plasma Argon, en fonction du temps de traitement.



Figure 2 : Evolution de la quantité des radicaux formés en fonction du temps pour une puissance de 100 W

Cette courbe montre que la concentration des radicaux augmente avec la durée de traitement. Cette évolution est liée à la quantité d'énergie fournie par la phase plasmagène au monomère, laquelle augmente avec le temps d'exposition.

I.1.1.2. Influence de la puissance

La figure (3) représente la variation de la concentration de radicaux formés en fonction de la puissance micro-onde utilisée.

La courbe présente cette fois deux phases (I et II). Dans la phase I entre 0 et 400W, une croissance très nette de la quantité de radicaux formés est observée lorsque l'on augmente la puissance du générateur. Pour des puissances plus élevées, supérieures à 400 W, phase II, la concentration des radicaux diminue brutalement, d'un facteur 3 entre 400 et 500 W.

Cette diminution de la densité de radicaux peut s'expliquer par le fait que la cinétique des réactions de terminaison devient plus rapide que celle de la réaction de formation des radicaux. Cela montre que l'augmentation de l'un des paramètres contrôlant le plasma n'entraîne pas toujours une augmentation de l'effet recherché (vitesse de formation des radicaux, vitesse de polymérisation).


Figure 3 : Evolution de la quantité des radicaux formés en fonction de la puissance pour une durée d'exposition de 10 min

Le produit de la puissance par le temps, E=P (W).t (sec), permet d'obtenir la quantité d'énergie fournie par le plasma d'argon qui est transférée au monomère lors du traitement. Le tableau (1) regroupe l'énergie fournie et la concentration des radicaux formés pour six expériences différentes auxquelles correspondent les couples puissance – temps t=10 min, P=100, 200 et 300W et P=100W, t=10, 20, 30 min.

	a	b	с	a'	b'	c'
(P(W),t(min))	(100,10)	(100,20)	(100,30)	(100,10)	(200,10)	(300,10)
$E = [(P.t) \times 60] (kJ)$	60	120	180	60	120	180
DI (RPE)	1	1,5	2	1	1,5	2

Tableau 1 : Energie fournie par le plasma argon et concentration en radicaux pour

 différentes conditions de traitement. (a et a' correspondent à deux expériences différentes)

On remarque que pour chaque couple (a,a'), (b,b') et (c,c'), pour lesquels la quantité d'énergie fournie par le plasma est identique, la densité en radicaux formés est également identique. Ce résultat montre que les mesures obtenues sont cohérentes et reproductibles.

<u>I.1.1.3.</u> Influence des paramètres du plasma sur le vieillissement des radicaux <u>formés</u>

Le vieillissement à l'air ambiant des radicaux formés lors de la polymérisation du méthacrylate phosphate a été étudié. Selon les conditions de traitement plasma utilisées leur disparition s'est avérée ne pas être équivalente. La figure (4) montre l'évolution des rapports entre la concentration des radicaux existant à un instant donné et leur concentration initiale, en fonction du temps d'exposition à l'air, pour différentes conditions de traitement plasma (P(W), t(min)),



Figure 4 : Evolution du pourcentage des radicaux libres en fonction de temps d'exposition

A l'exception de l'expérience (100 W, 20 min), on remarque que l'évolution de la concentration des radicaux, formés suit deux cinétiques. Une cinétique rapide pour des traitements mettant en jeu des énergies dans la gamme [720 – 600 kJ], et une autre plus lente

pour des énergies dans la gamme [360 – 120 kJ]. On peut penser que cette différence de comportement est liée à la mobilité des macroradicaux de propagation formés. Une grande énergie doit être à l'origine de scissions de chaînes importantes conduisant à la formation de macroradicaux plus courts donc plus mobiles et plus réactifs ce qui doit favoriser le processus de terminaison bimoléculaires (combinaison-disproportion) et la réaction avec l'oxygène de l'air.

I.2. Caractérisation de l'EGMAP et du polyEGMAP

Les polymères obtenus à partir de la polymérisation induite par un plasma d'argon de l'EGMAP ont été analysés par IR (ATR), XPS et ATG.

I.2.1. Caractérisation par spectroscopie InfraRouge (ATR)

1.2.1.1. Caractérisation de l'EGMAP

Les spectres IR (ATR) du composé EGMAP, de l'éthylène glycol diméthacrylate phosphate (EGDMAP), de l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) et de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) (schéma 2) ont été réalisés et comparés en vue de mettre en évidence dans les cas de l'EGMAP et de l'EGDMAP, la contribution des groupements phosphate, et leur évolution lors du passage des monomères aux polymères. Les spectres correspondants sont représentés figure (5), et le tableau (1) rassemble les attributions des différentes bandes d'absorption caractéristiques des différents monomères.



Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6



Figure 5 : Spectres IR(ATR) des monomères HEMA (a), EGDMA (b), EGMAP (c),

EGDMAP (d)

EGMAP	EGDMAP	HEMA	EGDMA	Attributions
		3423 m		ν(OH)
2958 f	2958 f	2959 f	2959 f	$v_{as}(CH_3)$
2927 f	2932 f	2924 f	2924 f	$v_{as}(CH_2)$
2890 f	2895 f	2898 f		$v_{s}(CH_{3})$
2250	2250			ν _{он} (Р–ОН)
2200	2200			,
1716 5	1716 E	1715 F	1714 E	v(C=0)
	1/10 F	1/13 F 1/04f	1/14 F	v (C=O)
1684 F	1684 1	16841	1 () 7	V(C-O)liaisons H
1634 m	1634 m	1637 m	1637 m	V(C=C)
1450 m	1450 m	1454 m	1452 m	ν (C-H)
1315 m	1315 m	1318 m	1315 m	v_{as} (C-O-C)
1296 m	1296 m	1296 F	1296 F	v_{as} (C-O-C)
1164 F	1162 F	1160 TF	1143 TF	v_{s} (C-O-C)
1240 f	1240 f			v (P=O)
1066 m	1062 m			v (P-O-C)
980 TF	985 F			v (P-O-H)
				, (1 0 11)
948 m	940 TF	942 TF	940 TF	$\delta (=CH_2)_{waging}$
813 m	813 m	814 m	813 m	$\delta (= CH_2)$
				o (CI12)twisting

Tableau 2 : Attribution des bandes d'absorption pour les différents monomères

Ce qui différencie ces spectres, c'est surtout le massif large et de forte intensité situé entre 900 et 1100 cm⁻¹ dans les cas de l'EGMAP et de l'EGDMAP. Dans ce massif la bande forte relevée vers 940 cm⁻¹ est attribuable à la vibration δ (=CH2) (waging) [4]. La largeur de ce massif tient au fait que l'on y retrouve les modes de vibrations d'élongation représentatives de v P-O-(C) et v P-O-(H) [5], ainsi que celui correspondant à la vibration d'élongation v(C-C) dans C-CH₃[4].

Dans le spectre de l'HEMA, le groupement hydroxyle est caractérisé par une bande moyennement large centrée sur 3423 cm⁻¹, caractéristique d'une vibration d'élongation v (OH) perturbée par des liaisons hydrogène intermoléculaires R-O-H----O=C [4]. Dans ceux de l'EGMAP et de l'EGDMAP, les bandes v(P)-O-H sont très larges et centrées sur 2239 et 2958 cm⁻¹. Elles sont également caractéristiques de liaisons hydrogène importantes impliquant à la fois les groupements carbonyle et phosphoryle [5]. A la bande centrée sur 2958 cm⁻¹ se superposent celles représentatives des vibrations d'élongation v(C-H) dans –CH₃ et –CH₂- (2958-2898 cm⁻¹)

Une autre différence notable concerne la bande caractéristique de la vibration d'élongation du groupement carbonyle. Alors que dans le cas de l'EGDMA non soumis aux liaisons hydrogène, elle se présente sous la forme d'un singulet à 1714 cm⁻¹, dans ceux de l'HEMA, de l'EGMAP et de l'EGDMAP elle présente deux composantes, un simple épaulement dans le premier cas et deux bandes bien distinctes à 1716 et 1684 cm⁻¹ dans les autres. Ces deux composantes sont d'égale intensité dans l'EGMAP, celle à 1684 cm⁻¹ étant nettement moins intense dans l'EGDMAP. Zusuki et *al.*[6] attribuent ces deux bandes aux groupements C=O libres (1716 cm⁻¹) et engagés dans des liaisons hydrogène (1684 cm⁻¹). La baisse d'intensité de la composante à 1684 cm⁻¹ quand on passe du monométhacrylate phosphate au diméthacrylate phosphate est à relier à la perte d'une liaison P-O-H dans le second cas.

La différence entre l'EGMAP et l'EGDMAP, se traduit aussi par l'apparition d'un pic à 1240 cm⁻¹ qui dans l'EGMAP n'apparaît que sous la forme d'un épaulement peu visible de la bande vers 1160 cm⁻¹. Le domaine d'absorption correspondant à la vibration d'élongation du groupement phosphoryle dans les composés comportant des liaison P-OH, se situant vers 1250 cm⁻¹ dans ceux de type RO-P(=O)(OH)₂ et de 1210 à 1250 cm⁻¹ dans ceux de type (RO)(R'O)P(=O)OH [5], nous attribuons ce pic à la v P=O. Il est d'autant plus visible que la v(C=O) vers 1684 cm⁻¹ est de faible intensité donc que les liaisons hydrogène sont moins importantes. Dans tous les composés les bandes situées vers 1160, 1296 et 1315 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'élongation C-O-C dans les groupements ester [4], et celle à 1450 cm⁻¹ à la vibration de déformation δ (C-H) (sissoring) de CH₂ dans –CH₂-O-C=O [7].

Enfin les autres bandes communes à tous les spectres et caractéristiques de la fonction méthacrylate sont situées à 1634 cm⁻¹ v (C=C) et 813 cm⁻¹ δ (=CH₂ twist) [4,8].

I.2.1.2. Caractérisation du polyEGMAP

I.2.1.2.i. Passage des monomères au polymères

Les spectres IR(ATR) des monomères EGMAP et EGDMAP et des polymères polyEGMAP et polyEGDMAP sont représentés figure (6).



(b), EGMAP (c) et polyEGMAP (d)

Le passage des monomères aux polymères obtenus par traitement plasma argon, se traduit principalement par une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques de la fonction méthacrylate à 1634 cm⁻¹ v(C=C), 940 et 813 cm⁻¹ (δ =CH₂). On note également une diminution de l'intensité des bandes vers 1295 cm⁻¹ et 1315 cm⁻¹ qui n'apparaissent plus que sous la forme d'épaulements. Ces dernières sont en fait caractéristiques des vibrations

d'élongation C-C(=O)-O dans les esters insaturés (cas des monomères), alors que celle vers 1160 cm⁻¹ concerne la même vibration à la fois dans les esters insaturés et saturés (cas des polymères). Dans le cas du polyEGMAP, on observe la transformation du doublet représentatif de la v (C=O) dans le monomère en une bande large centrée sur 1694 cm⁻¹ avec un léger épaulement à 1714 cm⁻¹. Dans celui du polyEGDMAP, la v (C=O) présente toujours deux composantes à 1716 et 1691 cm⁻¹, cette dernière étant cependant plus intense que celle présente dans le monomère. Cela montre que les liaisons hydrogène sont plus importantes dans les polymères que dans les monomères.

I.2.2. Caractérisation par spectroscopie XPS

Un film de polyEGMAP a été synthétisé par plasma argon puis analysé par XPS. Le spectre global représenté figure (7), met en évidence la présence des photopics C_{1s} , O_{1s} , et P_{2p} respectivement centrés sur 285 eV, 533,2 eV et 134,5 eV.



Figure 7 : Spectre général d'un film d'EGMAP

Les rapports atomiques calculés sont reportés dans le tableau (3).

	nO/nC	nP/nC	nO/nP
Rapports expérimentaux	0,65	0,10	6,7
Rapports théoriques	1,0	0,17	6,0

Tableau 3 : Rapports atomiques théoriques et expérimentaux

Les résultats montrent que les rapports atomiques expérimentaux nO/nC et nP/nC sont sensiblement inférieurs aux rapports atomiques théoriques avec un déficit plus important au niveau du phosphore.

La figure (8) regroupe les spectres des photopics C_{1s} , O_{1s} et P_{2p} .



Figure 8 : Spectres XPS des photopics C_{1s}, O_{1s} et P_{2p}

Le spectre du photopic C_{1s} peut être décomposé en trois composantes. Une composante majeure à 285 eV (55,5 %), la seconde à 286,8 eV (30%) et la dernière à 288,9 eV (14,5%). La composante à 285 eV est attribuable aux atomes de carbone faiblement polarisés C-C, C-H, celle à 286,8 eV aux atomes de carbone <u>C</u>-O et celle à 288,9 eV aux atomes de carbone <u>C</u>(O)-O, les deux dernières étant dans le rapport 1/2 conformément à la formulation moléculaire théorique.

Les attributions, les énergies de liaison, les pourcentages et les largeurs à mi-hauteur (LMH) relatifs à ces composantes, sont rassemblés dans le tableau (4).

Composantes du photopic C _{1s}	<u>C</u> H ₂ -CH	-O- <u>C</u> H ₂ -	- <u>C</u> (O)-O-
Energie de liaison (±0,2 eV)	285 eV	286,8 eV	288,9 eV
Largeur à mi-hauteur (LMH)(eV)	1,6	1,6	1,6
(%)	55,5	30	14,5

 Tableau 4 : Données XPS du photopic C1s

Le motif polyEGMAP contient six atomes d'oxygène auxquels correspondent les cinq groupements C=<u>O</u>, C-<u>O</u>-C, P-<u>O</u>-C, P=<u>O</u> et P-<u>O</u>-H, auxquels il faut ajouter ceux impliqués dans des liaisons hydrogène. Les électronégativités du carbone et du phosphore étant peu différentes, on peut supposer qu'il en est de même pour les énergies de liaisons C=O et P=O d'une part et C-O-C et P-O-C d'autre part. Le photopic O_{1s} présente trois composantes d'égales intensités à 531,7 eV, 532,9 eV et 533,7 eV. La composante à 531,7 eV peut donc être associée aux oxygènes C=<u>O</u> et P=<u>O</u> celle à 532,9 eV aux oxygènes C-<u>O</u>-P et C-<u>O</u>-C, et la composante à 533,7 eV aux deux oxygènes P-<u>O</u>-H liés ou libres. Ces attributions sont en accord avec les travaux d'Ariza et *al*.[9] relatif à l'analyse XPS de l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique et Zhu et *al*.[10] relatif à l'analyse XPS du méthacrylate CH₂=C(CH₃)-C(O)OCH₂CH(OH)CH₂OP(O)(C₂H₅O)₂.

Les attributions, les énergies de liaison, les pourcentages et les largeurs à mi-hauteur relatifs aux composantes de l'oxygène, sont rassemblés dans le tableau (5).

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6

Composantes du photopic O _{1s}	P= <u>O</u> C= <u>O</u>	Р- <u>О</u> -С С- <u>О</u> -С	P- <u>O</u> -H (libres et liés)
Energie de liaison (±0,2 eV)	531,7 eV	532,9 eV	533,7 eV
Largeur à mi-hauteur (LMH)	1,6	1,6	1,6
(%)	33,3	33,3	33,3

Tableau 5 : Données XPS du photopic O1s

Le photopic P_{2P} présente une seule composante à 134,5 eV qui correspond au phosphore $-O-P(O)-(OH)_2$. Cette valeur est en accord avec les travaux de Zhu et coll.[10] et Ariza et coll.[9]. Les premiers situent l'énergie de liaison du phosphore dans les groupements P-O-C ou PO_3^- dans le domaine 134-135 eV. Les seconds caractérisent le phosphore de l'acide di-(2- ethylhexyl)phosphorique à 134 eV.

I.3. Analyse thermogravimétrique

La courbe d'analyse thermogravimétrique du polyEGMAP obtenu par plasma est représentée figure (9).



Figure 9 : Courbe ATG sous air (10°C/min) et DTG du polyEGMAP

Les courbes ATG et DTG du PolyEGMAP, indiquent une décomposition thermique en deux étapes majeures. Les températures et les vitesses de dégradation maximales Tmax et Vmax sont respectivement 292 °C et 0,75 %/°C pour la première, 625 °C et 0,12 %/°C pour la seconde. Les résidus formés à 500°C et 800°C sont de l'ordre de 51% et 21 % respectivement. La faible perte de masse entre 50 et 120°C peut être attribuée au départ de l'eau adsorbée à la surface du polyEGMAP. Par analogie aux travaux de Perng et *al.*[11] relatifs à l'analyse Tg/MS de la décomposition thermique de poly[diéthyl-2-(méthacryloyloxy)éthyl phosphate] (polyDMAP), on peut supposer que le mécanisme de la décomposition vers 292°C, repose sur deux réactions successives. La première consiste en une hydrolyse initiale de la liaison phosphate ester par l'eau existant dans l'échantillon, ce qui provoque une formation majoritaire d'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) et de H₃PO₄ (réaction 4a), ce dernier subsistant en phase condensée. La deuxième repose sur une scission aléatoire de la chaîne polymère avec la formation entre autre d'acétaldéhyde et d'eau (réaction 4b).





Schéma 4

La formation d'eau provient soit de la condensation de l'acide phosphorique (réaction 5(a)) soit de la formation d'anhydride à travers des réactions intra et intermoléculaires (réaction 5(b) et 5(c)).

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6



Schéma 5

La formation de H₃PO₄ et de l'ester EtOP(O)(OH)₂ est confortée par l'analyse des spectres RMN solide du ³¹P d'échantillons de polyEGMAP ayant été dégradés à 200, 300, 400 et 650°C. Alors que dans le spectre du polyEGMAP on ne met en évidence qu'un signal à δ =0,64 ppm caractéristique du phosphore dans le groupement (HO)₂(O)P-O-CH₂-, on note dans celui du résidu obtenu à 200°C la présence de deux signaux à 0,22 et -0,61 ppm, le second disparaissant progressivement aux températures plus élevées. Dans le spectre du résidu à 650°C ne subsiste qu'un massif large proche de 0 ppm (-0,22 ppm) caractéristique du phosphore dans les acides phosphoriques. Il est logique d'attribuer le signal à 0,22 ppm à H₃PO₄. Perng et *al* ont également montré que la réaction (4b) est accompagnée d'un dégagement de composés cycliques tels que : le diméthyle benzène, le triméthyle benzène, le toluène et le 1,4-dioxane, leur libération se poursuivant au-delà de 340°C. A ce dégagement, correspond un phénomène de carbonisation qui conduit à la formation d'un résidu important. La libération de ces composés cycliques, montre que la réaction de carbonisation durant la scission du polymère (réaction 4b), est le mécanisme prédominant. Ce phénomène de carbonisation a également été mis en évidence par Zhu et *al.*[10] lors des analyses : IR, Raman et XPS des résidus obtenus à partir d'un méthacrylate phosphate à des températures supérieures à 270°C. Ces analyses ont montré qu'à haute température, on favorise la dégradation de la chaîne alkyle et du groupement carbonyle, ce qui conduit à la formation des structures aromatiques polynucléaires. La structure P-O-P obtenue par la polycondensation des composés phosphorés subsistant en phase condensée, joue alors le rôle d'agent réticulant reliant ces différentes espèces aromatiques. Ce mécanisme de réticulation conduit à la formation de résidus thermiquement stables.

La masse résiduelle obtenue à 500°C (51%) est supérieure à celle obtenue lors de la dégradation du polyDMAP (de l'ordre de 24 %). Comme nous l'avons vu précédemment, les composés phosphorés jouent à haute température le rôle d'agent réticulant en phase condensée. Or lors de la dégradation du PolyDMAP, Perng et *al* ont identifié la présence du triéthylphosphate en phase gaz ce qui a pour effet de diminuer l'importance des réactions de réticulation en phase condensée. Par contre, dans le cas du polyEGMAP la formation de l'acide phosphorique est favorisée et ce dernier subsistant entièrement en phase condensée, permet une augmentation du taux de réticulation.

I.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons dans un premier temps réalisé une analyse RPE du polymère obtenu par polymérisation induite par un plasma argon du monomère EGMAP. Cette étude nous a permis de déterminer la nature du radical formé lors de la réaction. Elle nous a également permis de suivre l'évolution de la quantité des radicaux formés ainsi que leur cinétique de disparition à l'air ambiant en fonction du temps de traitement et de la puissance utilisés. Les résultats obtenus ont montré :

- que la concentration des radicaux augmente avec la durée de traitement, donc avec l'augmentation de la quantité d'énergie fournie par le plasma.
- que pour un même temps de traitement, la concentration des radicaux formés augmente avec la puissance du générateur tant que cette dernière ne dépasse pas 400 W, mais qu'ensuite elle chute brutalement. Leur nature ne changeant pas, cela est vraisemblablement dû à une augmentation de la vitesse des réactions de terminaison.
- que le vieillissement à l'air ambiant des radicaux formés est lent lorsque la quantité d'énergie fournie par le plasma est moyenne (entre 120 et 360 KJ), et rapide au-delà.

L'analyse IR (ATR) des monomères EGMAP et EGDMAP a été réalisée et comparée à celles de méthacrylates non phosphorés. Cette analyse nous a permis d'une part de mettre en évidence la contribution des groupements phosphate dans l'EGMAP et l'EGDMAP, et d'autre part de suivre leur évolution lors du passage des monomères aux polymères. La présence de liaisons hydrogène impliquant à la fois les groupements carbonyle et phosphoryle a été mise en évidence, ces dernières étant plus importantes dans les polymères que dans les monomères.

L'analyse XPS d'un film de polyEGMAP a également été effectuée à titre de référence.

L'analyse thermogravimétrique sous air du polyEGMAP comparée à celle d'un composé de la même famille, le poly[diéthyl-2-(méthacryloyloxy)éthyl phosphate] permet de proposer un mécanisme de dégradation en deux étapes. La première repose sur une initiation de la dégradation résultant de l'hydrolyse du polymère par l'eau adsorbée avec libération d'hydroxyéthyl méthacrylate phosphate (HEMA) et d'acide phosphorique H₃PO₄ et la seconde sur une scission aléatoire de la chaîne polymère avec formation d'eau et d'acétaldéhyde. A haute température le phénomène de carbonisation devient le mécanisme prédominant, ce qui conduit à la formation des résidus thermiquement stables représentant 51% à 500°C et 21 % à 800°C.

II. Greffage du polyEGMAP à la surface de PA6

Le greffage de poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) à la surface du PA6 pouvait laisser espérer obtenir une amélioration de la stabilité thermique de ce dernier. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'effet d'un plasma argon sur des films de PA6 imprégnés d'EGMAP. La caractérisation par IR (ATR), XPS et MEB des films ainsi traités ainsi que l'étude de leur stabilité thermique sont présentés ci-dessous.

II.1. Caractérisation du PA6 greffé polyEGMAP

II.1.1. Caractérisation par spectroscopie InfraRouge (ATR)

Une série d'expériences destinées à rechercher les meilleures conditions de traitement plasma argon, ainsi que le solvant de lavage permettant de s'assurer de greffage du polyEGMAP a d'abord été réalisée. Elle nous a permis de retenir une puissance de 250 W, un temps de traitement de 30 min et un débit en argon de 0,5 l/min comme conditions de traitement, et l'utilisation de l'éthanol solvant de l'EGMAP et du polyEGMAP pour le lavage des films. La figure (10) représente le spectre d'un film de PA6 greffé polyEGMAP après lavage et séchage comparé à celui du PA6 vierge.



Figure 10: Spectres IR(ATR) du PA6 non greffé (a) et du PA-6 greffé PolyEGMAP (b)

Le spectre du PA6 traité et lavé, montre la présence de toutes les bandes du PolyEGMAP. La présence des deux bandes d'absorption d'intensités moyennes à 1632 et 1549cm⁻¹ caractéristiques des bandes les plus intenses du PA6 (ν (C=O) et ν (C-N) + δ (N-H) respectivement) montre que l'épaisseur déposée est inférieure à la profondeur analysée en IR (ATR). D'autre part on peut noter, que la bande ν (C=O) du polyEGMAP située dans ce dernier à 1694 cm⁻¹ repasse à 1724 cm⁻¹ valeur caractéristique des groupements C=O libres. Cette remarque peut s'expliquer par une interaction préférentielle entre les

groupements phosphate du polyEGMAP et les groupements carbonyle du PA6, supprimant ainsi les liaisons hydrogène qui existaient dans le polyEGMAP.

II.1.2. Analyse XPS

Avant d'étudier la composition chimique de surface du PA6 greffé polyEGMAP, il nous est apparu intéressant de réaliser une analyse XPS de la surface du PA6 vierge et traité plasma argon dans les mêmes conditions (P = 250W, t = 30 min, $D_{Ar} = 0.5$ l/min).

II.1.2.1. PA6 vierge

Le spectre global représenté sur la figure (11), met en évidence la présence des photopics C_{1s} , O_{1s} , et N_{1s} respectivement centrés sur 285 eV, 531,2 eV et 399,7 eV.



Figure 11 : Spectre XPS général du PA6 vierge

Les pourcentages et les rapports atomiques calculés nO/nC, nN/nC, sont reportés dans tableau (6) et comparés aux valeurs théoriques. La comparaison de ces résultats avec les valeurs théoriques montre quelles sont en bon accord avec la structure du PA-6. Les spectres déconvolués des photopics O_{1s} , N_{1s} et C_{1s} sont représentés figure (12).

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6

	Rapports	s atomiques	Pourcentages atomiques			
	nO/nC	nN/nC	C (%)	O (%)	N (%)	
Expérimental	0,16	0,13	77,1	12,4	10,4	
Théorique	0,16	0,16	75	12,5	12,5	

Tableau 6 : Pourcentages et rapports atomiques pour le PA-6 vierge.



Figure 12 : Spectres C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} d'un film de PA6 vierge

Le spectre C_{1s} présente trois composantes à 285 eV (69,7%), 285,9 eV(15,3%) et 287,9 eV (15%) attribuées au groupements $-\underline{C}H_2$ -, $-\underline{C}H_2$ -NH- et $-NH-\underline{C}(O)$ - respectivement [13].

- Le photopic O_{1s} présente deux composantes à 531,3 eV (87,8%) et à 533,1 eV (12,2%). La première à 531,3 eV est attribuable à l'oxygène NH-C(O), et la seconde à 533,1 eV à l'oxygène engagé dans des liaisons hydrogène [9].

- Le photopic N_{1s} est également dissymétrique et présente trois composantes à 399,3, 399,7 et 400,5 eV. Les deux dernières sont attribuables aux atomes d'azote de la fonction amide : à 399,7 eV (84,5%) aux atomes d'azote <u>N</u>H-C(O), et à 400,5 eV (9,7%) aux atomes d'azote concernés par les liaisons hydrogène. L'interaction O--H--N doit en effet se traduire par une diminution et une augmentation des caractères de double liaison des liaisons C-O et C-N respectivement, conduisant à une diminution de la charge partielle négative de l'azote. La troisième composante à 399,3eV (5,8%) pourrait être associée à des groupements amine terminaux [9].

Les attributions, les énergies de liaison, les pourcentages et les largeurs à mi-hauteur relatifs aux composantes du carbone, de l'oxygène et de l'azote sont rassemblés dans le tableau (7). On remarquera que les concentrations atomiques des atomes d'oxygène et d'azote impliqués dans des liaisons hydrogène sont du même ordre grandeur.

	Composantes du photopic C _{1s}		Composantes du photopic O _{1s}		Composantes du photopic N _{1s}			
	- <u>C</u> H ₂ -	- <u>C</u> H ₂ -NH-	-NH- <u>C(</u> O)-	NH-C(<u>O</u>)	C= <u>O</u> (Liaisons hydrogène)	-CH ₂ -NH ₂ -	<u>N</u> H-C(O)	- <u>N</u> H-C(O) (liaisons hydrogène)
Energie de liaison (eV) (±0,2 eV)	285	285,9	287,9	531,3	533,1	399,3	399,7	400,5
L.M.H (eV)	1,4	1,4	1,4	1,6	1,6	1,4	1,4	1,4
(%)	69,7	15,3	15	87,8	12,2	5,8	84,5	9,7

Tableau 7 : Données XPS d'un film de PA6 v	ierge
--	-------

II.1.2.2. PA6 traité par un plasma Ar

Les données relatives à l'analyse XPS du PA6 traité par un plasma argon sont rassemblées dans le tableau (8) et comparées à celles de l'analyse du PA6 vierge. La comparaison des rapports et des pourcentages atomiques, met en évidence le greffage de l'oxygène en surface, le rapport atomique nO/nC passant de 0,16 à 0,25. Ceci s'explique par une oxydation de la surface traitée après remise à l'air.

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6

	Rapports	s atomiques	Pourcentages atomiques			
	nO/nC	nN/nC	C (%)	O (%)	N (%)	
PA6 vierge	0,16	0,13	77,1	12,4	10,4	
PA6 Traité	0,25	0,14	71,6	17,8	10,6	

Tableau 8 : Données XPS relatives au PA6 traité par un plasma d'argon.

Les spectres déconvolués des photopics C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} sont représentés figure (13). Les attributions, les énergies de liaison, les pourcentages et les largeurs à mi-hauteur relatifs aux composantes du carbone, de l'oxygène et de l'azote sont rassemblés dans les tableaux (9) et (10)



Figure 13: Photopics C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} d'un film de PA6 traité par un plasma d'argon

		Composantes du photopic C _{1s}						
	- <u>C</u> H ₂ -	- <u>C</u> H ₂ -NH-	<u>C</u> -OH –	NH- <u>C</u> (O)-	0= <u>C</u> -O			
Energie de liaison (±0,2 eV)	285 eV	285,8 eV	286,9	287,9	288,6			
L.M.H (eV)	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60			
%	65	13,4	4,5	14,1	3			

Tableau 9 : Données XPS du photopic C_{1s} du PA6 traité plasma argon.

	Compo	osantes du pho	Composantes du photopic N _{1s}		
	-NH-C(<u>O</u>)	С- <u>О</u> Н, -С(О)- <u>О</u> Н	C= <u>O</u> (Liaisons ydrogène)	- <u>N</u> H-C(O)	- <u>N</u> H-C(O) (Liaisons hydrogène)
Energie de liaison (eV) (±0,2 eV)	531,8	532,7	534	399,9	401,9
L.M.H (eV)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
%	56,4	35,8	7,8	94,5	5,5

Tableau 10 : Données XPS des photopics O₁ et N₁ du PA6 traité plasma argon.

Le photopic C_{1s} présente en plus des trois composantes présentes dans le cas du PA6 vierge, deux autres composantes de faibles intensités. La première à 286,9 eV peut être attribuée à des groupements <u>C</u>-OH [13], et la seconde à 288,6 eV à des groupements acide carboxylique $O=\underline{C}$ -O [14]. La présence dans le photopic O_{1s} d'une composante à 532,7eV attribuable à l'oxygène dans ces mêmes groupements [15,16] confirme cette attribution.

Le photopic N_{1s} est quant à lui semblable à celui obtenu pour le PA6 vierge si ce n'est que la composante de faible intensité à 399, 3 eV a disparu. On note cependant un glissement vers les hautes énergies de liaison de 400,5eV à 401,9 eV de la composante précédemment attribuée aux atomes d'azote engagés dans des liaisons hydrogène. On peut y faire

correspondre des atomes d'azote protonés de type $-C(OH)=N^+H$ - résultant des interactions entre les groupements acide carboxylique et amide.

II.1.2.3. Caractérisation du PA6 greffé polyEGMAP

Le passage du PA6 au PA6 greffé polyEGMAP se traduit dans le spectre XPS par l'apparition du photopic P_{2p} à 134,5 eV (figure 14). La présence du photopic N_{1s} prouve que l'épaisseur de la couche de polyEGMAP déposée à la surface du PA6, est inférieure à la profondeur analysée par XPS (~10 nm)). Le greffage est également mis en évidence par la diminution du pourcentage d'azote N_{1s} qui passe de 10,6% pour un film de PA6 traité plasma argon à 2,8% pour le film greffé (Tableau 11).



Figure 14 : Spectre XPS général d'un film de PA6 greffé polyEGMAP

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6

	Rapports atomiques			Pourcentages atomiques			
	nO/nC	nP/nC	nN/nC	C (%)	O (%)	N (%)	P (%)
PA6 greffé	0,34	0,053	0,04	69,7	23,8	2,8	3,7
PA6 traité plasma Ar	0,25		0,14	71,6	17,8	10,6	
PA6 vierge	0,16	-	0,13	77,1	12,4	10,4	-

Tableau 11 : Rapports et pourcentages atomiques du PA6 greffé polyEGMAP

- Les spectres déconvolués des photopics C_{1s} , O_{1s} et N_{1s} sont représentés dans la figure (15), et les données relatives aux déconvolutions C_{1s} et N_{1s} rassemblées dans les tableaux (12) et (13)



Figure 15 : Spectres XPS des photopics C1s, O1s et N1s du PA6 greffé polyEGMAP

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6

	Composantes du photopic C _{1s}				
	<u>C</u> -C	-О- <u>С</u> Н ₂ -	–NH- <u>C</u> (O)-	<u>C</u> (O)-O	
Energie de liaison (±0,2 eV)	285 eV	286,6 eV	287,8 eV	288,9 eV	
L.M.H (eV)	1,5	1,5	1,5	1,5	
(%)	71	17,5	6,4	5,1	

Tableau 12 : Donnés XPS du photopic C1s du PA6 greffé polyEGMAP

	Composantes du photopic N _{1s}			
Energie de liaison (±0,2 eV)	399,9 eV	401,6 eV	402,3 eV	
L.M.H (eV)	1,36	1,36	1,36	
(%)	55	38,8	6,2	

Tableau 13 : Donnés XPS du photopic N1s du PA6 greffé polyEGMAP

Le photopic C_{1s} présente quatre composantes à 285 eV, 286,6 eV, 287,8 eV et 288,9 eV. Celles à 288,9 eV et 287,8 eV peuvent être attribuées au carbone dans les groupements <u>C(O)-O du polyEGMAP et -NH-C(O)- du PA6 respectivement</u>. Celle à 285 eV est associée aux atomes de carbone <u>C</u>-C présents à la fois dans le polyEGMAP et dans le PA6, et la composante à 286,6 eV au carbone -O-<u>C</u>H₂- dans le polyEGMAP.

L'analyse du photopic O_{1s} est complexe, car de nombreux types d'atomes d'oxygène y contribuent. On retrouve les deux types d'oxygène provenant du polyamide, comme on l'a vu précédemment et les oxygènes appartenant au polyEGMAP associé au PA6.

Le photopic N_{1s} présente trois composantes à 399,9 eV, 401,6 eV et 402,3 eV avec des pourcentages respectifs de 55%, 38,8% et 6,2%. Les composantes à 399,9 eV et 402,3 eV, sont à comparer avec celles relevées pour le PA6 traité par un plasma d'argon à 399,9 eV (94,5%) et 401,9 eV (5,5%). Elles peuvent donc être attribuées aux atomes d'azote du PA6 libres et engagés dans des liaisons hydrogène respectivement. La composante à 401,6eV (38,8%) quant à elle ne peut résulter que de l'interaction entre les groupements -P(O)(OH)₂ du polyEGMAP et le groupement amide du PA6 (schéma 5). Ce type d'interaction a déjà été mis en évidence dans le cas de l'incorporation de l'acide di-(2-ethylhexyl)phosphorique en surface du polyamide [9].



Schéma 5 : Interaction PA6-polyEGMAP

Une estimation de l'épaisseur du film de polyEGMAP peut être obtenue à partir du rapport stoechiométrique nP/nC en supposant un film homogène d'épaisseur d de polyEGMAP et une même densité d'émetteurs carbone dans les deux polymères. On trouve une épaisseur de l'ordre de 25 Å.

II.1.3. MEB

La réaction de greffage a été mise en évidence en observant en microscopie électronique à balayage un film de PA6 vierge et un film de PA6 greffé polyEGMAP. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure (16)





La morphologie de la surface du film de PA6 traité polyEGMAP montre bien un recouvrement de la surface du film qui présente une structure en forme de labyrinthes avec des voies larges en moyenne de 13µm.

II.2. Etude de la dégradation thermique du PA6 vierge et du PA6 greffé polyEGMAP

L'étude du comportement thermique a été réalisée à partir d'une poudre de PA6 vierge et d'une poudre de PA6 enrobée polyEGMAP.

La courbe ATG du PA6 poudre et sa dérivée sont présentées sur la figure (17).



Figure 17 : Courbe thermogravimétrique sous air (10°C/min) du PA6 et sa dérivée.

On note à partir de 50°C, une perte de masse mineure (de l'ordre de 2%) associée à une perte d'eau adsorbée à la surface. La perte de masse majeure (de l'ordre de 86%), a lieu entre 315 et 478°C avec une vitesse de dégradation maximale à 435°C. Le matériau carboné, ainsi produit (environ 15%), se dégrade complètement au-dessus de 478°C. La dégradation thermooxydante du PA6 est complète à 620°C.

Différents travaux ont montré que la dépolymérisation conduisant au ε-caprolactame, constitue le processus principal de cette décomposition [17-19]. L'analyse des produits de dégradation du PA6 a fait l'objet d'études par de nombreux auteurs [20,21]. Ils ont montré que même si d'autres produits ont pu être identifiés par GC/MS [20] : ex. le dimère cyclique, le 1,8-diazacyclotétradécane-2,9-dione, le 5-hexène acide amide, le 5-hexène nitrile et le 2-

cyclohexène-1-one, le spectre de masse obtenu pendant une décomposition isotherme à 450°C correspond à celui du ε-caprolactame pur [21].

Deux mécanismes de décomposition du PA6 en ε-caprolactame ont été proposés : - L'un repose dans une première étape rapide (a), sur la rupture d'une liaison C-N, et dans une

seconde plus lente (b) sur la rupture de deux liaisons C-N selon le schéma (6) [21].



Schéma 6

- l'autre repose sur une dégradation via une cis-élimination selon le schéma (7)



Cette décomposition peut être catalysée par des acides en particulier l'acide phosphorique ou des bases, exemple : un mélange eutectique d'hydroxyde sodium/potassium [22].

La figure (18) compare les courbes ATG du PA6 vierge (a), du polyEGMAP, (b) et du PA6 traité par le polyEGMAP (c).

Il est intéressant de noter que le revêtement déstabilise le PA6 jusqu'à 440 °C et le stabilise à plus haute température. L'étape majeure de la dégradation du PA6 enrobé a lieu entre 210°C et 375°C avec une vitesse de dégradation maximale de (0,62 %/°C) à 325°C inférieure à celle du PA6 (1,8%/°C). Cette première étape correspond à une dégradation partielle du polyEGMAP et du PA6 avec une perte de masse de 40%. La deuxième étape qui se déroule entre 375°C et 477°C avec une vitesse maximum à 420°C est attribuée à la fois, à la dégradation du résidu formé lors de la première étape et à celle du PA6. Ces deux étapes de la dégradation, conduisent à la formation d'une quantité importante de résidu thermiquement stable de l'ordre de 30% à 580°C. Au dessus de cette température, le résidu se dégrade lentement avec une vitesse maximum à 700°C.



Figure 18 : Courbes thermogravimétriques sous air (10°C/min) du PA6 vierge (a), du polyEGMAP (b) et du PA6 greffé polyEGMAP (c).

La diminution de la température de début de dégradation, peut s'expliquer par l'effet catalytique de l'acide phosphorique formé lors de la décomposition du polyEGMAP [22]. Bockhorn et *al.*[22] expliquent cet effet par une polarisation du groupement amide induite par l'acide. C'est ainsi que la présence de 10% de H₃PO₄ (85%) diminue la température de début

de dégradation d'environ 100°C et permet d'obtenir un rendement en ε-caprolactame de 97,4% contre 92% pour une décomposition non catalysée. Il a aussi été confirmé par Katorzhnov et *al.*[23] que l'eau soit adsorbée par le PA6 soit provenant ici de la condensation de l'acide phosphorique, joue un rôle important dans l'hydrolyse des groupements amide, d'où le schéma réactionnel (8).

Le résidu observé à 580°C, prouve l'intervention de réactions chimiques survenant entre les produits de dégradation du PA6 et ceux provenant du polyEGMAP,conduisant à la formation de résidus thermiquement plus stables à haute température.



Schéma réactionnel 8

II.2.1. Effet du lavage par NaOH du PA6 greffé polyEGMAP

Une poudre de PA6 greffé polyEGMAP, a été traitée par une solution aqueuse de NaOH (0,5 N), lavée à l'éthanol pour éliminer l'excès de soude, puis séchée à 70°C. Les courbes ATG et DTG représentatives de la dégradation thermique du PA6 vierge, du PA6

greffé polyEGMAP et du PA6 greffé polyEGMAP après lavage à la soude, sont représentées figure (19) et (20).



Figure 19 : Courbes ATG sous air (10°C/min) du PA6 vierge (a), du PA6 greffé polyEGMAP (b) et du PA6 greffé polyEGMAP après lavage à la soude (c)



Figure 20 : Courbes DTG du PA6 vierge (a), PA6 greffé polyEGMAP (b) et du PA6 greffé polyEGMAP après lavage à la soude (c).

Leur comparaison permet de mettre en évidence le rôle joué par la soude. Après lavage avec NaOH, on note, une nette diminution de la vitesse de dégradation maximale à 325°C (de 0,59 %/°C à 0,14 % /°C) et l'augmentation de celle de la deuxième étape à 420°C qui reste cependant bien inférieure à celle du PA6 vierge. Cela peut s'expliquer par la formation de groupements -P(O)O⁻Na⁺, qui diminue la formation d'acide phosphorique. Au-dessus de 500°C, un résidu représentant 20 % de la masse initiale est obtenu. Ce résidu qui est un peu moins important que celui obtenu dans le cas du PA6 greffé polyEGMAP non traité par la soude (30%) est cependant plus stable puisqu'il subsiste jusque 800°C.

II.3. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer qu'il était possible par l'intermédiaire d'un plasma argon de, simultanément polymériser l'EGMAP et greffer le polyEGMAP en surface du polyamide 6. Ce greffage a été mis en évidence par IR (ATR), analyse XPS et microscopie électronique à balayage (MEB).

La persistance du dépôt de polyEGMAP après lavage à l'éthanol ou à la soude milite en faveur d'un greffage covalent.

L'analyse XPS comparée de films de PA6 vierge, PA6 traité plasma argon et PA6 greffé polyEGMAP a permis dans le dernier cas de mettre en évidence l'existence de deux types d'interactions. Celle inter-chaînes entre les groupements NH et C=O du PA6, et celle entre le groupement amide du PA6 et les groupements phosphate du polyEGMAP.

L'analyse thermogravimétrique de poudres de PA6 vierge et de PA6 traitées puis lavées a montré que si le polyEGMAP abaisse la température de début de dégradation du polyamide, de par l'effet catalytique du H_3PO_4 libéré lors de sa décomposition, il diminue par contre sa vitesse de dégradation et permet l'obtention d'un résidu de l'ordre de 30% à 600°C, température à laquelle le PA6 est totalement décomposé. Ce résidu est stabilisé jusque 800°C dans le cas ou la poudre traitée est neutralisée par la soude.

III. Synthèse et caractérisation des Copolymères POPZ / EGMAP

Dans le chapitre III nous avons montré qu'il est possible en utilisant un plasma d'argon de greffer le POPZ à la surface du PA6 par l'intermédiaire de ses fonctions allyliques. Nous avons cependant montré que lorsque l'épaisseur du film de POPZ déposé sur le PA6 augmente, la migration des espèces actives devient un facteur limitant pour le greffage. La polymérisation induite par plasma de l' EGMAP étant facile, cela nous a incité à envisager son utilisation en tant qu'agent de couplage. Avant d'aborder cette étude, il était important d'examiner le comportement sous plasma de mélanges POPZ/EGMAP, et la partie qui suit est donc consacrée à la caractérisation et à l'étude de la stabilité thermique de copolymères POPZ / EGMAP élaborés par plasma.

III.1. Caractérisation spectroscopique

III.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR(ATR).

Les spectres IR(ATR) obtenus pour le POPZ, le polyEGMAP, et un copolymère POPZ / EGMAP préparé en soumettant le mélange pondéral POPZ / EGMAP (50/50) au plasma argon sont représentés figure (21).

La comparaison du spectre du copolymère avec ceux du POPZ et du polyEGMAP, permet de mettre en évidence la présence des bandes d'absorption des deux polymères. On y retrouve en effet la bande v (C=O) du polyEGMAP à 1704 cm⁻¹ et les bandes caractéristiques du POPZ en particulier celles à 1503 et 829 cm⁻¹ représentatives des vibrations v (C-C) et δ (C-H) aromatiques respectivement. La persistance des modes de vibration des deux polymères après lavage, confirme la formation d'un copolymère et non pas l'obtention d'un simple mélange de polymères. D'autre part, on peut remarquer que la bande v (C=O), ne présente cette fois qu'une seule composante à 1704 cm⁻¹, ce qui montre que la présence de POPZ diminue l'auto-association des chaines polyEGMAP.



Figure 21 : Spectres IR(ATR) : (a) POPZ, (b) polyEGMAP, (c) copolymère POPZ / EMAP(50/50)

Pour comprendre le mécanisme de formation du copolymère, la même expérience, a été réalisée à partir d'un POPZ dépourvu de fonctions insaturées, le poly(phénoxy)(péthylphénoxy)phosphazène. Le produit obtenu a été lavé au chloroforme à température ambiante, séché à 70°C, puis caractérisé par IR(ATR). Le spectre est cette fois rigoureusement identique à celui du polyEGMAP, ce qui met en évidence le rôle joué par la fonction allylique dans la formation du copolymère.

Cette formation ne peut reposer que sur la réaction d'un radical, ou macroradical formé lors de la polymérisation sous plasma de l'EGMAP avec une fonction allylique du POPZ. Cependant, la fonction allylique polymérisant beaucoup plus difficilement que la fonction méthacrylate, il est vraisemblable que les radicaux ou macroradicaux méthacrylates formés lors de la réaction, s'additionnent beaucoup plus rapidement aux méthacrylates monomères qu'aux groupements allyliques du POPZ. De même les radicaux allyliques formés, s'additionnent également plus rapidement aux méthacrylates monomères qu'aux autres groupements allyliques et ce d'autant plus que le taux d'insaturation du POPZ est faible (schéma 9).



* Réaction avec la fonction allylique du POPZ





La répétition de ces réactions conduit à un réseau constitué de chaînes polyEGMAP et de chaînes POPZ reliées par des liaisons covalentes.

La même expérience a été réalisée à partir des mélanges pondéraux POPZ / EGMAP 75/25, 85/15 et 95/5. Dans les deux premiers cas les composés obtenus sont insolubles dans le CHCl₃, et les spectres IR confirment la formation des copolymères (figure 22). Dans le cas du mélange 95/5, le copolymère est par contre soluble donc non réticulé. On peut donc supposer que cette fois la réaction s'arrête au niveau de simples branchements.



Figure 22 : Spectres IR(ATR) des copolymères POPZ / polyEGMAP : (50 / 50) (a), (75/25) (b) et (85 / 15) (c)

III.1.2. Caractérisation par RMN solide ³¹P

Les copolymères obtenus par plasma à partir des différents mélanges POPZ/EGMAP (50 /50), (75 / 25) et (85 / 15), lavés au CHCl₃ pendant 12h puis séchés à 70 °C, ont été analysés par RMN solide du ³¹P. La même analyse a été faite pour des mélanges synthétiques de mêmes teneurs initiales en POPZ et polyEGMAP. Dans ce cas le polyEGMAP était préparé par polymérisation induite par plasma argon de l'EGMAP. Les spectres obtenus sont représentés figure (23).

Les spectres des trois mélanges synthétiques se caractérisent par la présence de deux singulets, le premier vers $\delta = -0.8$ ppm attribué au phosphore dans le groupement $-O-P(=O)(OH)_2$ présent dans le polyEGMAP, le second vers $\delta = -18$ ppm associé au phosphore dans la chaîne phosphazène. Dans le cas des produit obtenus par plasma, on note un déplacement du signal associé au phosphore $-O-P(=O)(OH)_2$ vers les champs faibles quand la teneur en POPZ diminue alors que celui du phosphore sous forme phosphazène reste identique. Cette variation ne se produit pas dans le cas des mélanges synthétiques. Ces

résultats sont en accord avec la formation de copolymères, et avec une diminution de l'importance des liaisons hydrogène quand la teneur en POPZ augmente.

A partir des résultats d'analyse élémentaire, nous avons déterminé les pourcentages molaires de POPZ et de polyEGMAP dans chaque copolymère. Ils sont comparés à ceux obtenus par RMNdu ³¹P dans le tableau (14). Les valeurs des pourcentages molaires obtenus par RMN et par analyse élémentaire, sont sensiblement identiques. On remarque dans les trois cas que la quantité de POPZ dans les copolymères est nettement inférieure à celle introduite dans les mélanges initiaux. Cela montre qu'une partie du POPZ est éliminée lors du lavage au chloroforme, et confirme la faible réactivité de la fonction allylique.

Mélange Initial	POPZ / EGMAP				
Pourcentage pondéral Pourcentage molaire	(50 / 50) (40,2 / 59,8)	(75 / 25) (66,9 / 33,1)	(85 / 15) (79,36 /20,64)		
Copolymères	POPZ / PolyEGMAP (mole %)				
RMN ³¹ P	(20,77 / 79,23)	(44 / 56)	(60,24 / 39,76)		
Analyse élémentaire	(31,2 / 68,7)	(43,8 / 56,16)	(67,9 / 32)		

 Tableau 14 : Pourcentages de POPZ et de polyEGMAP obtenus par RMN et par analyse
 élémentaire

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6



Figure 23 : Spectres RMN ³¹P des copolymères POPZ / polyEGMAP (A) et des mélanges synthétiques (POPZ / polyEGMAP) (B)
III.1.3. Caractérisation par spectroscopie XPS

Le spectre XPS global du copolymère obtenu après traitement plasma Ar (P=250 W, t = 30 min, $D_{Ar} = 0,51/min$) d'un mélange POPZ / EGMAP (50/50), lavé au chloroforme pendant 12h et séché à 70°C est représenté figure (24). On y relève la présence des photopics P_{2p} à 134 eV, C_{1s} à 285 eV, N_{1s} à 397,9 eV et O_{1s} à 533,2 eV. Les rapports atomiques ainsi que les photopics C_{1s} et N_{1s} sont présentés dans le tableau (15) et la figure (25) respectivement.



Figure 24 : Spectre XPS global du copolymère POPZ / polyEGMAP (50 / 50)

	Rapports atomiques			
	nC/nO	nO/nP	nN/nP	
Copolymère	4,15	3,03	0,62	
POPZ /EGMAP				
POPZ	5,37	3,04	0,89	
polyEGMAP	1,52	6,67	0	

Tableau 15 : Rapports atomiques du copolymère POPZ / polyEGMAP

Chapitre IV - Synthèses et greffages du poly(éthylène glycol méthacrylate phosphate) (polyEGMAP) et du copolymère POPZ/ polyEGMAP à la surface de PA6



Figure 25 : Spectres XPS des photopics C_{1s} et N_{1s} du copolymère POPZ / EGMAP (50/50)

L'examen du tableau (15) fait apparaître que les valeurs des rapports atomiques dans le copolymère sont beaucoup plus proches de celles obtenues pour le POPZ que de celles correspondant au polyEGMAP. Cela est confirmé par les profils des photopics C_{1s} et N_{1s} (figure (25) et tableau (16)) qui sont identiques à ceux relevés dans le cas du POPZ (Chapitre III figure 2 et tableau 6).

	Composantes du photopic C _{1s}		Composantes du photopic N_{1s}		
	<u>С</u> -Н	<u>C</u> -O-P	π-π*	-P= <u>N</u> -	-N=N-
Energie de liaison (eV) (±0,2 eV)	285	286,6	291,2	397,9	399,7
L.M.H (eV)	1,6	1,6	1,8	1,5	1,5
(%)	71,1	24,8	2,5	92,3	7,7

Tableau 16 : Photopics C_{1s} et N_{1s} du copolymère POPZ / EGMAP.

Bien que la teneur globale en POPZ soit inférieure à celle en polyEGMAP, la surface du copolymère est cependant plus riche en POPZ. Un calcul fait à partir des rapports atomiques indique une composition de surface voisine de 70% de POPZ et 30% de polyEGMAP. Cela peut s'expliquer par les caractères hydrophobe du POPZ et hydrophile de l'EGMAP. En effet, lorsqu'on dépose la solution chloroformique du mélange sur une plaque de téflon (hydrophobe), le POPZ doit avoir tendance à se situer aux interfaces mélange / air ambiant et mélange / téflon, et lors de l'évaporation du solvant survenant dès le début du traitement plasma, on doit donc avoir formation d'un agrégat de molécules dont les parties supérieure et inférieure sont riches en POPZ et dont le coeur est riche en EGMAP (Figure 26).



III.2. Analyses thermiques

Les courbes ATG des copolymères obtenus par plasma ainsi que celle du mélange synthétique POPZ - polyEGMAP (50 / 50) sont représentées figure (27).

L'analyse de ces courbes amène les remarques suivantes :

- La dégradation thermique des trois copolymères est incomplète à 800°C et la quantité de résidu obtenue à cette température est sensiblement identique quelque soit la composition de départ : 20% de la masse initiale dans le cas (50 /50), 21,7% dans celui du mélange (75 / 25) et 18,7% dans celui du mélange (85/15). On note, aussi que cette quantité est plus importante que celle obtenue lors des décompositions thermiques du POPZ (~ 3 %) et du mélange synthétique 50 /50.

- La première perte de masse se terminant vers 350°C diminue légèrement avec le pourcentage d'EGMAP dans le mélange initial. Elle est de 21,6% pour la composition (50 / 50), 19,5% pour la composition (75 / 25) et 17% pour la composition (85 / 15).

La seconde perte de masse qui se termine vers 500°C augmente avec le pourcentage de POPZ dans le mélange initial. Elle est de 25% pour (85 / 15), 20% pour (75 / 25) et 19% pour (50 / 50).

- Les pourcentages de masses résiduelles à 500°C que l'on obtient lors de la décomposition thermique du POPZ et du polyEGMAP sont sensiblement identiques : 51,6% dans le premier cas et 50,7% dans le second. Si l'on suppose après traitement plasma l'obtention de simples mélanges POPZ / polyEGMAP et l'absence de réactions en phase condensée entre les produits de dégradation des deux polymères, le résidu que l'on devrait obtenir à la même température lors de leurs décompositions thermiques devrait également être de l'ordre de 50% de la masse initiale quelque soit la composition de départ. Il est effectivement de 48% à 520°C dans le cas d'un simple mélange synthétique POPZ / polyEGMAP 50 / 50. Dans le cas des copolymères, les pourcentages de masses résiduelles à 500°C sont 68,9% pour le mélange (50 / 50), 60,8% pour le mélange 75 / 25 et 58,2% pour le mélange (85/15). On peut attribuer cette différence de stabilité à 500°C au fait que le taux de réticulation du copolymère doit être d'autant plus grand que la teneur en EGMAP dans le mélange initial est grande.



Figure 27 : Courbes ATG sous air (10°C/min) des copolymères POPZ / EGMAP : [(50 / 50), (a)]; [(75 / 25), (b)]; [(85 / 15), (c)] et du mélange synthétique [(50 / 50), (d)].

III.3. Conclusion

Des mélanges POPZ – EGMAP de compositions différentes ont été soumis à un plasma argon. La caractérisation par infrarouge (ATR) et RMN solide du ³¹P des produits obtenus après lavage, confirme la formation de copolymères. L'implication des fonctions allyliques du POPZ dans la réaction de copolymérisation a été mise en évidence. Leur faible réactivité comparée à celle de la fonction méthacrylate explique l'obtention de copolymères dont la teneur globale en séquences POPZ est inférieure à celle introduite dans les mélanges initiaux. En revanche, leur analyse XPS conduit à des rapports atomiques nP/nC et nO/nP et des profils de photopics C_{1s} et N_{1s} proches de ceux trouvés dans le cas du POPZ, indiquant une composition de surface riche en polyphosphazène. Cela peut s'expliquer par les caractères hydrophobes du POPZ et du support utilisé, et hydrophile de l'EGMAP provoquant au moment du dépôt du mélange une migration du POPZ aux interfaces avec l'air et le support. Les courbes d'analyse thermogravimétrique des produits obtenus à partir des différents mélanges ont également été réalisées et comparées à celle d'un produit obtenu à partir d'un mélange synthétique POPZ-polyEGMAP. Ces dernières, de par les pourcentages de masses résiduelles obtenus à 500°C, confirment également la formation de copolymères.

IV. Greffage des copolymères (POPZ / EGMAP) sur PA6

La possibilité de former un copolymère POPZ / EGMAP par plasma étant démontrée, il était intéressant de tenter de le greffer à la surface d'un film de PA6. Dans la partie qui suit, nous présentons les résultats obtenus par traitement plasma de films de PA6 préalablement imprégnés d'une solution de POPZ-EGMAP. La stabilité thermique d'une poudre de PA6 ayant subit le même traitement sera également évaluée.

IV.1. Caractérisation de la surface du PA6 greffé (POPZ/ EGMAP)

IV.1.1. Caractérisation par spectroscopie IR(ATR)

Le spectre IR (ATR) d'un film de PA6 greffé POPZ / EGMAP est comparé figure 28 à ceux du copolymère POPZ / EGMAP (50/50) et du PA6 vierge.

On observe que le spectre du PA6 greffé est rigoureusement identique à celui du copolymère. De plus on note l'absence des bandes caractéristiques du PA6, ce qui prouve un recouvrement du film d'épaisseur supérieure à la profondeur analysée.



Figure 28 : Spectres IR(ATR) du PA6 vierge (a), du copolymère POPZ / EGMAP (50/50) (b) et du PA6 greffé POPZ / EGMAP (50/50) (c)

Des films de PA6 ayant été traités plasma à partir de différents mélanges POPZ / EGMAP (50/50), (75/25) et (85/15) ont été pesés avant traitement (m_0) après traitement (m_1) et après lavage et séchage (m_2) en vue de déterminer le taux de greffage [(m_2 - m_0)/(m_0)]x100% Les résultats sont regroupés dans le tableau (17).

POPZ / EGMAP	Masse du PA-6 m ₀ (g)	Masse après le traitement Plasma m ₁ (g)	Masse après le lavage CHCl ₃ et séchage m ₂ (g)	Masse déposée après lavage et séchage (g)	T (%)
(50/50)	0,3453	0,3930	0, 3849	0,0396	11,4
(75/25)	0,2673	0,2811	0,2789	0,0116	4,3
(85/15)	0,3359	0,3530	0,3479	0,012	3,5

Tableau 17 : Taux de greffage du copolymère POPZ / EGMAP à la surface du PA6.

Ils montrent que le taux de greffage augmente avec le pourcentage d'EGMAP dans le mélange initial ce qui met en évidence le rôle d'agent de couplage joué par l'EGMAP.

IV.1.2. Analyse XPS

Les analyses XPS d'un film de PA6 greffé POPZ / EGMAP (50 / 50) avant et après lavage ont été réalisées.

Les spectres des photopics C_{1s} et N_{1s}, correspondants sont représentés figure (29).



Figure 29 : Spectres des photopics C_{1s} et N_{1s} du PA6 greffé POPZ / EGMAP avant (a) et après (b) lavage.

Dans cette figure les profils C_{1s} résultent de la superposition des profils C_{1s} caractéristiques du POPZ et du polyEGMAP reportés Tableau 18.

Les composantes	Energies de liaisons (±0,2)	% avant lavage	% après lavage	L.M.H (eV)
La transition π - π * (POPZ)	291,4 eV	0,6	1,5	1,3
-O- <u>C</u> =O (PolyEGMAP)	289,1 eV	8,4	4,7	1,5
-O- <u>C</u> H ₂ - (PolyEGMAP)	287 eV	16,8	9,3	1,5
<u>C</u> -O (POPZ)	286,4 eV	11,1	17,5	1,5
<u>C</u> -H, <u>C</u> -C (PolyEGMAP)	285 eV	30,5	49	1,5
<u>C</u> -C (POPZ)	285 eV	32,5	17,7	1,5
	1			1

Tableau 18 : Données de la décomposition du photopic C_{1s} du PA6 greffé(POPZ / EGMAP) lavé et non lavé.

La reconstitution du profil du photopic C_{1s} du polyEGMAP s'effectue à partir de la composante isolée -O-<u>C</u>=O à 289,1 eV en respectant les paramètres liant les intensités relatives et les écarts d'énergie des différentes composantes C-O à 287 eV et C-C à 285 eV. Les composantes du POPZ sont également ajustées en appliquant leurs paramètres obtenus avec le polymère seul.

Les pourcentages en POPZ et polyEGMAP peuvent alors être déterminés à partir des relations (1) et (2)

$$\% POPZ = \frac{\sum \% (C_{1s} POPZ)}{\sum \% (C_{1s} POPZ) + \sum \% (C_{1s} PolyEGMAP)}$$
(1)

$$\% PolyEGMAP = \frac{\sum \% (C_{1s} PolyEGMAP)}{\sum \% (C_{1s} POPZ) + \sum \% (C_{1s} PolyEGMAP)}$$
(2)

Les compositions de surface trouvées sont POPZ 44% polyEGMAP 56% avant lavage et POPZ 68% polyEGMAP 32% après lavage. On remarque que la composition trouvée avant lavage correspond sensiblement à celle du mélange POPZ-EGMAP déposé sur le PA6 avant traitement plasma (~ 40 / 60 %), et celle après lavage à la composition superficielle des copolymères obtenus sur téflon (~ 70 / 30 %).

Le lavage s'accompagne également d'un changement important en ce qui concerne le profil du photopic N_{1s} (figure 29 et tableau 19).

	Composantes du photopic N _{1s}					
	Avant lavage			Apı	ès lava	ıge
Energie de liaison (eV)	397,9	399,5	401,9	397,8	399,8	402,3
L.M.H (eV)	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5
(%)	30,4	60,3	9, 3	49,8	28,2	22

Tableau 19 : Données XPS du photopic N_{1s} du PA6 greffé POPZ / EGMAPavant et après lavage

L'épaisseur de la couche de copolymère greffé étant supérieure à la profondeur analysée par XPS (cf. analyse IR (ATR)), les composantes relevées ne peuvent concerner que les atomes d'azote de la chaîne POPZ. A la première (397,9 ; 397,8 eV) correspondent les atomes d'azote –P=N-P (397,8 dans le POPZ). Aux composantes à 399,5 ;399,8 et 401,9 ; 402,3 eV ne peuvent correspondre que des atomes d'azote plus électropositifs. Celle à ~399,6 eV dont le pourcentage est lié à la concentration superficielle en polyEGMAP est à comparer aux composantes relevées à 399,8 et 399,9 eV dans le cas des systèmes POPZ-g-PVA et POPZ-g-EVOH respectivement qui ont été attribuées à des interactions par liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle et les atomes d'azote de la chaîne phosphazène [24].La diminution d'intensité de cette composante après lavage au chloroforme s'explique donc par l'élimination de l'homopolymère polyEGMAP et vraisemblablement d'EGMAP résiduel associés au POPZ par liaisons hydrogène. A la composante à 401,9 eV il serait logique de faire correspondre un atome d'azote porteur d'une charge positive. Elle peut être comparée à celle trouvée à 401,1 eV dans les complexes poly(vinylphosphonic acide)-poly(4vinylpyridine) attribuée à l'azote pyridinium [25].

IV.1.3. MEB

Les clichés obtenus en microscopie électronique d'un film de PA6 et d'un film de PA6 greffé POPZ / EGMAP sont représentés figure (30).







PA6 greffé (POPZ / EGMAP) (50/50)×100



PA6 greffé (POPZ / EGMAP) (50/50)×100



Le cliché fait apparaître un recouvrement uniforme des films, fissuré ou gonflé par endroits ce qui pourrait être dû à l'évaporation du solvant lors du traitement plasma.

IV.2. Analyse thermique du PA6 en poudre enrobé (POPZ/ EGMAP)

Les courbes ATG et DTG de poudres de PA6 vierge et de PA6 greffé (POPZ / EGMAP) à partir de mélanges POPZ-EGMAP 50-50, 75-25 et 85-15 sont présentées figures (31) et (32).



Figure 31 : Courbes ATG sous air (10°C/min) du PA6 vierge (a) et du PA6 greffé (POPZ / EGMAP) (50/50) (b), (75/25) (c) et (85/15) (d).



Figure 32 : Courbes DTG du PA6 vierge (a) et du PA6 greffé (POPZ / EGMAP) (50/50) (b), (75/25) (c) et (85/15) (d).

Quelque soit la composition des mélanges utilisés, elles mettent en évidence dans le cas des PA6 greffés une diminution de l'ordre de 85°C de la température de début de dégradation par rapport au PA6 vierge et une augmentation de l'ordre de 20°C par rapport au PA6 greffé polyEGMAP.

Les courbes DTG indiquent une dégradation en trois étapes principales auxquelles correspondent des vitesses de dégradation maximales de 0,77 %/°C à 336 °C, de 0,41 %/°C à 377 °C et 0,18 %/°C à 746°C. Dans le cas des deux premières étapes pendant lesquelles le polyamide se dégrade, ces vitesses sont nettement inférieures à celle relevée pour le PA6 vierge (1,85 %/°C). L'augmentation de la concentration en POPZ se traduit par une légère diminution de la première de ces vitesses, et une plus nette augmentation de la seconde qui est donc liée à sa dégradation. A l'issue de ces deux étapes un résidu représentant de l'ordre de 20% de la masse initiale est obtenu à 650°C qui se dégrade ensuite avec une vitesse maximum entre 720 et 750°C.

Les décompositions thermiques des poudres de PA6 greffée polyEGMAP (Partie II) et PA6 greffée POPZ / EGMAP sont sensiblement identiques. Dans les deux cas l'abaissement de la température de début de décomposition est à attribuer à l'effet catalytique du polyEGMAP. Dans les deux cas, on note également un abaissement très net de la vitesse de dégradation du polyamide, et la formation d'un résidu de l'ordre de 20 % à 650°C température à laquelle le PA6 est totalement décomposé. L'obtention de ce résidu peut s'expliquer par l'élimination de l'acide phosphorique lors de la décomposition du polyEGMAP, ce dernier catalysant la formation de carbone et jouant le rôle d'agent réticulant, entre les produits de dégradation [10].

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donc montré qu'en soumettant de l'EGMAP à l'action d'un plasma froid d'argon, il était possible de synthétiser de manière simple et rapide le polyEGMAP et de greffer ce dernier à la surface de films de polyamide 6. Le polymère ainsi obtenu et le PA6 greffé ont été caractérisés par infrarouge (ATR), analyse XPS et analyse thermogravimétrique. Ce résultat nous a alors incité à soumettre à ce même plasma des solutions de POPZ et du monomère EGMAP, ce qui a permis de préparer les copolymères correspondants. Leurs compositions massique et superficielle ont été déterminées par RMN solide du ³¹P, analyse élémentaire et XPS. Un appauvrissement de la composition des copolymères en POPZ par rapport à celle du mélange initial POPZ – EGMAP a été mis en évidence.

La même technique a enfin été utilisée pour greffer ces copolymères à la surface de films de PA6.Le greffage a été mis en évidence par Infrarouge (ATR) et microscopie électronique à balayage. Il a été montré que le taux de greffage augmente avec le pourcentage d'EGMAP.

Une analyse XPS des films a été réalisée avant et après lavage. L'étude comparée des composantes du photopic C_{1s} correspondant aux films traités, au POPZ et au polyEGMAP a permis de déterminer les compositions de surface. Il a ainsi été montré que le lavage s'accompagne d'un enrichissement de la surface en POPZ. L'étude des composantes du photopic N_{1s} a montré par ailleurs qu'à cet enrichissement correspond une diminution de l'importance des liaisons hydrogène impliquant les atomes d'azote de la chaîne phosphazène et les groupements phosphate du polyEGMAP. La stabilité thermique de poudres de PA6 ainsi modifiées a enfin été étudiée. Le greffage se traduit par un abaissement de la température de début de dégradation du polyamide, par une diminution de sa vitesse de dégradation et par la formation d'un résidu de l'ordre de 20% de la masse initiale à 650°C température où le PA6 vierge est totalement décomposé.

Bibliographie

- [1] D.E. Brown, C.W. Allen. J. Inorg. Organomet. Polym. 1991, 1, 189.
- [2] M. Kuzuya, A. Noguchi, M. Ishikawa, A. Koide, K. Swada, A. Ito, N. Noda. J. Phys. Chem. 1991, 95, 2398.
- [3] M. Kamachi. Adv. Polym. Sci. 1987, 82, 207
- [4] G. Socrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [5] L.C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden, New York, 1974.
- [6] H. Ando, M. Nakahara, M. Yamamoto, K. Itoh, M. Suzuki. Langmuir. 1996, 12, 6399.

[7] R.M. Silverstein, C.G. Bassler, T.C. Morill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1974.

[8] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third Edition, Academic press, London, 1990.

[9] M.J. Ariza, E.R. Castellon, R. Rico, J. Benavente, M. Munoz, M. Oleinikova. J. Colloid. Interf. Sci. 2000;226;151.

[10] S. Zhu, W. Shi. Polym. Deg. Stab., 2003, 80, 21.

- [11] L.H. Perng, C.J. Tsai, Y.C. Ling, S.D. Wang, C.Y; Hsu. J. Appl. Polym. Sci. 2002, 85, 821.
- [12] H. Liang, W. Shi. Polym. Deg. Stab. 2004, 84, 525.
- [13] J. Yip, K. Chan, K.M. Sin, K.S. Lau. J. Appl. Surf. Sci., 2003, 205, 151.
- [14] M.C. Davies, R.A.P. Lynn, J. Hearn, A.J. Paul, J.C. Vickerman, J.F. Watts. *Langmuir*. 1996, **12**, 3866.

[15] F.Seto, Y. Muraoka, N. Sakamoto, A. Kishida, M. Akashi. *Die Angewandte Makromolekulare chemie*. 1999, **266**, 56.

- [16] T.S. Suh, C.K. Joo, Y.C. Kim, M.S. Lee, H.K. Lee, B.Y. Choe, H.J. Chun. J. Appl. Polym. Sci. 2002, 85, 2361.
- [17] H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1982, 4, 117
- [18] R.E. Adams. Anal. Chem., 1983, 55, 414.
- [19] I. Lüderwald, F. Merz, M. Rothe. Angew. Macromol. Chem., 1978, 67, 193.

- [20] F. Kubatovics, M. Blazso. Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 349.
- [21] R.S. Lehrle, I.W. Parsons, M. Rollinson. Polym. Deg. Stab., 2000, 67, 21.
- [22] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Weichmann. Thermochimica Acta., 1999, 337, 97.
- [23] N.D. Katorzhnov, A.A. Strepikheev. Zh. Prikl. Khim. 1958, 32, 655.
- [24] L. Pemberton, R. De Jaeger, L. Gengembre. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69, 1965.
- [25] X. Zhou, S.H. Goh, S.Y. Lee. Polym., 1997, 38 (21), 5333.

CHAPITRE V

SYNTHESES ET GREFFAGES DU POLY(ACIDE VINYL PHOSPHONIQUE) (polyAVP) ET DU COPOLYMERE POPZ/AVP A LA SURFACE DU PA6 Dans le chapitre précédent, nous avons montré que si la présence de polyEGMAP en surface de films de PA6 permet d'améliorer leur stabilité à haute température (obtention de résidus lors de leur décomposition thermique représentant de l'ordre de 30% de la masse initiale à 580°C); elle provoque par contre un abaissement de leur température de début de décomposition et ne permet pas d'améliorer leurs performances au feu (évaluées grâce au cône calorimètre et à la mesure des indices LOI). Nous avons attribué ces résultats à la formation d'acide phosphorique qui catalyse la décomposition du PA6 et favorise ainsi la libération en phase gaz du caprolactame. Cette formation reposant sur une rupture de la liaison P-O, il était logique de remplacer l'EGMAP par un composé dans lequel le phosphore est relié à la fonction polymérisable par une liaison plus stable thermiquement, en l'occurrence une liaison phosphore-carbone, ce qui nous a conduit à choisir l'acide vinyl phosphonique (AVP) (Schéma 1)



Schéma 1

Le présent chapitre est consacré à cette étude.

Une première partie concernera l'utilisation de la technique plasma pour la polymérisation de l'AVP et le greffage du polyAVP en surface du PA6. La stabilité thermique et les propriétés retard au feu des films ainsi obtenus seront évaluées.

Dans une seconde partie, la même technique sera étendue à la synthèse de copolymères POPZ / polyAVP et au greffage de ces derniers sur le PA6. Les stabilités thermiques correspondantes seront également étudiées.

I. Polymérisation induite par plasma de l'acide vinylphosphoniqueAVP.

I.1. Caractérisation des polymères obtenus

Les expériences ont été réalisées à partir d'un acide vinylphosphonique (AVP) commercial (Aldrich), stabilisé par de l'hydroquinone dont les essais d'élimination se sont avérés infructueux.

Réaction attendue :



Les environnements de l'atome de phosphore dans le monomère et dans le polymère étant cette fois différents, il était intéressant de suivre cette réaction par RMN ³¹P.

<u>I.1.1. Suivi RMN ³¹</u>P

I.1.1.1. Influence de la puissance et du temps

Plusieurs expériences ont été réalisées pour lesquelles nous avons fait varier la puissance (de 100 à 400 W) et le temps de traitement (de 1 à 40 min). La figure (1) représente le spectre d'un mélange AVP – PolyAVP obtenu après un traitement de 250W pendant 30 minutes.

On y relève la présence de deux singulets à δ =17,3 et 32,5 ppm. Le premier (fin) est représentatif du phosphore dans le monomère, et le second (large) du phosphore dans le polymère [1].



Figure 1 : Spectre RMN ³¹P de l'AVP traité plasma argon (250W, 30min) dans le butanol-1

Une augmentation du temps de traitement pour une puissance donnée entraîne une diminution du signal à δ =17,3 ppm et une augmentation de celui à δ =32,6 ppm.

Pour chaque temps, il est alors possible à partir des intensités relatives I_p représentatives de ces deux types de phosphore de calculer le taux de conversion p monomère-polymère

$$p = \frac{I_{p}(\text{polymère})}{I_{p}(\text{polymère}) + I_{p}(\text{monomère})}$$

et le taux de monomère résiduel associé aux groupements vinyliques : 1- p

La figure (2) représente les variations de (1-p) en fonction du temps pour trois puissances différentes 100W, 250W et 400W.

Les courbes correspondantes présentent quatre parties distinctes, qui étant donné le rôle très important joué par le rayonnement UV du vide dans les réactions induites par plasma (il explique dans la plupart des cas jusque 80% des réactions se produisant à la surface d'un

polymère soumis à un plasma) [2], et la présence du photoamorceur Darocur, peuvent être interprétées comme suit : (Schéma 2)

A la première (de 0 à 4 min, phase I) correspond une disparition du monomère à une vitesse qui augmente avec la puissance. Le pourcentage de monomère résiduel au bout de 4 minutes de traitement passe de 87% pour 100W à 84% pour 250W et à 76% pour 400W.

Cette augmentation peut être corrélée avec celle de la vitesse de décomposition du Darocure qui se traduit par une augmentation de la densité des radicaux amorceurs.

Cette phase qui correspond à la fois au processus d'amorçage de la réaction et à la réaction de propagation concerne préférentiellement la surface du dépôt en contact avec le plasma (Réactions 1 à 3).



Figure 2 : Variations du taux de monomère résiduel 1-p en fonction du temps

Les radicaux amorceurs sont également produits directement par l'irradiation UV du monomère puisque la polymérisation à lieu même en l'absence de Darocure. Dans ce cas la vitesse de réaction est cependant plus faible. (A titre d'exemple le taux de conversion lors d'un traitement plasma de 250W pendant 30 minutes n'est que de 48% contre 76% en présence de Darocur.)

Pendant la seconde partie (phase II), le pourcentage de monomère résiduel ne varie plus (100W) ou varie peu (250 et 400W). Cette phase est plus longue pour 100W (de l'ordre de 6

minutes) que pour 250 et 400W (de l'ordre de 2 minutes). Elle est caractérisée par une augmentation de la viscosité du dépôt dûe à l'évaporation du solvant, et à la formation d'un film à sa surface.

Une fois cette période terminée, lorsque la densité des radicaux devient suffisante, la polymérisation se poursuit (phase III) à une vitesse cependant plus faible que pendant la première phase, la migration des espèces actives dans la profondeur du film devenant alors le facteur limitant de la vitesse de conversion monomère / polymère. Cette vitesse est d'ailleurs sensiblement la même quelle que soit la puissance utilisée (Réaction 3) ;

A la dernière partie (phase IV) correspond enfin un arrêt de la réaction de polymérisation. Pendant cette période interviennent des réactions de terminaison qui concernent la disparition des centres actifs et en général la disparition simultanée de deux radicaux libres. Il peut s'agir de réactions de combinaison (réaction 4), de réactions de dismutation (réaction 5), ou de réactions de transfert pouvant se faire avec le monomère, le polymère ou les impuretés présentes.

<u>Amorçage</u>



Schéma 2

La comparaison des courbes obtenues pour ces trois puissances montre que le taux de conversion obtenu au bout de 40 minutes est plus grand pour 250W et 400W (76% et 63% respectivement) que pour 100W (42%).

Le faible taux obtenu pour 100W peut s'expliquer par le fait que les vitesses relatives des réactions d'amorçage et de terminaison déterminent la cinétique globale de la polymérisation. L'énergie d'activation correspondant à la réaction d'amorçage est élevée par rapport à celle correspondant aux réactions de terminaison, et si la formation des radicaux libres primaires est difficile, leur disparition se produit facilement. Il en résulte que la durée de vie des chaînes actives est courte.

Le fait que le taux de conversion, au bout de 40 minutes, à 250W soit plus élevé qu'à 400W peut s'expliquer par l'existence de réactions concurrentes de la polymérisation telles que la fixation d'atomes excités de gaz par addition sur la double liaison, d'autant plus importantes que la puissance est grande.

Une puissance de 250W, et un temps de traitement de 30 minutes permettant d'obtenir le meilleur taux de conversion (76%), ces conditions ont donc été choisies pour les expériences suivantes.

I.1.1.2. Influence de la concentration

Trois expériences ont été réalisées à partir de solutions d'AVP dans le butanol-1 de concentrations 200, 400 et 600 g/l. Dans chaque cas, un film de 6µm de la solution a été déposé sur une plaque en verre, puis soumis au traitement plasma. Les taux de conversion obtenus (déterminés par RMN ³¹P) sont respectivement de 49,5, 67,5 et 76 %. On constate que contrairement à ce que l'on pouvait attendre, ils augmentent avec la concentration, donc avec l'épaisseur du film d'AVP déposé. L'inverse est en effet constaté lorsque les traitements plasma sont faits à partir de monomères à l'état pur [3].

I.1.1.3. Influence de la nature du solvant

Deux expériences réalisées à partir de solutions de mêmes concentrations l'une dans l'éthanol, l'autre dans le butanol-1 ont été comparées. On constate que le taux de conversion

est plus important quand le solvant présente un point d'ébullition plus élevé, il est de 57% pour l'éthanol ($T_{eb}=78^{\circ}c$) et de 76% pour le butanol-1 ($T_{eb}=118^{\circ}c$).

Cela peut s'expliquer par une évaporation plus lente du solvant ce qui facilite la diffusion des radicaux dans la profondeur du film déposé.

I.1.2. Caractérisation Infrarouge de l'AVP et du PolyAVP

La figure (4) présente les spectres IR (ATR) de l'AVP (a) et du polyAVP (b). Dans ce cas, le polyAVP obtenu après traitement plasma a été débarrassé du monomère résiduel par solubilisation dans l'éthanol (solvant du monomère et du polymère), puis précipitation dans le THF (solvant du monomère).



Figure 4: Spectres IR (ATR) de l'AVP (a) et du polyAVP (b)

Le spectre de l'AVP est caractérisé:

- Par la présence de trois bandes de fortes intensités à 727, 924 et 1103 cm⁻¹.

La bande à 727 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration d'élongation v(P-C) dont le domaine d'absorption va de 620 à 780 cm⁻¹[4].

Le massif large centré sur 924 cm⁻¹ qui présente un épaulement à 971 cm⁻¹ correspond au domaine caractéristique d'une part des vibrations d'élongation vP-O(H) symétrique et

asymétrique (domaines 917-950 cm⁻¹ et 972-1030 cm⁻¹ respectivement) [5] et d'autre part des vibrations de déformation δ (C-H) dans le groupement vinyle. [6,7]

La bande à 1103 cm⁻¹ est attribuable à la vibration d'élongation v(P=O). Sa position et sa largeur sont caractéristiques de l'existence de liaisons hydrogène importantes. Cette bande est à 1240 cm⁻¹ dans les vinylphosphonates d'éthyle et de méthyle [6,1].

-Par la présence de deux autres bandes fines de plus faible intensité à 1405 et 1614 cm⁻¹.

Ces bandes sont attribuables au groupement vinyle v(C=C) pour 1614 cm⁻¹ dont le domaine va de 1605 à 1645 cm⁻¹ dans les groupements P-C=C [5,1] et δ (=CH₂) pour 1405 cm⁻¹ [6].

-En plus des bandes précédentes, on relève de larges bandes représentatives des vibrations d'élongation v(OH) centrées sur 2718, 2263 et 1620 cm⁻¹. La position de ces dernières [4] confirme l'existence d'importantes liaisons hydrogène qui concernent donc à la fois les groupements hydroxyle et phosphoryle conduisant à des associations intermoléculaires de type I et II (schéma 3).





Le passage du monomère au polymère se caractérise par la disparition simultanée des trois bandes à 1614 cm⁻¹ v(C=C), 1405 cm⁻¹ δ (=CH₂) et 727 cm⁻¹ v P-(C=C).

On note un élargissement des bandes comprises entre 900 et 1150 cm⁻¹ (v(P-O(H) et v(P=O)), celle représentative de v(P=O) vers 1100 cm⁻¹ n'apparaissant plus que sous la forme d'un épaulement.

La bande forte vP-(C=C) à 727 cm⁻¹ dans le monomère, est remplacée dans le polymère par une bande de faible intensité à 770 cm⁻¹.

Apparaît également une bande de faible intensité à 1453 cm⁻¹ que l'on peut attribuer à la déformation δ (C-H) dans (-CH₂-) [7].

Subsistent enfin les bandes représentatives des vibrations d'élongation v(OH) à 2703, 2237 et 1635 cm⁻¹. La position et la largeur de ces dernières ainsi que de celle représentative de la v(P=O) attestent une fois encore de la présence dans le polymère de fortes liaisons hydrogène intra et/ou intermoléculaires conduisant à un réseau de type III (schéma 4) ce qui explique que le polymère ne soit soluble que dans des solvants polaires tels que MeOH, H₂O ou le DMSO.



Schéma 4

Les principales bandes d'absorption de l' AVP et du polyAVP ainsi que leurs attributions sont rassemblées dans le tableau (2).

AVP	PAVP	Attributions
2718 (br, m)	2703 (br, f)	v (P)-O-H (associées)
2263 (br, m)	2237 (br, f)	
1621 (br, m)	1635 (br, f)	P-OH (Combinaison)
1614 (m)		v (P)-C=C
	1453 (f)	δ(C-H)
1405 (m/F)		δ(=CH ₂)
1103 (br, m/F)	1117 (br, m)	v (P=O) (associée)
971(TF)	982 (F)	$vP-O-(H)+\delta(C-H)+\delta(CH_2)$
924 (TF)	918 (TF)	hors plan dans –CH=CH ₂
	770 (m)	v (P-C)
727 (TF)		

Légende : br : large ; m : moyenne ; F : forte ; f : faible ; TF : très forte

Tableau 2

I.1.3. Stabilité thermique du polyAVP

L'analyse thermogravimétrique du polyAVP a été réalisée sous air avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La courbe correspondante est représentée figure (5).



Figure 5 : Courbe ATG du polyAVP sous air (10°C/min)

La courbe indique une dégradation en deux étapes. La première à lieu entre 40 et 400°C. Il lui correspond une perte de masse 20%. La seconde qui représente l'étape majeure de la décomposition, à lieu entre 440 et 700°C. Un résidu de l'ordre de 25% de la masse initiale est obtenu à 800°C.

Par analogie aux travaux de Jiang et coll.[8], relatifs à l'étude des produits de dégradation du polyAVP on peut admettre qu'à la première étape correspond principalement une perte d'eau et d'oléfines, l'éthylène étant majoritaire. La perte d'eau à température relativement élevée montre que celle-ci provient de la dégradation du polymère. Sa formation peut s'expliquer par des réactions de condensation intra et intermoléculaires entre groupements H₂PO₃ avec formation de liaisons P-O-P (Schéma 5).



Schéma 5 : condensations inter et intramoléculaires entre groupements H₂PO₃ lors de la dégradation du polyAVP

- Cette formation d'eau et d'oléfines (éthylène, propène, butène) se poursuit durant la deuxième étape de la dégradation. Le dégagement d'oléfines résulte d'une rupture de la liaison carbone-phosphore avec formation du radical °PO₃H₂, lequel se transforme par abstraction d'un atome d'hydrogène dans la chaîne polymère en acide orthophosphoreux H₃PO₃ qui lui-même peut conduire par oxydation à la formation d'acides phosphoriques et d'eau. La structure porteuse de radicaux carbonés qui en résulte se dégrade ensuite pour former un polyacétylène qui favorise la formation de résidus carbonés aromatiques (carbone graphite) [9]. La formation d'oléfines peut s'expliquer par l'intervention de réactions de fragmentation et par le fait que l'acide phosphoreux est un bon donneur d'atomes d'hydrogène. Nous avons résumé dans le schéma (6) les mécanismes proposés pour la formation de polyacétylène d'éthylène et de butène. Cette analyse thermogravimétrique nous a permis de confirmer l'observation des mêmes auteurs relative à une expansion volumique d'un facteur 10 à 430°C.

*Mecanisme de formation du polyacètylène



*Mécanisme de fragmentation pour la formation d'éthylène



* Mécanisme de fragmentation pour la formation de butène



Schéma 6 : Mécanismes expliquant la formation de polyacétylène, l'éthylène et le butène lors de la dégradation thermique du polyAVP

I.2. Conclusion

L'étude de la cinétique de polymérisation de l'AVP suivie par RMN du ³¹P, nous a permis de déterminer l'influence : des paramètres plasma, de la présence du photo-initiateur (le darocur) et de la nature du solvant sur sa réactivité. Les résultats ont montré qu'au bout de 30min le taux de conversion obtenu est plus grand pour 250W et 400W (76% et 63% respectivement) que pour 100W (42%). La diminution du taux de conversion lorsqu'on passe de 250 W à 400 W a été expliquée par l'intervention de réactions concurrentes de la polymérisation, d'autant plus importantes que la puissance est grande. L'influence de la présence de darocur) à 76 % (en présence de darocur). En ce qui concerne l'influence du solvant, la conversion monomère-polymère est plus importante lorsque le point d'ébullition de ce dernier est plus élevé, vraisemblablement en raison d'une migration plus facile des radicaux dans la profondeur du film déposé.

Cette étude nous a donc permis de déterminer les conditions expérimentales à utiliser pour polymériser l'AVP : P= 250 W, t=30 min, $D_{Ar} = 0,5$ l/min et présence de darocur (3,5% en poids.

L'analyse IR (ATR) du monomère AVP a montré l'existence d'importantes liaisons hydrogène impliquant à la fois les groupements hydroxyle et phosphonyle, conduisant à des associations intermoléculaires. Le passage du monomère au polymère se caractérise par la disparition des bandes de vibration v(C=C) et la persistance des liaisons hydrogène qui concerne cette fois des associations intra et intermoléculaires.

L'analyse thermogravimétrique du polyAVP, met en évidence deux étapes de dégradation. La première correspond à la perte d'eau et d'oléfines. La perte d'eau à température relativement élevée s'explique par des réactions de condensation inter et intramoléculaires entre groupements H₂PO₃ avec formation de liaisons P-O-P. La deuxième étape concerne la poursuite de production d'eau et d'oléfines. Le dégagement d'oléfines résulte d'une rupture de la liaison carbone-phosphore avec formation d'acide phosphoreux et de polyacétylène, ce dernier favorisant la formation de résidus carbonés aromatiques. L'obtention de ces résidus prouve que le polyAVP peut présenter des propriétés retard au feu intéressantes pour la protection d'autres polymères.

II. Greffage induit par plasma du polyAVP à la surface du PA6

L'adsorption d'acides carboxyliques à longues chaînes ou de composés tels que les (méthacryloyloxy)alkyl dihydrogen phosphates sur des surfaces métalliques qui conduit à la formation de « self-assembled » monocouches ont fait l'objet de plusieurs études [10]. Leur but était principalement d'élucider les mécanismes d'adsorption et d'organisation de ces monocouches. Il nous est donc apparu intéressant dans un premier temps, d'étudier l'adsorption de l'AVP et du polyAVP sur la surface de films de polyamide 6.

II.1. Adsorption de l'AVP à la surface du PA6

Un film de PA6 ayant été maintenu dans une solution AVP / éthanol (concentration 7,4 mol.l⁻¹) pendant 2 heures, puis séché à 80°C pendant une heure, a été caractérisé par IR (ATR) (figure 6).



Figure 6 : Spectre IR (ATR) d'un film de PA6 vierge (a) et de PA6 recouvert d'AVP, séché à 80°C (b).

Dans le spectre obtenu, hormis la présence des bandes caractéristiques de l'AVP, on relève celle des bandes v_s et v_{as} (C-H) et v_s (N-H) du PA6, ce qui montre que l'épaisseur du film

déposé est inférieure à la profondeur analysée. La bande large et de faible intensité correspondant à la vibration v(N-H), est relevée à 3272 cm⁻¹ contre 3295 cm⁻¹ dans le PA6 et les deux bandes caractéristiques des vibrations amides I et II à 1634 cm⁻¹ et 1539 cm⁻¹ dans le PA6, se transforment en une bande large centrée sur 1563 cm⁻¹.

Ces remarques prouvent l'existence d'interactions de type hydrogène entre les groupements P(O)OH et C=O et dans une moindre mesure entre les groupements P=O et NH (l'oxygène du groupement amide est en effet un accepteur fort de protons, alors que le groupement NH est un donneur de protons relativement faible).

Un autre changement lié à la cristallinité du PA6 est constaté au niveau de la vibration $\delta(CH_2)$ vers 1450 cm⁻¹, puisque les bandes fines caractéristiques du polymère cristallin, sont remplacées par deux bandes plus larges à 1463 et 1437 cm⁻¹ caractéristiques d'un polymère amorphe.

Après lavage du film à l'éthanol pendant 48 heures, l'AVP a totalement disparu de la surface du PA6.

II.2. Adsorption du polyAVP à la surface du PA6

La même expérience a ensuite été réalisée à partir du PolyAVP.

Pour cela, de l'AVP en présence de 3,5% de darocure a été traité par plasma argon (P=250W, t=30min, D_{Ar} =0,5 l/min). Un film de PA6 a ensuite été introduit dans une solution dans l'éthanol du mélange polyAVP/AVP résiduel ainsi obtenu, séché à 80°C, et enfin lavé comme précédemment à l'éthanol. La figure (7) représente les spectres obtenus après séchage et après 96 heures de lavage.

Cette fois, le spectre IR (ATR) même après 96 heures de lavage, met encore en évidence la présence du polyAVP comme en attestent les bandes v(OH) vers 2800 et 2283 cm⁻¹, P=O vers 1160 cm⁻¹ et vP-O(H) vers 980 cm⁻¹. Le dépôt de polyAVP est plus résistant au lavage à l'éthanol que celui d'AVP.



Figure 7 : Spectre IR (ATR) d'un film de PA6 recouvert de polyAVP non lavé (a) et lavé (b).

Si ce même film est soumis à un lavage avec une solution de soude 0,5 N pendant 12 heures suivi d'un lavage à l'éthanol pendant 48h, les deux bandes v_{as} et v_s du groupement PO(OH)₂ sont remplacées par les deux bandes bien distinctes v_{as} et v_s PO₃²⁻ à 1060 cm⁻¹ et 972 cm⁻¹ de forte et moyenne intensité respectivement [7]. On note de plus la disparition des bandes v(OH) vers 2800 et 2280 cm⁻¹, l'augmentation de l'intensité de la bande δ (C-H) vers 1450 cm⁻¹ associée à l'apparition d'une bande à 880 cm⁻¹ attribuable à la vibration du squelette dans le polyAVP, et enfin la présence d'une bande large centrée sur 3292 cm⁻¹ qui correspond à des molécules d'eau physiquement adsorbées. Cela est vérifié par le fait qu'elle est inexistante dans un spectre pris immédiatement après séchage du film à 80°C et qu'elle apparaît après exposition du film à l'air (Figure 8)

Il est bon de signaler ici, que le lavage d'un film de PA6 avec la solution de soude pendant la même durée n'entraîne aucun changement du spectre IR (ATR).





Une interaction entre la surface du PA6 et l'AVP a donc été mise en évidence qui ne peut reposer que sur l'intervention de liaisons hydrogène entre les groupements PO_3H_2 et le groupement amide du PA6.

Dans le cas du polyAVP sa persistance après lavage peut s'expliquer par la formation de liaisons covalentes entre le polymère et la surface du PA6. Les radicaux créés sur le polyAVP lors du traitement plasma peuvent en effet provoquer cette formation lors de l'imprégnation du PA6 par la solution de polyAVP qui suit immédiatement ce traitement.

PA6	PA6 / PAVP	PA6 / PAVP / NaOH	Attributions	
3295 (F)	3292 (f)	3292 (f)	v _s (N-H)	
2934 (F)	2932 (f)	2932 (m)	v_{as} (C-H)	
2864 (m)	2864 (m)	2864 (m)	v _s (C-H)	
	2800 (m)		v _{as} (P)-OH	
	2280 (m)		ν _s (P)-OH	
1634 (TF)	1633 (TF)	1634 (TF)	Amide I v (C=O)	
1539 (TF)	1537 (TF)	1537 (TF)	Amide II couplage v (C-H) + δ (N-H)	
1450 (m)	1462 (m)	1450 (br, F)	δ (C-H)	
	984 (TF)	1060 (TF)	v (P=O) v_{as} (PO ₃)	
	927 (TF)		+	
		972 (TF)	$v P-O-(H)$ $v_s (PO_3)$	
684 (F)	687 (F)	687 (F)	Amide V	

Tableau 3 : Tableau regroupant les principales bandes d'absorption du PA6, PA6 / polyAVPet PA6 / polyAVP / NaOH et leurs attributions.

II.3. Greffage induit par plasma du polyAVP.

Nous avons montré précédemment qu'il était possible de fixer du polyAVP en surface d'un film de PA6 en deux étapes : la polymérisation induite par plasma de l'AVP, suivie de l'imprégnation du PA6 dans une solution de polyAVP dans l'éthanol.

Il était donc logique de simplifier cette opération en réalisant simultanément les deux étapes. Un film de 6µm d'une solution d'AVP dans l'éthanol (200g/l) en présence de 3,5% de darocur, a donc été déposé à la surface d'un film de PA6. Ce dernier, a ensuite été soumis à un traitement plasma Argon (P=250W, t=30 min, $D_{Ar} = 0,51/min$).

II.3.1. Caractérisation par IR(ATR)

Le spectre IR (ATR) (figure 9) du film obtenu après lavage à l'éthanol pendant 24h puis séchage à 70°C, est identique à celui obtenu par simple dépôt de la solution d'un polyAVP préalablement préparé. Des lavages supplémentaires de ce même film, n'entraînent aucune modification du spectre.



Figure 9 : Spectres IR (ATR) du PA6 vierge (a) et PA6-polyAVP lavé et séché (b).

Le greffage induit par plasma argon de polyAVP sur un film de PA6 à partir d'une solution d'AVP étant possible, cela nous a incité à étendre cette technique au traitement d'une poudre de PA6. En nous permettant d'augmenter le taux de greffage, cette procédure devait nous permettre de mettre en évidence de manière plus significative le rôle joué par le polyAVP dans la décomposition thermique du polyamide.

II.3.2. Stabilité thermique du PA6 en poudre enrobé de polyAVP

La courbe d'analyse thermogravimétrique sous air (10°C/min) de la poudre de PA6 greffé polyAVP ainsi que sa dérivée, sont représentées dans la figure (10).

Ces courbes mettent en évidence trois étapes principales de la dégradation. La première à lieu entre 100 et 220°C, avec une température maximum de dégradation de 170°C. Il lui correspond une perte de 6% de la masse initiale. La deuxième étape se situe entre 240 et 410°C. La perte correspondante est de 53%. La courbe DTG relative à cette étape présente trois pics auxquels correspondent des vitesses et températures maximum de dégradation de l'ordre de 0,67%/°C à 313°C, 0,60%/°C à 333°C et 0,19%/°C à 386°C. Le résidu alors obtenu et qui représente donc 41% de la masse initiale se dégrade enfin entre 467°C et 750°C avec une vitesse maximum de dégradation à 550°C. On note la formation d'un résidu stable de l'ordre de 6 % à 800°C.



Figure 10 : Courbes ATG et DTG sous air 10°C/min d'une poudre de PA6 greffé polyAVP lavé et séché.

Dans la figure (11) nous avons comparé cette décomposition à celles du PA6 vierge et du polyAVP.



Figure 11 : Courbes ATG du PA6 vierge (a), polyAVP (b) et PA6 greffé polyAVP (c)

Le fait marquant de cette comparaison concerne l'étape majeure de la dégradation PA6 traité qui débute à la température de 240°C bien inférieure à celle du début de dégradation du PA6 vierge (315°C). Cette diminution analogue à celle relevée dans le cas de la dégradation d'un PA6 traité polyEGMAP s'explique encore par le rôle de catalyseur joué par les acides d'une part et l'eau d'autre part dans la décomposition du polyamide en ε caprolactame (Chapitre IV). La présence dans la courbe DTG correspondant à cette étape de trois pics à des températures auxquelles le polyAVP est relativement stable et auxquelles correspondent des vitesses maximum de dégradation bien inférieures à celle du PA6 montre l'intervention de réactions secondaires par rapport à la formation du ε caprolactame impliquant vraisemblablement ce dernier et le polyAVP.

De par les températures auxquelles elles interviennent, les première et troisième pertes de masse sont logiquement attribuables à la dégradation des séquences polyAVP. La première
perte est attribuable à la dégradation des séquences polyAVP, et la troisième à la dégradation du polyAVP et des produits formés à 400°C lors de la deuxième étape.

II.3.3. Stabilité thermique du PA6-polyAVP traité par NaOH.

Afin de juger du rôle joué par le caractère acide du polyAVP sur la décomposition du polyamide, la poudre de PA6 précédente a été introduite dans de la soude 0,5 N pendant 12 heures, puis lavée à l'éthanol pendant 48 heures et enfin séchée à 70°C.

Les courbes ATG (sous air) et DTG relatives à cette poudre comparées à celles du PA6 et du PA6 / polyAVP sont représentées dans les figures (12) et (13).



Figure 12 : Courbes ATG (sous air 10°C/min) du PA6 vierge (a), du PA6/polyAVP (b) et du PA6/polyAVP/ NaOH (c)



Figure 13 : Courbes DTG du PA6 vierge (a), du PA6/ polyAVP (b) et du PA6/polyAVP/ NaOH (c)

Les effets du traitement par la soude les plus marquants que cette comparaison met en évidence sont :

 Une augmentation importante de la masse résiduelle à 800°C qui augmente de 6,16% pour le PA6 / polyAVP à 40% pour le PA6 / polyAVP / NaOH.

- Une augmentation de la température à laquelle se produit l'étape majeure de la décomposition qui passe de 240°C dans le cas du PA6 / polyAVP à 317°C pour le PA6 / polyAVP / NaOH et qui est maintenant comparable à celle observée dans le cas du PA6 vierge.

- Et une diminution de la vitesse maximum de dégradation. Elle est de 1,83%/°C dans le cas du PA6 vierge et de 0,75%/°C pour le PA6 / polyAVP / NaOH.

La première faible perte de masse entre 70 et 200°C, peut être attribuée à un départ d'eau adsorbée à la surface du PA6-polyAVP traité NaOH.

L'augmentation de la température de début de l'étape majeure de dégradation peut s'expliquer par la perte du caractère acide du dépôt, l'absence de réactions de condensation inter et intramoléculaires responsables de l'élimination d'eau et par la plus grande stabilité de la liaison P-C par rapport à la liaison P-O. La température à laquelle intervient la coupure de la liaison P-C conduisant à la formation d'un radical °PO₃Na et d'un radical sur la chaîne polyAVP coïncide cette fois avec celle de la décomposition du PA6. L'augmentation de la teneur en résidu à 800°C est analogue à celles relevées par Jiang et coll.[8] dans les cas du poly acide vinylsulfonique et de son sel de sodium et par Wilkie et coll.[11] dans ceux du PA6 et d'un PA6-g-poly acide méthacrylique neutralisé par la soude.

II.4. Conclusion

Dans cette étude nous avons montré qu'il est possible de greffer le polyAVP à la surface de PA6 par liaison covalente. Ce greffage peut être obtenu par deux voies. La première consiste à polymériser et à greffer un film d'AVP préalablement déposé sur la surface du PA6. La deuxième repose sur la polymérisation induite par plasma de l'AVP, suivie de l'imprégnation du PA6 dans une solution de polyAVP dans l'éthanol. Dans ce dernier cas nous avons supposé que les radicaux créés sur le polyAVP lors du traitement plasma initient le greffage lors de l'imprégnation du film de PA6 dans la solution de polyAVP.

L'étude de la stabilité thermique du PA6 greffé polyAVP, montre que le greffage de ce dernier entraîne une diminution de la température de début de dégradation du PA6, diminue sa vitesse de dégradation de 1,8 %/°C à 0,7 %/°C et favorise la formation d'un résidu de 41% à 450°C contre 17 % pour le PA.6. La diminution de la température de début de dégradation du PA6 après greffage du polyAVP à sa surface, est dûe à l'effet catalytique de l'eau et du polyAVP. Le lavage de la même poudre avec une solution de soude, permet de retrouver une température de début de dégradation analogue à celle du PA6, et d'augmenter la masse du résidu formé à 800°C de 6% à 40%.

III. Copolymérisation induite par plasma du mélange (POPZ-AVP)

III.1. Analyse IR (ATR)

Les spectres IR(ATR) du mélange (POPZ-AVP) (50-50) traité plasma argon, non lavé et lavé sont représentés figure (14). Ils montrent dans le premier cas, la présence d'AVP résiduel de par la présence des bandes v(C=C) à 1614 cm⁻¹, δ (=CH₂) à 1405 cm⁻¹ et v P-C à 727 cm⁻¹, lesquelles disparaissent après les différents lavages comme le montre le spectre (c)

qui présente les bandes caractéristiques à la fois du POPZ (v(CH) aromatique et v(P=N) à 1502 et 1189 cm⁻¹ respectivement) et du PVPA (bandes v(OH) vers 2800 et à 2280 cm⁻¹).



Figure 14: Spectres IR (ATR) du POPZ (a), du copolymère(POPZ-g-polyAVP) (50-50) non lavé (b) et lavé THF et éthanol (c).

Si la même expérience est réalisée avec des concentrations plus grandes en POPZ (75%-25 % ou 85%-15%), on note une diminution progressive de l'intensité des bandes v(OH), le spectre après les différents lavages devenant alors identique à celui du POPZ.

III.2. Analyse RMN solide ³¹P

Les spectres RMN ³¹P obtenus à partir des différents mélanges mettent en évidence la présence du POPZ (singulet à δ = -19,47ppm), du polyAVP (singulet à δ = 31,45 ppm) et de VPA résiduel (singulet à δ = 17,13ppm). La figure (15) représente le spectre obtenu du produit obtenu à partir du mélange POPZ / AVP (50%-50%).



Figure 15 : Spectre RMN solide ³¹P du mélange POPZ / polyAVP (50-50)

Au vu des résultats précédents et des opérations de lavage effectuées, il apparaît donc que les produits obtenus ne sont pas de simples mélanges de POPZ et de polyAVP homopolymère (dans ce cas ce dernier devrait disparaître après lavage à l'éthanol), mais des copolymères greffés POPZ-AVP. Il était donc intéressant d'étudier comment varie la composition de ces copolymères en fonction de celle des mélanges POPZ / AVP initiaux.

Une série de trois expériences a donc été réalisée dans laquelle nous avons fait varier les teneurs initiales en POPZ et AVP. Dans chaque cas les produits obtenus après des traitements plasma et des lavages identiques ont été analysés par RMN solide ³¹ P.

Nous avons pu ainsi tracer le diagramme de composition représenté dans la figure (16) qui donne les pourcentages d'atomes de phosphore sous forme POPZ et polyAVP dans les copolymères, en fonction de ceux sous forme POPZ et AVP dans les mélanges initiaux. Les résultats sont reportés dans le tableau (3).



Figure 16 : Diagramme de composition du mélange POPZ / polyAVP

% massique POPZ / AVP initial	% P (POPZ)		% P (AVP)		% P (polyAVP)	Comp copo	osition du olymère
	Initial	Final	Initial	Final	Final	POPZ (mol %)	PolyAVP (mol %)
85 / 15	66,3	78,5	33,6	5,7	15,56	82,9	16,44
75 / 25	50,95	66,39	49,04	3,22	30,38	68,60	31,39
50 / 50	25,72	39,7	74,27	0,39	59,92	39,84	60,15

Tableau 4 : Teneurs en phosphore dans les copolymères POPZ-AVP

La composition des copolymères montre dans tous les cas un enrichissement en POPZ par rapport aux teneurs initiales. On remarque aussi que la teneur en AVP résiduel diminue lorsque le pourcentage en POPZ diminue. Cela s'explique par le fait que les produits obtenus pour les teneurs massiques (85%-15%) et (75%-25%), se présentent sous la forme de gommes dont il est difficile d'extraire par lavage le VPA emprisonné, alors que celui obtenu pour le mélange (50%-50 %) se présente sous la forme d'un solide pouvant être broyé, et donc se prêtant plus aux lavages par le THF et l'éthanol.

Ayant montré par ailleurs que dans les conditions de traitements plasma utilisées, le polyphosphazène se réticulait et donc devenait insoluble, on peut admettre qu'il ne s'en perd pas par lavage. Un calcul fait selon cette hypothèse et basé sur les résultats du tableau 3, montre que dans le cas du mélange initial 50 / 50, 35% des atomes de phosphore disparaissent sous forme AVP et polyAVP.

Le mécanisme que l'on peut proposer pour expliquer la formation de ces copolymères est le suivant :

Les radicaux primaires issus de la décomposition du photoamorceur conduisent à la formation de radicaux AVP selon 1 et de macroradicaux POPZ selon 2, la réaction (1) étant prépondérante devant la réaction (2) de par la concentration et la réactivité des fonctions vinyliques de l'AVP qui sont plus importantes que celles des fonctions allyliques du POPZ.

Les espèces radicalaires ainsi formées peuvent ensuite réagir selon (3) et conduire à l'homopolymérisation de l'AVP, le greffage de séquences AVP sur le POPZ s'expliquant quant à lui par réaction soit d'un macroradical polyAVP en croissance, soit d'AVP sur un macroradical POPZ selon (4) et (5).

A ces réactions s'ajoutent celles correspondant à la réticulation du POPZ pouvant intervenir selon (6) et (7).

L'ensemble de ces réactions conduit donc à la formation d'un réseau pouvant être représenté selon le schéma (7)





Schéma 7

III.3. Stabilité thermique du copolymère POPZ-AVP

Les courbes d'analyse thermogravimétrique du POPZ, du polyAVP et du copolymère POPZ-AVP obtenus par plasma à partir du mélange POPZ / AVP (50-50), sont représentées dans la figure (17). Leur comparaison permet d'évaluer l'influence du polyAVP sur la stabilité thermique du POPZ.

Dans le cas du copolymère la première perte de masse qui se termine vers 350°C et qui représente de l'ordre de 15% de la masse initiale peut être attribuée à la décomposition des séquences polyAVP, et la seconde de l'ordre de 25% qui se termine vers 500°C à la dégradation du POPZ.

La quantité de résidu obtenue à 800°C qui représente de l'ordre de 25,5 % de la masse initiale est plus importante que celle obtenue lors de la décomposition thermique du POPZ (\sim 3 %), et du même ordre de grandeur que celle que l'on obtient lors de la décomposition du polyAVP (\sim 25 %). Cela prouve l'intervention de réactions en phase condensée entre les produits de dégradation issus des séquences POPZ et polyAVP.



Figure 17 : Courbes ATG sous air (10°C/min) du POPZ (a), polyAVP (b),et du copolymère POPZ-AVP (50-50) (c).

III.4. Conclusion

Dans cette partie nous avons montré qu'il était possible de former un copolymère POPZ / AVP à partir de différents mélanges POPZ / AVP (50 / 50), (75,25) et (85 / 15), en utilisant un plasma d'argon.

Quelque soient les proportions introduites dans les mélanges de départ, l'analyse IR (ATR) met en évidence la persistance des bandes de vibration caractéristiques des deux polymères après lavage, ce qui confirme une association des deux polymères par liaisons covalentes. La réaction de copolymérisation a également été confirmée lors de l'analyse RMN ³¹P de copolymères lavés, par la présence des deux types de phosphore caractéristiques des

deux polymères. Cette analyse nous a permis d'étudier la variation de la composition de ces copolymères en fonction de celle des mélanges POPZ / AVP initiaux. Les résultats ont montré dans tous les cas, un enrichissement en POPZ par rapport aux teneurs initiales.

L'étude de la stabilité thermique du copolymère POPZ / AVP (50 / 50) a mis en évidence de part de la quantité du résidu obtenu à 800 °C, l'intervention de réactions en phase condensée entre les produits de dégradation du POPZ et du polyAVP.

IV.Greffage du copolymère POPZ -AVP à la surface du PA6

Ayant montré qu'il était possible de greffer par l'intermédiaire d'un traitement plasma du polyAVP sur du POPZ à partir d'une solution AVP/POPZ, la même technique a été utilisée pour tenter de greffer le copolymère ainsi obtenu à la surface d'un film de polyamide 6.

IV.1. Analyse IR (ATR)

Dans la figure (18), nous avons comparé le spectre IR (ATR) du film obtenu spectre (a) à ceux du POPZ spectre (b) et du copolymère POPZ-AVP lui-même lavé au THF puis à l'éthanol spectre (c). On y retrouve toutes les bandes caractéristiques du copolymère. On peut noter l'absence des bandes caractéristiques du groupement vinyle à 1405 et 1614 cm⁻¹ ce qui montre l'absence d'AVP résiduel, ainsi que celle des bandes les plus intenses du PA6 qui montre que l'épaisseur de la couche déposée est cette fois supérieure à la profondeur analysée.



Figure 18 : Spectres IR (ATR) du POPZ (a), copolymère POPZ-AVP lavé et séché (b) et PA6 greffé (POPZ-AVP) (50-50) lavé et séché (c)

IV.2. Stabilité thermique

Comme dans le cas de l'étude de la stabilité thermique du PA6 greffé polyAVP, celle de la stabilité thermique du PA6 greffé POPZ-AVP a été réalisée à partir d'une poudre de PA6 traitée selon le même mode opératoire que celui utilisé pour les films. Sa courbe d'analyse thermogravimétrique et sa dérivée comparées à celles du PA6 et du PA6 greffé polyAVP sont représentées figures (19) et (20).

On remarque que l'étape majeure de la dégradation du PA6 greffé POPZ-AVP débute à une température de 240°C, inférieure à celle du PA6 (315°C) mais supérieure de 10°C à celle du PA6 greffé polyAVP (230°C). Il lui correspond une température maximum de dégradation de 380°C contre 313°C pour le PA6 greffé polyAVP.

Cela montre que l'introduction du POPZ permet de diminuer l'effet catalytique du polyAVP sur la dégradation du PA6. Cependant la vitesse maximum de dégradation à 380°C pour le PA6 greffé POPZ-AVP est de (1%/°C), légèrement supérieure à celle du PA6 greffé polyAVP (0,7%/°C) et inférieure à celle du PA6 vierge (1,8%/°C).

Un résidu représentant 20% de la masse initiale est obtenu à 500°C. Celui-ci qui est évidemment plus faible que celui obtenu à partir du polyAVP, est cependant plus stable puisqu'il ne se dégrade qu'à partir de 650°C contre 460°C dans le premier cas. La dégradation de ce résidu correspond à celle obtenu pour le POPZ à la même température.



Figure 19 : Courbes ATG sous air (10°C/min) des poudres de PA6 vierge (a), PA6 greffé polyAVP (b) et PA6 greffé POPZ-AVP (50-50) (c).



Figure 20 : Courbes DTG des poudres de PA6 vierge (a), PA6 traité polyAVP (b) et PA6 greffé POPZ-AVP (c)

Nous avons vu précédemment que la décomposition thermique du polyAVP s'accompagnait d'une expansion volumique importante vers 430°C, et qu'un résidu représentant de l'ordre de 25% de la masse initiale était obtenu à 800°C. Le polyAVP possède donc les propriétés d'un système intumescent. Après greffage à la surface du PA6 il doit donc agir comme barrière thermique et ainsi le protéger d'une augmentation rapide de la température, en limitant le transfert de chaleur et de comburant vers le substrat encore intact, et en inhibant ainsi partiellement le dégagement de gaz combustible vers la flamme. Il était donc intéressant d'évaluer les performances de comportement au feu d'un PA6 ainsi traité, ce qui nous a amené à le soumettre aux tests LOI et UL94.

V. Evaluation des performances feu du PA6 greffé polyAVP.

V.1. Mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI)

Les tests LOI ont été réalisés à partir d'éprouvettes de PA6 de dimensions $(100 \times 10 \times 3)$ mm³. Après imprégnation dans une solution d'AVP dans le butane-1-ol, en présence de 3,5% de darocur, puis traitement plasma argon (P=250W, t= 30min, D_{Ar} = 0,5 l/min), elles sont lavées à l'éthanol pendant 24 heures et enfin séchées à 100°C. Les valeurs LOI obtenues pour les éprouvettes vierges et traitées sont reportées dans le tableau 5. Les concentrations des solutions utilisées pour l'imprégnation étaient 600 et 800g/l.

Echantillons	LOI (%)
PA6 vierge	25
PA6-polyAVP (600g/l)	29
PA6-polyAVP (800g/l)	35

Tableau 5 : Valeurs de LOI pour les éprouvettes de PA6 vierge et traitées

L'efficacité du polyAVP est bien mise en évidence puisque une augmentation de la valeur du LOI de 25 à 35% est observée. Elle augmente avec la concentration de la solution

d'imprégnation. Elle passe de 29% dans le cas d'une solution d'AVP à 600g/l à 35% pour une solution à 800g/l. Un indice LOI de 45% à été obtenu en utilisant de l'AVP pur.

V.2. Classement UL 94

Dans le domaine électrique, des matériaux polymères retardant de flamme peuvent être utilisé en câblerie basse tension, et principalement comme gaine extérieure de câbles. C'est le caractère retardateur de flamme de celle-ci qui protége le câble en cas d'incendie. Pour qu'un polymère soit utilisable en câblerie, il doit être classé V0 au test UL-94 et avoir un indice limite d'oxygène supérieur à 30%.

Une solution de concentration 800g/l, permettant d'obtenir un LOI de 35%, nous avons utilisé cette concentration pour traiter de façon identique des échantillons de PA6 ayant deux dimension différentes : $(127 \times 12, 7 \times 1, 6)$ mm³ et $(127 \times 12, 7 \times 3)$ mm³. Les tests UL94 montrent que ces échantillons sont classés V0.

Des propriétés retard au feu intéressantes (LOI : 35 volume %, UL-94 : classement V0) sont donc obtenues dans le cas d'un PA6 traité PolyAVP (solution d'imprégnation 800g/l). Pour expliquer l'efficacité du dépôt, les résidus récupérés après le test LOI du PA6 vierge et du PA6 traité PolyAVP (solution d'imprégnation 800g/l) ont été analysés par infrarouge. Les spectres correspondants sont représentés figure (21).

Les parties brûlées récupérées ont été diluées dans du KBr puis analysées en infrarouge par transmission. Le premier spectre est identique à celui du PA6. Le second (PA6 traité) présente deux différences majeures par rapport au premier, la présence de deux bandes de moyenne intensité centrées sur 975 et 492 cm⁻¹ Figure (24). La première est caractéristique des vibrations d'élongation v_{as} POP et v P-O(H), et la seconde est attribuable selon [4] à la vibration de déformation δ P-O(H). On note de plus la présence de la bande large vers 2200 cm⁻¹ que l'on retrouve également dans les acides phosphoriques. Ce spectre n'est finalement pas très différent de celui du PA6 traité polyAVP et il apparaît donc qu'à la partie brûlée de l'éprouvette ne correspond pas une structure carbonée totalement aromatique mais plutôt du polyamide partiellement dégradé protégé par le polyAVP qui agit en formant une barrière protectrice durant la combustion.



Figure 21 : Spectres infrarouge des résidus des tests LOI du PA6 vierge (a) et PA6 traité polyAVP (solution d'imprégnation 800g/l) (b).

VI.Conclusion

Le suivi par RMN ³¹P de la polymérisation de l'AVP induite par un plasma argon nous a permis dans un premier temps d'optimiser les paramètres de la réaction. Une puissance de 250W et un temps de traitement de 30min permettent d'obtenir un taux de conversion monomère/polymère de 76%. Ces paramètres ont ensuite été utilisés pour - polymériser l'AVP et simultanément greffer le polyAVP à la surface du PA6 - réaliser la copolymérisation AVP/ POPZ - et enfin greffer le copolymère POPZ-AVP ainsi obtenu à la surface du PA6.

L'étude de la stabilité thermique d'une poudre de PA6 traitée polyAVP a montré que si la présence de ce dernier abaisse la température de début de dégradation du polyamide elle permet par contre de diminuer sa vitesse de dégradation de 1,8%/°C à 0,7%/°C, et la formation d'un résidu de 41% à 450°C contre 17 % pour le PA6. Le traitement de cette même poudre par une solution de soude permet de retrouver une température de début de

dégradation comparable à celle du polyamide et la formation d'un matériau stable à 800°C qui représente de l'ordre de 40% de la masse initiale.

La dégradation thermique du copolymère POPZ-AVP a montré, de par la quantité de résidu formé à 800°C, l'intervention de réactions en phase condensée entre les produits de décomposition des séquences POPZ et polyAVP, et celle d'une poudre de PA6 greffée POPZ-AVP que l'introduction de POPZ permet de diminuer l'effet catalytique du polyAVP sur la décomposition du PA6.

Le comportement au feu d'un PA6 traité polyAVP a pu être étudié puis comparé à celui d'un PA6 vierge en réalisant les tests LOI et UL-94. Une augmentation de la valeur du LOI d'autant plus grande que la concentration en AVP de la solution d'imprégnation est élevée a été mise en évidence. C'est ainsi que la valeur du LOI passe de 25% pour le PA6 vierge à 29% et 35% pour un PA6 traité à partir de solutions d'AVP de concentrations 600 et 800g/l.

Un classement V0 a été obtenu pour les tests UL94 réalisés sur du PA6 traité à partir d'une solution d'imprégnation de concentration 800 g/l.

Bibliographie

[1] C. I. Saint Diaz, E. Galvez-Ruano, A. Hernandez-Laguna, J. Bellanato. J. Org. Chem. 1995, **60**, 74.

[2] E.M. Liston, L. Martinu, M.R. Wertheimer in *Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*, Utrecht. The Netherlands. 1994

- [3] F. Epaillard. Thèse Université de Maine. France. 1987.
- [4] D. Corbridge. Topics in phosphorus in chemistry. 1969, 6, 235.
- [5] L.C. Thomas. Interpretation of the infrared spectra of organophophorus compounds. Heyden. London (1990).
- [6] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Academic Press Inc (1990).
- [7] G. Socrates. Infrared characteristic Group frequencies. John Wiley and Sons 1997.
- [8] D.D. Jiang, Q. Yao, M.A. McKinney, C.A. Wilkie. Polym. Deg. Stab., 1999, 63, 423.
- [9] H.B. Palmer, C.F. Cullis. *The formation of carbon from gases*. In Wller Jr PL, editor. Chemistry and physics of carbon. New York : Marcel Dekker. 1965, 1, 265.
- [10] H. Ando, M. Nakahara, M. Yamamoto, K. Itoh. Langmuir. 1996, 12, 6399.
- [11] N.M. Langer, C.A. Wilkie. Polym. Adv. Technol., 1998, 9, 290.

PARTIE II

CHAPITRE VI

PERFORMANCES RETARD AU FEU D'UN PA6 GREFFE POLY

(1,1,2,2 TETRAHYDROPERFLUORODECYLE ACRYLATE)

(POLYAC8)

I. Procédure de greffage et techniques de caractérisation

Dans cette étude le réacteur utilisé est le même que celui utilisé pour le greffage des composés phosphorés. Le greffage du polymère fluoré (polyAC8), formé a partir du 1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8) est réalisé sur des plaques de PA6 préparées à l'aide d'une presse à partir de granulés fournis par la société Radilon.

L'AC8 est un produit Aldrich, de pureté 97% stabilisé avec 100 ppm de 4-methoxyphénol (MEHQ).

$$CH_2=CH-C(O)O-CH_2-CH_2-C_8F_{17}$$
 (AC8)

L'agent réticulant est un méthacrylate difonctionnel : l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) [CH₂=C(CH₃)CO₂CH₂-]₂ (Aldrich) stabilisé également par 100 ppm de 4-methoxyphénol (MEHQ).

Le greffage de polyAC8 a été réalisé par imprégnation de plaques de PA6 dans une solution d'AC8 dans le chloroforme en présence de 2,5 % de darocur et 3,5% d'EGDMA en masse, lesquelles ont été soumises à un plasma d'Argon dans les conditions suivantes (P=100 W, t =10 min, $D_{Ar} = 0,5$ l/min). Ces plaques sont ensuite lavées avec le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (fréon 113) solvant de l'AC8 et du polyAC8 puis séchées à 70°C. Pour les analyses thermogravimétriques, le greffage a été effectué sur une poudre de PA6.

Les images MEB, des films de PA6 vierge et greffé polyAC8, ont été obtenues à l'aide d'un microscope Leo 982 Zeiss. La tension d'accélération utilisée est de 1eV. L'analyse XPS a été réalisée en utilisant un spectromètre Leybold AG LSH 10 équipé d'une source RX utilisant la radiation MgK α (1253,6 eV) et opérant à 13KV et 10 mA. Les échantillons sont soumis à un vide de 10⁻⁸ mbar et l'analyseur opère dans le mode FRR (Fixed Retarding Ratio) ($\Delta E/E = 30$).

L'évaluation des performances retard au feu des plaques de PA6 greffé polyAC8 a été réalisée par le test du calorimètre à cône.

II. Introduction

Le champ d'utilisation des polymères fluorés et en particulier des polyacrylates et méthacrylates à chaînes latérales fluorées est extrêmement vaste. En effet la présence d'atomes de fluor dans ces polymères induit deux effets principaux. Le premier qui découle des faibles interactions entre les chaînes fluorées a pour conséquence de faire chuter la tension superficielle critique γ_c par rapport à celle des polymères hydrocarbonés correspondants et ainsi de les rendre hydrophobes et oléophobes. Il s'ensuit des applications en tant que revêtements anti-salissures pour de nombreux matériaux tels que textiles [1], papiers [2], cuir, tapis de sol ou matériaux de construction [3]. Le second qui résulte de la force de la liaison covalente C-F est à l'origine d'une forte résistance à la chaleur et aux agents chimiques.

La plupart de ces produits sont en fait des copolymères obtenus à partir de mélanges contenant des proportions variées d'acrylates ou méthacrylates fluorés de formule générale $CH_2 = CH(CH_3)-C(O)-O-X-R_F$ où R_F représente une chaîne fluorée linéaire ou ramifiée et X un groupement espaceur hydrocarboné bivalent pouvant contenir des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote. Le rôle de cet espaceur consiste principalement à favoriser la réaction de polymérisation en réduisant l'effet attracteur d'électrons des atomes de fluor.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à un rappel bibliographique concernant les réactions de polymérisation et de copolymérisation des (métha)acrylates à chaînes latérales fluorées. L'étude de la stabilité thermique des polymères correspondants y sera également abordée et comparée avec celle des poly(métha)acrylates hydrocarbonés. Quelques travaux relatifs à leur application à la lutte contre le feu seront présentés.

La deuxième partie concernera la polymérisation et le greffage induits par un plasma argon, de l'acrylate fluoré 1,1,2,2-tetrahydroperfluorodécyle acrylate CH_2 =CH-C(O)O-CH₂-CH₂-C₈F₁₇ (AC8) à la surface du PA6, avec pour objectif une amélioration des propriétés retard au feu de ce dernier. Le greffage sera mis en évidence par les différentes techniques de caractérisation de surface Infrarouge (ATR), Spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

La dernière partie sera enfin consacrée à l'étude de la stabilité thermique et des performances retard au feu du PA6 greffé polyAC8.

III. Rappels bibliographiques

III.1. Polymérisation et copolymérisation des acrylates et méthacrylates à chaînes latérales fluorées

III.1.1. Homopolymérisation

Les monomères fluorés se comportent d'une manière générale comme des acrylates classiques. Bovey et *al.*[4] en étudiant la polymérisation des 1,1 dihydroperfluoroalkyle acrylates $CF_3(CF_2)_n CH_2OCOCH=CH_2$ (n = 0 à 8) ont mis en évidence - une diminution de la température de transition vitreuse des polymères obtenus de 0 à - 40°C quand n augmente de 0 à 6, et une augmentation au-delà de n = 6 – et un accroissement de la flexibilité à basse température dans le cas des copolymères avec le butadiène. Les réactions peuvent être réalisées en masse, en solution dans le xylène hexafluoré ou le perfluorobutyrate de méthyle, ou en émulsion dans l'eau en présence persulfate de potassium et de laurylsulfate de sodium comme émulsifiant. Pittman et *al.*[5] ont synthétisé de nombreux homopolymères fluorés en vue d'étudier la variation de leurs propriétés en fonction de la nature des substituants. Dans ce cas la réaction qui se fait également dans le xylène hexafluoré est amorcée par l'AIBN.

Boutevin et coll. ont étudié les réactions de polymérisation radicalaire de plusieurs fluoro(métha)acrylates [6] en vue de déterminer l'influence de la nature de la chaîne fluorée et de la longueur de l'espaceur entre cette chaîne et le squelette du polymère. Ils ont 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 en raison de la diminution concomitante du pouvoir attracteur d'électrons de la chaîne fluorée.

Ce rôle joué par l'espaceur à également été étudié par Corpart et *al*.[7] dans le cas des polymères cristaux liquides poly[(perfluoroalkyl)ethyl]acrylates (I) et poly[2-[[[[2-(perfluoroalkyl)ethyl]sulfonyl]methyl]amino]ethyl]acrylates (II) synthétisés par polymérisation en solution dans le méthanol à reflux pour (I) et dans l'acétone à reflux pour (II) des monomères fluorés correspondants, l'amorceur étant le *t*-butyl perpivalate.

$$\begin{array}{ccc} -(CH_2-CH)_{n-} & -(CH_2-CH)_{n-} \\ | & | \\ COO(CH_2)_2C_nF_{2n+1} & COO(CH_2)_2N(CH_3)SO_2(CH_2)_2C_nF_{2n+1} \\ (I) & n=6 \text{ et } 8 & (II) \end{array}$$

L'introduction du groupement N-méthylsulfonamide induit la cristallisation du système avec n = 6 alors que dans le cas de I cette cristallisation ne survient que pour n = 8. Des polyacrylates fluorés cristaux liquides à chaînes latérales contenant des groupements fluoroalkylphényl de types (III) et (IV) ont également été obtenus par Galli et *al*.[8] par polymérisation des monomères en solution dans le trifluorotoluène en présence d'AIBN

$$\begin{array}{c} -(CH_2-CH)_n \\ | \\ COO(CH_2)_{11}OC_6H_4COO(CH_2)_2(CF_2)_8F \end{array}$$
(III)

$$-(CH_2-CH)_{n-}$$

$$\downarrow \\
COO(CH_2)_{11}OC_6H_4COOC_6H_4O(CH_2)_2(CF_2)_8F \qquad (IV)$$

La polymérisation en solution dans le THF d'acrylates et méthacrylates fluorés contenant une ou deux triples liaisons a été décrite par Calahorra et *al*.[9]. Les polymères V obtenus ont été comparés aux polymères analogues sans triples liaisons. Il a été montré que le seul site actif dans la polymérisation est la double liaison de l'ester acrylique.

$$\begin{array}{c} -(CH_2-CR)_n \\ | \\ COO(CH_2)p(C=C)_m(CF_2)_x CF_3 \end{array} \qquad R = H, CH_3; p = 1,2; x = 5, 7 \qquad V$$

La photopolymérisation UV a été utilisée par Mathias et al.[10] dans le cas du monomère RfCH₂OCH₂C(COOH)=CH₂ Rf = -(CF₂)₆CF₃ pour recouvrir différents substrats, verre, téflon, acier. Leurs propriétés de surface ont été évaluées.

Récemment, De Jaeger et *al.*[11] ont étudié la polymérisation induite par plasma froid du 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8). Ils ont montré que la présence d'un photoamorceur, en l'occurrence le Darocur 1173 permet d'améliorer de façon très sensible la vitesse de polymérisation. Les différentes analyses effectuées sur un film de polyAC8 ainsi obtenu, montrent que ses structures superficielle et massique sont semblables à celles obtenues dans le cas d'un polyAC8 synthétisé par un processus classique de polymérisation radicalaire.

III.1.2. Copolymérisation

La plupart des copolymères sont obtenus par copolymérisation des acrylates fluoroalkylés, avec des monomères hydrocarbonés conventionnels acryliques ou vinyliques. On peut citer à titre d'exemples :

- les copolymères obtenus à partir des mélanges des monomères $R_FCH_2OCH_2C(COOH)=CH_2$ $R_F = -(CF_2)_6CF_3$ et acrylate de méthyle ou phényléthyl méthacrylate [10], $CF_3(CF_2)_nCH_2OCOCH=CH_2$ (n=0-8) et butadiène [12], $F(CF_2)_n(CH_2)_mOCOCH=CH_2$ (n=8,m=2,3,11), $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)(CH_2)_2OCOCH=CH_2$, $C_8F_{17}SO_2(CH_2CH_2CH_2CH_3)$ -(CH_2)_2OCOCH=CH_2 et la résine acrylique EBECRYL 150TM (bisphénol-A-dihydroxyéthyl diacrylate) [13,14], $SF_5CF_2CF_2(CH_2)_2OCOCH=CH_2$ et le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) [15] 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.

- La copolymérisation à 80°C de l'acide acrylique avec le 1,1,2,2 tétrahydroperfluorooctyle qui a été étudiée par Boutevin et *al*.[16,17]. La détermination des rapports de réactivité montre que l'acrylate fluoré est plus réactif en copolymérisation avec l'acide acrylique qu'en homopolymérisation par rapport à l'acide acrylique. Les auteurs attribuent ce comportement à la différence de tensioactivité des chaînes acrylates fluorées et non fluorées à l'origine de microorientations des monomères lors des réactions, modifiant ainsi leur réactivité.

- La copolymérisation induite par plasma du 1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate AC8 et l'isodécyle acrylate réalisée par De Jaeger et *al*.[11]. L'étude en RMN ¹H des copolymères obtenus leur a permis de déterminer la composition des copolymères et de montrer l'existence d'une composition azéotrope pour un mélange de 65% AC8/35% isodécyle acrylate.

III.2. Stabilité thermique des poly(metha)acrylates fluorés

La stabilité thermique de polyacrylates de fluoroalkyle a été étudiée par Gorelov et *al.*[18,19], en particulier celle du polyacrylate de 1,1,5- trihydroperfluoroamyle

-(CH₂ - CH)_n-COOCH₂(CF₂)₃CF₂H qui a été comparée à celles des polyacrylates de méthyle et de butyle. La décomposition se traduit par la formation d'oligomères. L'introduction du groupement perfluoroalkyle stabilise le polymère car il n'y a pas de dégagement de CO₂ dans les produits de dégradation et peu de production d'alcool. Les caractéristiques de décomposition de ces polymères sont indiquées dans le (tableau 1).

Polymère	Température de décomposition (°C)	Température maximum de décomposition (°C)				
Polyacrylate de méthyle	308	398				
Polyacrylate de butyle	305	380				
Polyacrylate de						
perfluoroamyle	317	413				

Tableau 1: Températures de décomposition des polymèr	es
--	----

La dépolymérisation des polyméthacrylates de fluoroalkyle

-(CH₂ - C(CH₃))_n-

$$\downarrow$$

COOCH₂(CF₂CF₂)_x H x = 1,2,3.

a été étudiée par thermogravimétrie par Hayakawa et al.[20,21].

Les auteurs ont montré que la stabilité des polymères est plus grande à l'air qu'en atmosphère inerte, et qu'elle diminue lorsque la masse moléculaire et la longueur de la chaîne latérale fluorée augmentent. La température de décomposition varie entre 210°C et 280°C. A titre d'exemple elle est de 276°C pour x = 2 contre 236°C pour le polyméthacrylate de méthyle. La décomposition produit du monomère lorsque l'on a des hydrogènes terminaux dans le groupement fluoroalkyle, et lorsque l'on a de l'hydrogène en position β , il y a décomposition du groupement ester. Il y a, en effet, deux sites de dégradation thermique, l'un dans la chaîne polymère, l'autre sur le groupement ester et la température de décomposition est imposée par le groupement le plus sensible.

La dégradation thermique des polyacrylates (VI et VII) a été étudiée par Shibasaki et *al.*[22]en utilisant la technique TG/FTIR.

$$\begin{array}{c} -(CH_2 - CH)_n - & \\ & | & \\ COOCH_2(CF_2)_{x-1}CF_2H & \\ -(CH_2 - CH)_n - & \\ & | & \\ COOCH_2CH_2(CF_2)_{x-1}CF_3 & \\ \end{array} \quad x = 6,8,10 \quad VII$$

Les auteurs ont montré que le mode de dégradation de ces polymères dépend à la fois de la longueur de la chaîne fluorocarbonée et de la nature de l'espaceur reliant la chaîne principale et le groupement fluoré. Alors que la stabilité thermique des polymères VII diminue de x = 4 à x = 10, celle des polymères VII n'est pas affectée par la longueur de la chaîne fluorocarbonée. La détermination des énergies d'activation apparentes qui augmentent au cours de la dégradation dans le cas de VI et restent sensiblement constantes dans le cas de VII, met en évidence le rôle joué par les espaceurs méthylène et éthylène dans la décomposition thermique des polymères à longues chaînes latérales fluorocarbonées. Ces résultats associés à la détermination par infrarouge de la nature des produits dégagés lors de la dégradation a permis aux auteurs de proposer les mécanismes de dégradation thermique représentés schéma (1).



Schéma 1 : Mécanisme de dégradation thermique des polyacrylates fluorés VI et VII

Dans le cas des polymères VI la formation de macroradicaux issus de la scission de la chaîne principale suivie d'une dépolymérisation et d'un transfert intramoléculaire

d'hydrogène (back- biting réactions) constituent les réactions majoritaires, ce qui se traduit par la formation de monomères et d'oligomères. Les réactions de coupures des chaînes latérales ainsi que la formation de CO₂ sont négligeables. En infrarouge les bandes v (CF₂), v (CO₂) et v (CH₂) apparaissent simultanément. Quand x est grand le transfert d'hydrogène est supprimé et la dépolymérisation prédomine. Dans le cas où x = 4, ce n'est plus le cas, dépolymérisation et transfert interviennent alors simultanément, et une structure réticulée est obtenue par recombinaison inter-chaînes des macroradicaux formés.

Dans le cas des polymères VII, la dégradation se fait d'abord par scission de l'espaceur $-C(O)OCH_2CH_2$ - résultant de l'agitation thermique des chaînes fluorocarbonées avec départ de CO_2 et de groupements fluorés. Dans certains cas des résidus volumineux contenant du polymère carbonisé se forment par réticulation entre macroradicaux.

III.3. Application des polyacrylates fluorés à la lutte contre le feu

Les composés fluorés sont utilisés dans la lutte contre les feux d'hydrocarbures [23]. Deux types d'application sont possibles :

- Le premier consiste à utiliser une solution aqueuse d'acrylate fluoré de tension superficielle inférieure à celle des hydrocarbures, qui répandue à la surface de ces derniers forme une barrière isolante par rapport à l'air et empêche ainsi la combustion.

On peut citer comme exemple l'utilisation du terpolymère obtenu à partir du mélange $CH_2=CH-C(O)O-CH_2-CH(OH)-CH_2-C_9F_{19}$ - acide acrylique - $CH_2=C(CH_3)-C(O)O-(CH_2-CH_2-O)_9CH_3$ (1 / 1 / 0,1) qui après neutralisation à la soude permet d'obtenir une solution ayant une tension superficielle de 28 mN.m⁻¹ qui permet d'éteindre en 2 min les feux d'huile allumés avec du propane, sans recombustion [24].

- Le second consiste à utiliser l'acrylate sous forme de poudre que l'on répand à la surface de l'hydrocarbure.

On ici l'exemple copolymères à méthacrylate peut citer des base du $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2)_2OCOC(CH_3)=CH_2$ et des méthacrylates de stéaryle ou d'hydroxyéthyle mélangés ou non avec un polydiméthylsiloxane ou NH₄H₂PO₄ [25-29].

IV. Greffage induit par plasma du poly(1,1,2,2-tetrahyperfluorodécyle acrylate) (polyAC8) à la surface du polyamide 6.

L'étude de la cinétique de polymérisation de l'AC8 induite par un plasma argon a été réalisée dans le cadre d'un travail de thèse effectué par F. Hochart[11]. L'influence de différents paramètres tels que la présence ou non d'un photo-amorceur le 2-hydroxy-2-mehylpropiophénone (Darocur 1173) et sa concentration, la puissance du générateur microonde, le débit en argon et l'épaisseur des films de monomère déposés y a été étudiée. Cette étude a permis de déterminer les conditions optimales de polymérisation : P=100W, $D_{Ar} = 0,5$ l/min et 2,5% en masse de Darocur.

Dans ce même travail le greffage de polyAC8 à la surface de tissus de polyacrylonitile (PAN) en vue de les rendre hydrophobes a également été étudié [30]. Il a été montré que l'ajout à l'AC8 de 3,5% d'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) permettait d'obtenir une meilleure imperméabilisation des tissus. Ce résultat a été attribué au double rôle joué par l'EGDMA, celui d'agent réticulant pour les chaînes de polyAC8 et celui d'agent de couplage entre le polyAC8 et la surface du PAN, la polarité de l'EGDMA élevée comparée à celle de l'acrylate fluoré favorisant sa migration à l'interface PAN-monomère afin de minimiser la tension interfaciale monomère - substrat.

Les résultats obtenus dans cette étude nous ont incité à transposer les conditions expérimentales utilisées, à notre travail relatif au greffage de polyAC8 à la surface de plaques ou de poudres de PA6.

IV.1. Caractérisation du PA6 greffé polyAC8

IV.1.1. Caractérisation par IR (ATR)

Le spectre IR (ATR) d'une plaque de PA6 obtenue après traitement, lavage avec le 1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (fréon 113) solvant de l'AC8 et du polyAC8 puis séchage, comparé à celui du polyAC8 et du PA6 vierge est représenté sur la figure (1).

Chapitre VI : Performances retard au feu d'un PA6 greffé poly(1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate) (polyAC8)



Figure 1 : Spectres IR(ATR) du PA6 vierge (a), polyAC8 (b) et du PA6 traité polyAC8 (c)

La comparaison du spectre de PA6 vierge avec celui du PA6 traité polyAC8 montre la disparition des bandes d'absorption du PA6 et l'apparition des bandes de vibration v_{as} (C-F) et v_s (C-F) à 1194 cm⁻¹ et 1144 cm⁻¹ respectivement, caractéristiques du spectre du polyAC8. Ce résultat confirme bien le greffage de polyAC8 à la surface du PA6.

IV.1.2. Caractérisation par MEB

Les clichés MEB du PA6 non traité et du PA6 traité, sont représentés sur la figure (2). La morphologie de la surface du PA6 vierge est montrée figure 2a. Après traitement plasma O₂, la surface devient plus rugueuse figure (2b). Ce résultat peut s'expliquer par l'effet de décapage attribuable au bombardement de la surface par les espèces réactives du plasma d'oxygène [31].

La figure (2c) représente la surface du PA6 traité polyAC8 non lavé. L'observation de ce cliché permet de noter la présence d'amas qui peuvent résulter de la réticulation des chaînes de polyAC8. Le greffage de polyAC8 est mis en évidence, par la persistance du dépôt après lavage au soxhlet fréon (figure 2d). Le changement de la morphologie de surface après lavage, peut être attribué à une réorientation des chaînes polymères.

Chapitre VI : Performances retard au feu d'un PA6 greffé poly(1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate) (polyAC8)



Figure 2 : Clichés MEB des plaques de PA6 : (a) vierge, (b) traitée plasma O₂, (c) recouverte d'AC8, traitée plasma argon, non lavée, (d) recouverte d'AC8, traitée plasma argon, lavée soxhlet fréon

IV.1.3. Caractérisation par XPS

Le tableau (2) regroupe les rapports atomiques nN/nC, nO/nC et nF/nC et la figure (3) représente les photopics C_{1s} obtenus pour le PA6 vierge, le PA6 traité et le monomère AC8. Les attributions des composantes relatives aux photopics ainsi que les énergies de liaison et les pourcentages correspondants, sont rassemblés dans le tableau (3).

	nN/nC	nO/nC	nF/nC	
PA6 vierge	0.06	0.18	-	
PA6-plasma O ₂	0.17	0.35	0.03	
PA6-polyAC8 non lavé	-	0.17	1.27	
PA6-polyAC8 lavé	-	0.15	1.26	
AC8 monomère	-	0.12	1.56	

Tableau 2 : Rapports atomiques de surface du PA6 vierge, du PA6 traité plasma O2, du PA6greffé polyAC8 avant et après lavage, et du monomère AC8

Chapitre VI : Performances retard au feu d'un PA6 greffé poly(1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate) (polyAC8)



Figure 3 : Photopics C_{1s} obtenus pour les PA6 vierge (a), PA6 traité plasma O₂ (b), PA6 traité polyAC8 après lavage (c) et l'AC8 monomère (d).

		C-C	C-N	C-0	N-C=0 C=0	C-O CH ₂ CF ₂	C-F	COO	CF ₂	CF ₃
PA6 vierge	EL (*) %	284.9 70.62	285.7 6.32	286.4 9.92	287.9 10.76	-	-	289.2 2.37	-	-
PA6 traité plasma O ₂	E.L %	284.9 53.27	285.7 9.04	286.3 10.95	287.9 21.73	-	-	289.2 5.1	-	-
PA6 traité polyAC8 lavé et séché	E.L %	284.4 13.62	-	-	-	286.1 19.63	287.9 5.74	289 11.85	291.1 40.47	293.4 8.96
AC8 monomère	E.L %	285.0 13.67	-	-	-	286.3 11.83	288 5.78	289.4 9.24	291.2 47.58	293.4 11.9

(*) Energie de liaison (eV)

Tableau 3 : Données XPS des photopics C1s des PA6 vierge, PA6 traité plasma O2, PA6 traitépolyAC8 lavé et séché et de l'AC8 monomère

Les résultats XPS amènent les remarques suivantes :

- Pour le PA6 non traité, la valeur du rapport atomique nO/nC est de 0,18 et celle de nN/nC de 0,06. Cette dernière valeur est faible par rapport à celle attendue (0,18). Ce résultat conforme à ce qui a déjà été observé dans la littérature [32], peut être attribué à une contamination de la surface par le carbone. Après prétraitement plasma O₂, la valeur du rapport nO/nC passe de 0,18 à 0,35, ce qui s'explique par l'introduction d'espèces oxygénées à la surface lors du traitement. L'augmentation observée du rapport nN/nC, qui passe de 0,06 à 0,17 valeur proche de la valeur théorique, met en évidence l'efficacité du plasma d'oxygène pour éliminer les impuretés présentes à la surface d'un substrat [33].

- Dans le cas du PA6 traité polyAC8 après lavage, le greffage de polyAC8 est mis en évidence par la disparition du photopic N_{1s} .

- Le monomère AC8, présente des valeurs nF/nC supérieure (1,56) et nO/nC inférieure (0,12), aux valeurs théoriques qui sont respectivement de (1,30) et (0,15). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'analyse XPS est réalisée à -70°C, température à laquelle l'AC8 monomère peut cristalliser et conduire à une réorientation des chaînes latérales fluorocarbonées perpendiculairement à la surface masquant ainsi les groupements ester.

- Le spectre C1s du PA6 vierge se décompose en cinq composantes, C-C, C-N, C-O, N-C=O+C=O et COO à 284,9; 285,7; 286,4, 287,9 et 289,2 eV respectivement. Après le prétraitement plasma O₂, l'intensité des composantes C-O, COO, et N-C=O+C=O augmente. Pour le PA6 traité polyAC8 et lavé, on note la disparition des composantes caractéristiques du PA6 (C-N, C-O, N-C=O+C=O), et l'apparition des composantes fluorés CH₂-CF₃, CF, CF₂ et CF₃. Les intensités des composantes COO et C-O + CH₂-CF₂ sont plus grandes que celles relevées dans le cas du monomère AC8. Cette augmentation peut s'expliquer par l'incorporation d'oxygène lors de la remise à l'air de l'échantillon.

L'ensemble de ces résultats qui montre la persistance du dépôt de polyAC8 même après plusieurs cycles de lavage au Soxhlet fréon, nous permet de conclure à un greffage covalent de ce dernier à la surface du PA6 se faisant par couplage des radicaux acrylates avec les radicaux de surface du polyamide.

IV.1.4. Analyse thermogravimétrique

La figure (4) représente les courbes d'analyse thermogravimétrique des poudres de PA6 vierge, PA6 enrobé polyAC8 et d'un film de polyAC8. Les concentrations des solutions d'imprégnation AC8 / chloroforme utilisées étaient : 100g/l, 50g/l et 30g/l.



Figure 4 : Analyses thermogravimétriques des poudres de PA6 vierge (a), polyAC8 (b), PA6 greffé polyAC8 à partir de solutions de concentrations 30g/l (c), 50g/l (d) et 100 g/l (e).

L'examen de ces courbes montre que la température de début de dégradation du polyAC8 qui est de l'ordre de 200°C, est inférieure à celle du PA6 vierge (350°C), et que quelque soit la concentration de la solution d'imprégnation utilisée, la courbe de décomposition thermique du PA6 traité est similaire à celle du PA6 vierge.

Ce résultat qui montre que le greffage de polyAC8 à la surface du PA6 n'améliore pas sa stabilité thermique prouve que le revêtement n'agit pas en phase condensée lors de la dégradation du PA6.

V. Tenue au feu du PA6 greffé polyAC8

V.1. Calorimètre à cône du PA6 vierge et du PA6 greffé polyAC8

V.1.1. Débit calorifique dégagé et perte de masse

Des plaques de PA6 vierge et de PA6 traité polyAC8 (à partir d'une solution d'AC8 à 100g/l) ont été soumises au test du calorimètre à cône. Le comportement des plaques traitées et non traitées vis-à-vis de la chaleur a été étudié avec une irradiance de 35 kW/m². Les résultats obtenus en terme de débit calorifique dégagé (RHR), de quantité totale de chaleur dégagée (THE) et de masse résiduelle sont présentés figures (5) et (6).



Figure 5: Evolution du débit calorifique dégagé (a) et de la quantité totale de chaleur dégagée (b) en fonction du temps de combustion.

Les valeurs associées au PA6 vierge sont les suivantes : temps d'ignition TI = 125s, pic RHR = 1086 kW/m², THE = 989 kJ. La courbe de RHR en fonction du temps présente dans nos conditions expérimentales un plateau intermédiaire entre 150 et 170 s (RHR = 528 kW/m²). Ce phénomène peut être relié à un état d'équilibre entre l'énergie fournie par la flamme et l'énergie absorbée par le matériau résiduel. Au-delà, cet équilibre est rompu, le matériau n'est plus capable d'absorber l'énergie. Une explication pourrait consister en la formation d'un matériau qui présente une stabilité thermique intermédiaire. Une augmentation significative du RHR est ensuite observée et le matériau formé se dégrade alors rapidement.

Le greffage de polyAC8 à la surface du PA6 fait décroître de façon importante la valeur du pic de RHR, le THE et le temps d'ignition. Les valeurs relevées sont cette fois: picRHR = $394,9kW/m^2$, THE = 714 kJ et TI = 62 s. Si la combustion survient plus tôt que pour le PA6 vierge, la vitesse de combustion est par contre plus faible. La durée de

décomposition du PA6 vierge est en effet de 140s, alors que celle du PA6 traité est de l'ordre de 300s (figure 6).



Figure 6 : Evolution de la masse résiduelle en fonction du temps de combustion.

La diminution de la valeur du pic RHR de plus de 50% peut s'expliquer par l'intervention de réactions chimiques en phase gaz. En effet, nous avons vu précédemment [23] que la dégradation thermique des polyacrylates de fluoroalkyle possédant un groupement de type éthylène comme espaceur, se faisait en premier lieu par coupure de ce dernier avec libération de CO_2 et de groupements fluorés. On peut donc supposer, qu'il existe des réactions chimiques en phase gaz entre les radicaux CF_x^{\bullet} et les groupements hydrocarbonés des différents fragments de polymère libérés lors de la combustion entraînant une diminution de la concentration des combustibles en phase gaz.

V.1.2. Toxicité du PA6 vierge et traité

Les courbes représentées dans la figure (7) illustrent respectivement la production du monoxyde et de dioxyde de carbone au cours de la combustion.
Chapitre VI : Performances retard au feu d'un PA6 greffé poly(1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate) (polyAC8)



Figure 7 : Courbes de l'évolution de la quantité de CO (a) et de CO₂ dégagées au cours de la combustion

Il apparaît clairement que le greffage du polyAC8 à la surface de PA6 engendre une dimunition de la production de CO et de CO₂. Pour le PA6 vierge les valeurs maximales de CO et de CO₂ s'élèvent respectivement à 153 ppm et 2,4 vol.% sur un intervalle de 230 s. Sur le même intervalle de temps, ces valeurs sont de 50 ppm et 0,8 vol.% dans le cas du PA6 greffé polyAC8.



La figure (8) représente la production de fumées en fonction du temps.

Figure 8 : Volume de fumées produites au cours de la combustion.

Le greffage de polyAC8 à la surface du PA6 réduit de moitié le dégagement de fumées. Dans le cas du PA6 vierge le volume de suies est de 6.10^{-3} m³/s, cette valeur passe à 3.10^{-3} m³/s dans le cas de PA6 greffé polyAC8.

V.2. Influence de la concentration

Pour déterminer l'influence de la quantité d'AC8 greffé sur les propriétés retard au feu du PA6 traité, nous avons utilisé trois concentrations différentes pour l'imprégnation des plaques de PA6 : 30g/l, 50g/l et 100g/l.

V.2.1. Débit calorifique dégagé et perte de masse

La figure (9) représente l'évolution débit calorifique dégagé (RHR) et de la quantité totale de la chaleur dégagée (THE), lors de la combustion des PA6 vierge et traités.



Figure 9 : Courbes de l'évolution du débit calorifique dégagé (a) et de la quantité totale de la chaleur dégagée (b) en fonction du temps de combustion.

Il est intéressant de noter, que quelque soit la concentration de la solution d'imprégnation, la valeur du pic RHR est diminuée de 50% par rapport à celle du PA6 vierge. On peut également remarquer que la quantité totale de chaleur dégagée diminue quand la concentration de la solution augmente. Elle est de 886 kJ dans le cas du traitement avec une solution de 30g/l, et de 714 kJ dans le cas d'une solution de 100g/l.

V.2.2. Toxicité du PA6 vierge et traités

La figure 10 représente les évolutions de la quantité de CO et de CO_2 dégagée lors de la combustion des PA6 vierge et traités avec des solutions d'AC8 de concentration différentes 100g/l, 50g/l et 30g/l.

On remarque que les quantités de CO et CO_2 produites lors de la combustion des PA6 traités sont fortement réduites (de plus de 50%) par rapport à celles obtenues dans le cas du PA6 vierge, et cela quelque soit la concentration de solution utilisée. La quantités de CO et de CO_2 passent respectivement de 66ppm et 0,95 vol.% dans le cas du PA6 imprégné d'une solution de 30g/l à 50 ppm et 0,8 vol.% pour un traitement avec une solution de 100g/l.



Figure 10 : Evolution de la quantité de CO (a) et de CO_2 (b) dégagée lors de la combustion des PA6 vierge et traité

La figure 11 représente la production de fumées en fonction du temps.

Chapitre VI : Performances retard au feu d'un PA6 greffé poly(1,1,2,2 tetrahydroperfluorodécyle acrylate) (polyAC8)



Figure 11 : Volume de fumées produites au cours de la combustion.

Quelque soit la concentration de la solution d'AC8 utilisée, la production de fumées est toujours réduite comparée à celle du PA6 vierge. Cette diminution augmente cependant avec la concentration. Un volume maximum de 4.10^{-3} m³/s est atteint dans le cas du PA6 greffé à partir d'une solution de 30g/l, il est de l'ordre de 3.10^{-3} m³/s dans le cas d'une solution de 100g/l.

VI. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer qu'il est possible de greffer du polyAC8 à la surface du polyamide 6 par l'intermédiaire du traitement plasma argon d'une plaque ou d'une poudre de ce polyamide imprégnée d'une solution du monomère AC8. Ce greffage a été mis en évidence par différentes techniques de caractérisation de surface, infrarouge ATR, microscopie électronique à balayage et analyse XPS après lavage des échantillons traités avec un solvant du polymère et du monomère, le fréon 113.

Il a été montré que le dépôt de polyAC8 confère de réelles propriétés retard au feu en terme de vitesse de dégagement de chaleur, de quantité de chaleur totale dégagée ou de volume de CO et CO_2 émis, même s'il est sans effet sur la température de début de décomposition du polyamide.

C'est ainsi que le pic RHR et les volumes de CO et CO_2 dégagés sont réduits de plus de 50% par rapport à ce qui est obtenu à partir d'un polyamide 6 non traité cette diminution restant du même ordre de grandeur quelque soit la quantité de polyAC8 déposé.

Il a enfin été montré qu'une augmentation de cette dernière permet de diminuer la quantité de chaleur totale dégagée.

Tous ces résultats peuvent s'expliquer par l'intervention en phase gaz de réactions inhibant les processus d'oxydation des matières organiques volatiles, en l'occurrence ici de réactions entre les radicaux CF_x° provenant de la scission des chaînes latérales du polyAC8 avec les fragments de polymères formés lors de la combustion.

Bibliographie

[1] J.M. Corpart, A. Dessaint, Melliand Textilberichte 1997, 78 (9), 625, E 135.

[2] Fluorine in Coat., 2nd Int. Conf.; J.M. Corpart, A. Dessaint, C. Collette., Eds.; *Paint Research Association* : Teddington, U.K., 1994. Paper 21.

- [3] C.J. Bierbrauer, K.D. Goebel, D.P. Landucci. Am. Dyest. Rep. 1979, 68(6), 19-21;34.
- [4] F.A. Bovey, J.F. Abere, G.B. Rathman, C.L. Sanderg. J. Polym. Sci. 1955, 15, 520.
- [5] A.G. Pittman, D.L. Sharp, B.A. Ludwig. J. Polym. Sci., 1968, A1, 729
- [6] B. Guyot, B. Améduri, B. Boutevin, M. Melas, M. viguier, A. Collet. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 1879.
- [7] J. M. Corpart, S. Girault, D. Juhué. Langmuir. 2001, 17 (23), 7237.
- [8] L. Andruzzi, F. D'Apollo, G. Galli, B. Gallot; Macromolecules. 2001, 34, 7707.
- [9] A.R. Estelrich, B. Ameduri, F.Lopez-Calahorra. Macromol. Chem. Phys. 2004, 205, 223.
- [10] B. S. Shemper, L. J. Mathias ; J. Appl. Polym. Sci. 2004, 91, 3301.
- [11] F. Hochart, J. Levalois-Mitjaville, R. De Jaeger. Polym. 2000, 41, 3159.
- [12] F. A. Bovey, J. F. Abere, G. B. Rathmann, C. L. Sandberg. J. Polym. Sci. 1955, 15(80), 520.
- [13] B. Ameduri, R. Bongiovanni, V. Lombardi, A. Pollicino, A. Priola, A. Recca. J. Polym. Sci. : Part A : Polymer Chemistry. 2001, **39**, 4227.
- [14] R. Bongiovanni, N. Pollicino, G. Gozzelino, G. Malucelli, A. Priola, B. Ameduri, *Polym. Adv. Technol.*, 1996, 7, 403.
- [15] R. Winter, P.G. Nixon, G.L. Gard, D.G. Castner, N.R. Holcomb, T-H. Hu, D.W. Grainger. *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3044;
- [16] B. Boutevin, Y. Pietrasanta. Les acrylates et polyacrylates fluorés dérivés et applications. EREC editeur. 1988.
- [17] B.Boutevin, Y. Pietrasanta. Macromol. Chem. 1986, 187, 1657.
- [18] Y.P. Gorelov, A.B. Bulovyatova, R.Y. Khvilivitskii, R.P. Chernovskaya, L.M. Terman, Fiz. Khim. *Osnovy Sinteza i Pererab. Polimerov, (Gor'kü),* 1979, 4, 615 (C.A., 1980, 93, 240198j).
- [19] Y.P. Gorelov, L.S. Boguslavskaya, B.A. Bulovyatova, L.A. Tsareva. Soedin, Ser.B. 1983, 25(7), 514.
- [20] K. Kawase, H. Hayakawa. J. Polym.Sci., Polym. Lett., Ed. 1976, 14, 609.
- [21] H. Hayakawa, K. Kawase, H. Yamakita. J. Appl. Polym. Sci. 1984, 29, 4061.

[22] L. Shi, H. Saitoh, Y. Shibasaki. J Polym Sci, Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 2794.

[23] K. Hirayama, Yukagaku. 1986, 35(8), 582. (CA., 105, 136. 482.c).

- [24] I. Hisamoto, C. Maeda, (Daikin Kogyo Ltd) European Patent n° 102.020., 1984, (C.A., 101, 113.400c)
- [25] Dainippon Ink and Chem. Inc. Japan Kokai Tokkyo Koho. Japanese Patent n° 82.09.465,
 1982, (C. A., 97, 57967 c).
- [26] Umaba T, Ito.T (Daïnippon Ink. and Chem. Inc.) European Patent n°19.795., 1979 (C.A., 95, 45505 w).
- [27] Daïnippon Ink. and Chem. Inc. Japan Kokai Tokkyo Koho. Japanese Patent n°82.09.469,1982 (C.A., 97, 25960 d).
- [28] Mita Industrial Co. Ltd. Japan Kokai Tokkyo Koho. Japanese Patent n° 81156 172.,1981, (C.A.96, 220 138 y)
- [29] Miyata Industry Co. Ltd. Japan Kokai Tokkyo Koho. Japanese Patent n° 81145 869., 1981, (C.A., 96, 145475a).
- [30] F. Hochart, R. De Jaeger, J. Levalois-Grützmacher. Surf. Coat. Technol. 2003, 165, 201.
- [31] F.R. Blakey, M.O. El-Alfy, B. Micklethwaite, I.O. Moses. *Proceedings of the seventh International Wool Textile Research Conference*. Tokyo, 1, 1985, 273.
- [32] L. Tusek, M. Nitschke, C. Werner, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch. *Colloids Surf.* 2001, A 195, 81.
- [33] R.J. Smiley, W.N. Deglass, J. Mater. Sci. 1993, 28, 3601.

CONCLUSION GENERALE

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 polymères phosphorés ou fluorés à la surface de films de polyamide 6 en vue d'améliorer leur stabilité thermique.

Nous avons consacré le premier chapitre à quelques généralités relatives aux processus de combustion des polymères ainsi qu'aux différentes techniques permettant d'améliorer leur comportement au feu (incorporation d'agents retardateurs de flamme FR - modification de la chaîne macromoléculaire – modification superficielle du polymère), un accent particulier étant mis sur l'utilisation de la technique plasma froid basse pression retenue pour la suite du travail. Deux raisons principales ont motivé le choix de cette technique. Elle permet d'une part de concentrer les propriétés ignifuges en surface, lieu de l'inflammation, et d'autre part, de préserver les propriétés mécaniques et physiques du polymère.

Les procédés de greffage mis en œuvre, l'installation plasma ainsi que les techniques de caractérisation utilisées ont été décrits dans le second chapitre.

Les chapitres III et IV concernent les tentatives de greffage d'un polymère phosphoré azoté un polyorganophosphazène (POPZ) à la surface du PA6.

Dans le troisième chapitre, après avoir fait un rappel bibliographique relatif au comportement au feu des cyclo et polyphosphazènes et à leur mode d'utilisation en tant qu'agents retardateurs de flamme, nous avons présenté le copolymère utilisé c'est-à-dire un polyphosphazène porteur des substituants p-méthoxyphénoxy et p-sec-butylphénoxy ainsi que d'un faible pourcentage de groupements o-allylphénoxy. Sa caractérisation par analyses XPS, infrarouge (ATR) et thermiques (ATG, DSC) a été réalisée à titre de référence pour la suite du travail. Son greffage induit par un plasma d'argon à la surface d'un film de PA6 a ensuite été décrit, ce qui a permis de mettre en évidence le rôle joué par les fonctions allyliques.

La réactivité sous plasma de ces dernières étant cependant faible, la recherche de composés susceptibles de jouer le rôle d'agents de couplage entre le PA6 et le POPZ s'est avérée nécessaire. Nous avons choisi dans un premier temps l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMAP) qui présente l'avantage de posséder à la fois une fonction facilement polymérisable sous plasma, et la fonction phosphate qui joue un rôle important dans le domaine de l'ignifugation.

Le quatrième chapitre a donc été consacré à l'étude de la polymérisation de l'EGMAP, de sa copolymérisation avec le POPZ, des greffages du polyEGMAP et des copolymères POPZ-EGMAP en surface du PA6, induits par le plasma d'argon.

Après avoir mis en évidence par analyse RPE le radical de propagation formé lors du traitement plasma de l'EGMAP et étudié les variations de sa concentration en fonction du temps de traitement et de la puissance délivrée, le polyEGMAP obtenu a été caractérisé par infrarouge (ATR), XPS et ATG. L'infrarouge a permis de mettre en évidence l'existence de liaisons hydrogène impliquant à la fois les groupements phosphoryle et carbonyle, et l'analyse thermogravimétrique la formation de résidus importants de l'ordre de 50% à 500°C et 20% à 800°C. La synthèse de copolymères POPZ-EGMAP induite par plasma à partir de solutions du mélange des deux composés déposées sur téflon a été décrite. Leur caractérisation par RMN solide du ³¹P a permis de mettre en évidence un enrichissement de leur teneur globale en polyEGMAP par rapport aux compositions initiales ce qui s'explique par la plus grande réactivité de la fonction méthacrylate comparée à celle de la fonction allylique du POPZ. L'analyse XPS par contre indique une surface plus riche en POPZ résultat vraisemblablement lié à la nature hydrophobe du support utilisé. Leur analyse thermogravimétrique confirme la formation de copolymères.

La même méthode a ensuite été utilisée pour greffer le polyEGMAP et le copolymère POPZ-EGMAP en surface de films de PA6. Les analyses infrarouge et XPS des films greffés polyEGMAP ont mis en évidence l'existence d'interactions entre les groupements phosphate de ce dernier et amide du PA6. Le comportement thermique d'une poudre de PA6 enrobée de polyEGMAP a été comparé à celui d'une poudre de PA6 vierge. Si le polyEGMAP induit une diminution de la température de début de décomposition du polyamide en raison de l'effet catalytique du H₃PO₄ libéré lors de sa dégradation, il permet par contre l'obtention de résidus de l'ordre de 30% à 600°C, lesquels sont stabilisés jusque 800°C si la poudre est neutralisée par la soude. Cette neutralisation permet par ailleurs de retrouver une température de début de dégradation proche de celle du PA6. Dans le cas des films greffés copolymère POPZ-EGMAP, il a été montré que le taux de greffage augmente avec le pourcentage d'EGMAP introduit dans le mélange initial. Une analyse XPS réalisée avant et après lavage a permis de évidence départ d'homopolymère polyEGMAP. Les analyses mettre en un thermogravimétriques de poudres de PA6 traitées copolymère POPZ-EGMAP se caractérisent encore par un abaissement de la température de début de décomposition par rapport au PA6 vierge et par l'obtention de résidus de l'ordre de 20% à 650°C.

Dans le chapitre V nous avons regroupé les résultats obtenus lors d'une étude similaire à celle reportée dans le chapitre IV, si ce n'est que l'EGMAP a été remplacé par l'acide vinyl phosphonique (AVP). Le choix de ce composé reposait sur la présence de la liaison P-C plus stable thermiquement que la liaison P-O-C.

La polymérisation induite par un plasma d'argon de ce composé a donc été réalisée. Un suivi de la réaction par RMN ³¹P a permis d'étudier les influences de la puissance, du temps de traitement, de la concentration de la solution initiale et de la nature du solvant utilisé et de la présence ou non d'un initiateur. Un taux de conversion de 76% a été obtenu en utilisant une solution d'AVP dans le butanol-1 à la concentration de 600 gr/l, une puissance de 250W et un temps de 30 min. Les analyses infrarouge de l'AVP et du polyAVP ont mis en évidence des liaisons hydrogène entre groupements hydroxyle et phosphoryle. Les décompositions thermiques du polyAVP obtenu par plasma et du même polymère commercial relevée dans la littérature sont identiques. Elles se font en deux étapes, l'étape majeure ayant lieu entre 440 et 700°C pour laisser un résidu de l'ordre de 25% à 800°C. Une importante expansion volumique survient à 430°C.

Des copolymères POPZ-AVP ont été synthétisés et les greffages de l'AVP et des copolymères en surface du PA6 réalisés. Cette fois, contrairement à ce qui a été observé dans le cas des copolymères POPZ-EGMAP, l'analyse en RMN solide du ³¹P des copolymères POPZ-AVP a montré un enrichissement de la teneur en POPZ par rapport aux teneurs initiales lié à la formation d'une fraction d'homopolymère polyAVP disparaissant au lavage. Les stabilités thermiques de poudres de PA6 greffées polyAVP et copolymères POPZ-AVP ont été évaluées. Cette fois encore le caractère acide du polyAVP induit dans le premier cas une diminution de la température de début de décomposition du PA6. Cette diminution est annulée si la poudre est neutralisée par la soude et la masse résiduelle à 800°C qui était de l'ordre de 6% avant neutralisation passe à 40%. Dans le second cas, la présence de POPZ diminue l'effet catalytique du polyAVP et un résidu de l'ordre de 20% est obtenu à 500°C qui ne se dégrade qu'à partir de 650°C contre 460°C dans le premier cas.

Des tests LOI et UL94 ont été réalisés afin d'évaluer les performances feu d'un PA6 greffé polyAVP. Des indices LOI de 29 et 35% ont été obtenus pour des éprouvettes de PA6 traitées à partir de solutions d'AVP à 600 et 800g/l respectivement contre 25% pour le PA6 vierge. Un classement V0 a été obtenu pour l'échantillon traité à partir de la solution à 800g/l.

Une analyse infrarouge des parties brûlées obtenues lors des tests LOI a montré que le polyAVP agit en tant que barrière protectrice pendant la combustion du PA6.

Conclusion générale

Le chapitre VI enfin a été consacré à l'étude du greffage induit par plasma du poly(1,1,2,2 tétrahydroperfuorodécyle acrylate (AC8) à la surface du PA6. Après un rappel bibliographique relatif aux réactions de polymérisation ou de copolymérisation des (métha)acrylates fluorés et à la stabilité thermique des polymères correspondants, la procédure de greffage a été décrite. Les analyses en infrarouge, XPS et microscopie électronique à balayage des films obtenus après lavage ont confirmé le greffage. Si l'étude de la stabilité thermique par ATG de poudres de PA6 traitées selon la même procédure, indique une décomposition similaire à celle du PA6 et ce quelque soit la concentration de la solution initiale en AC8, celle de leur tenue au feu évaluée au calorimètre à cône a permis de montrer que le polyAC8 confère au PA6 de réelles propriétés retard au feu. C'est ainsi que la vitesse maximum de dégagement de chaleur et les volumes de CO et CO₂ dégagés ont été réduits de plus de 50% par rapport au PA6 vierge, et que des diminutions significatives de la quantité totale de chaleur dégagée et de la production de fumées ont été observées. Ces résultats montrent que le polyAC8 n'agit pas en phase condensée, mais en phase gaz en inhibant les processus d'oxydation par l'intermédiaire de réactions radicalaires de terminaison faisant intervenir les radicaux CF°x.

Les deux modes d'action qui ont été mis en évidence :-celui en phase condensée des polymères phosphorés – et celui en phase gaz du polymère fluoré, laissent entrevoir la possibilité de les combiner et de les additionner. Cela pourrait être obtenu - soit en deux étapes, en greffant à sa surface successivement les polymères polyEGMAP ou polyAVP et le polyAC8 – soit en une seule étape en réalisant la copolymérisation des monomères phosphorés EGMAP et / ou AVP avec le monomère fluoré AC8, préalablement déposés sur le PA6. On pourrait ainsi espérer améliorer encore la tenue au feu du polyamide et diminuer sa tension superficielle critique et par contrecoup son taux de prise d'eau.

Publications et communications

Publications

1. I. Errifai, C.Jama, M. Le Bras, R. Delobel, R. DeJeager, A. Mazzah, L.Gengembre. Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate . Journal of surface and coating technology. 180- 181 (2004) 297-301.

2. I. Errifai, C.Jama, M. Le Bras, R. Delobel, R. DeJeager, A. Mazzah. Fire retardant coating using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate, Polymeric Materials : Science and Engineering. 91 (2004) 392-393.

Communications orales sans acte

1. I.Errifai, C.Jama, R. Delobel, R. DeJaeger, A. Mazzah, L. Gengembre. Elaboration and thermal stability studies of cold plasma polymerized coatings. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Strasbourg (France), May (2004)

2. I.Errifai, C.Jama, M. Le Bras, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah. Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate. 7^{éme} Journées Jeunes Chercheurs Nord Europe, February (2003)

Communications par affiche sans acte

1. I.Errifai, C.Jama, M. Le Bras, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah. Surface modification of polyamide-6 by plasma graft copolymérization of a mixture of polyphosphazene and polyethylene glycol methacrylate phosphate. 8^{éme} Journées Jeunes Chercheurs Nord Europe, Lille (France) : March (2004).

2. C.Jama, I.Errifai, M. Le Bras, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah. Fire retardant Coating using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate. 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, (United States) : August (2004).

3. I.Errifai, C.Jama, M. Le Bras, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah, L. Gengembre. Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate. 9th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials '03 (FRPM'03), Lille (France), September (2003).

Communications par affiche avec acte

1. I.Errifai, C.Jama, M. Le Bras, R. Delobel, R. De Jaeger, A. Mazzah, L. Gengembre. Elaboration of a fire retardant coating for polyamide-6 using cold plasma polymerization of a fluorinated acrylate. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Strasbourg (France), juin (2003).

2. A. Mazzah, I. Errifai, C.Jama, R. Delobel, R. De Jaeger. Elaboration and Grafting of Cold Plasma Organo-phosphorus polymer on Polyamide 6 : New approach to flame retardancy.
17th International Symposium on Plasma Chemistry. Toronto, Canada, 7th –12th August 2005.

RESUME en français :

L'objet de ce travail, concerne l'utilisation de la technique plasma froid basse pression pour le greffage de polymères phosphorés et fluorés en surface de films de polyamide 6 (PA6) en vue d'améliorer leur stabilité thermique.

Dans un premier temps, nous avons étudié le greffage direct induit par un plasma d'argon d'un polyorganophosphazène porteur de fonctions allyliques à la surface du PA6, et dans un second, le greffage indirect de ce même polyphosphazène par l'intermédiaire de l'éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMAP) d'une part et de l'acide vinylphosphonique (AVP) d'autre part. Le greffage des polymères polyEGMAP et polyAVP a également été étudié. L'analyse thermogravimétrique du PA6 greffé montre une amélioration de leurs stabilités thermiques comparées au PA6 vierge. Le greffage du polyAVP conduit à des propriétés retard au feu intéressantes mesurées par les tests d'indice limite d'oxygène et UL94.

Enfin, nous avons réalisé la polymérisation du monomère fluoré 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8) et le greffage du polymère correspondant (polyAC8) à la surface du PA6. L'évaluation au calorimètre à cône des performances retard au feu du PA6 greffé, montre que la présence de polyAC8 permet de réduire de 50% la vitesse de la chaleur dégagée par rapport au PA6 vierge.

TITRE en anglais : Elaboration of fire retardant coatings for polyamide 6 using a cold plasma graft polymerization process of organo-phosphorus and fluorinated polymers.

RESUME en anglais :

The aim of this study is to improve the thermal stability of the polyamide 6 (PA6) using a cold plasma process to graft a phosphorus and a fluorinated polymer on its surface.

In the first step, we have carried out the direct grafting on the surface of PA6 induced by argon plasma of a polyorganophosphazene bearing an allylic function.

In the second step, the indirect grafting of the same polyphosphazène, using ethylene glycol methacrylate phosphate (EGMAP) and vinyl phosphonique acid (VPA) as copolymer has been achieved. The grafting of the phosphorus monomers has been also studied. The thermogravimetric analysis of the grafted PA6 showed an improvement of their thermal stabilities compared to virgin PA6. The grafting of the polyAVP on the surface of PA6 enhances its fire retardancy properties as evidenced by oxygen index and UL 94 tests.

Finally, we have carried out the graft polymerization of a fluorinated monomer 1,1,2,2 tétrahydroperfluorodécyle acrylate (AC8) on the surface of the PA6. The fire retardant performance of the treated PA6 has been evaluated by the cone calorimeter technique. The rate of heat released of coated PA6 was decreased by approximately 50% in comparison to the virgin PA6.

DISCIPLINE : Structure et dynamique des systèmes réactifs

MOTS-CLES : plasma froid, polyamide 6, polymérisation, polyphosphazène, éthylène glycol methacrylate phosphate, acide vinylphosphonique, retard au feu, IR(ATR), XPS.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire des Procédés d'Elaboration de Revêtements fonctionnels UPRES EA 1040, ENSCL, Bât C7 59655 Villeneuve d'Ascq, France.