



**HAL**  
open science

# Elaboration par la technique des plasmas froids de nouveaux catalyseurs métallocène supportés par un film polymère

Nicolas Medard

► **To cite this version:**

Nicolas Medard. Elaboration par la technique des plasmas froids de nouveaux catalyseurs métallocène supportés par un film polymère. Catalyse. Université du Maine, 2000. Français. NNT: . tel-00009643

**HAL Id: tel-00009643**

**<https://theses.hal.science/tel-00009643>**

Submitted on 1 Jul 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'émergence de nouveaux catalyseurs à base de métallocènes permettant la polymérisation stéréospécifique des polyoléfines est un des événements majeurs de ces vingt dernières années en synthèse macromoléculaire. L'utilisation de ces systèmes par l'industrie va permettre d'améliorer les conditions de synthèse et les caractéristiques des principales polyoléfines commerciales préparées jusqu'à maintenant par voie Ziegler-Natta. Dans cette optique, les recherches portent actuellement sur la synthèse de métallocènes supportés qui sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre au stade industriel et qui permettent surtout de limiter de façon importante le coût de la polymérisation.

Actuellement, les principaux supports solides utilisés sont de nature inorganique telles la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Leurs avantages sont nombreux (synthèse simple et rapide du catalyseur supporté, quantité importante de sites de fixation, faible coût, ...) mais il existe parfois des inconvénients majeurs pour des applications industrielles.

Ces supports, en effet, induisent une hétérogénéité du système catalytique : il s'agit de supports inorganiques sur lesquels doivent s'accrocher des catalyseurs et des monomères de nature organique. Par ailleurs, l'acidité des supports oxydés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , ...) est à l'origine d'un phénomène de désactivation catalytique ayant des conséquences sur la productivité et les propriétés physico-chimiques des polymères synthétisés. Les liaisons établies entre support et catalyseur peuvent, de plus, être de nature partiellement physique d'où de nombreux problèmes de désorption de sites catalytiques en particulier lors de l'ajout de cocatalyseur. Les conséquences sont multiples puisqu'il apparaît tout d'abord dans le milieu de polymérisation deux types d'espèces catalytiques - l'une fixée sur le support et l'autre en solution - conduisant ainsi à la formation de deux polymères de masses molaires et quelquefois de tacticités différentes. Une diminution de l'activité catalytique est, par ailleurs, observée au fur et à mesure de la réutilisation du support métallocène. Ainsi, très peu de travaux décrivent la capacité du système à pouvoir être réutilisé, la plupart des essais effectués se faisant sur une unique utilisation.

L'utilisation d'un film polymère associée à la technique des plasmas froids nous a semblé la meilleure solution pour s'affranchir de tous ces inconvénients et ce, grâce à l'inertie chimique du support et à son caractère compatible vis-à-vis du système catalytique mais également grâce au contrôle direct des modifications superficielles par le traitement plasma et la possibilité d'établissement de liaisons purement covalentes entre le support polymère et le complexe catalytique.

Ainsi, la première partie de cette thèse est une étude bibliographique portant sur la catalyse de type métallocène. Après une présentation générale de la catalyse en milieu homogène, cette bibliographie décrit en détail les travaux antérieurs effectués en catalyse hétérogène, elle permet ainsi de situer notre étude (synthèse de catalyseur supporté induit par activation plasma) parmi les différentes techniques de fixation utilisées jusqu'à présent.

La seconde partie est consacrée à l'étude du plasma et des interactions entre le plasma et la surface polymère. Les modifications superficielles sont décrites en termes de fonctionnalisation, dégradation, cristallisation et réticulation. Une attention particulière est portée sur l'optimisation de la fonctionnalisation superficielle du support polymère en vue de la fixation catalytique.

Dans la troisième partie, nous entreprenons la description des réactions de fixation du catalyseur métallocène sur la surface polymère préalablement traitée par plasma. Parallèlement à cette étude, une modélisation moléculaire de notre système catalytique est effectuée afin d'appréhender les effets stériques et électroniques mis en jeu durant les réactions de fixation et de polymérisation.

La facilité de mise en œuvre des polymères a entraîné la diversification de leurs utilisations dans de nombreux secteurs de l'activité industrielle. Cependant, la demande sans cesse croissante de matériaux macromoléculaires répondant à des besoins spécifiques impose l'amélioration de leurs propriétés physico-chimiques. Ainsi, la synthèse d'un polymère représente en termes de chimie des exigences de sélectivité exceptionnelle s'appliquant souvent à des productions de tonnage important. L'obtention d'une chaîne de mille unités suppose que le rapport entre la vitesse de croissance de chaîne et la somme de toutes les vitesses de réactions arrêtant cette croissance soit de mille. Le plus souvent, aucune purification ultérieure ne peut intervenir. Pour qu'un polymère thermoplastique cristallise bien, il faut encore que l'arrangement des unités soit parfaitement régulier sur des séquences très longues - plusieurs dizaines d'unités au moins - sans qu'aucun type de défaut n'apparaisse. Ces exigences de contrôle stéréochimique sont supérieures à celles de la chimie asymétrique et se rapprochent de la précision de la synthèse des macromolécules biologiques<sup>1</sup>.

Les espèces qui amorcent la réaction produisent souvent un grand nombre de chaînes par unité engagée, qu'il s'agisse de générateurs de radicaux libres ou de catalyseurs. Dans ce dernier cas, l'activité et la sélectivité de la réaction sont étroitement liées et contrôlées par la nature du site actif.

Malgré la sélectivité des réactions mises en jeu, les macromolécules sont issues de processus aléatoires et il n'existe que peu de moyens directs de synthèse permettant de faire par additions successives une chaîne de stéréorégularité et de longueur parfaitement définies<sup>2</sup>, ces distributions pouvant être plus ou moins régulières. Les chaînes peuvent aussi différer par des caractéristiques autres telles que le mode et la stéréochimie des enchaînements, nature des extrémités, ...

Une des techniques les plus importantes de modulation des propriétés des polymères consiste en la polymérisation par catalyse métallocène. Ces systèmes apparus au début des années 80 permettent l'obtention de structures polymères hautement régulières, ceci aussi bien en masse (faible indice de polymolécularité) qu'en stéréochimie (indice de tacticité proche de 1).

Mais avant d'en arriver à un tel contrôle, les procédés de polymérisation ont connu de nombreuses évolutions.

## I. LA POLYMERISATION HAUTE PRESSION

Les alcènes sont des molécules très peu réactives qui n'ont aucune tendance spontanée à polymériser. Il a d'abord fallu utiliser des conditions d'activation "aux limites" en polymérisant industriellement l'éthylène à plus de 2500 bars vers 250°C<sup>1,3</sup>. Le processus met en œuvre des radicaux libres très réactifs qui provoquent de nombreuses réactions secondaires. On obtient alors un polymère très ramifié au lieu de la chaîne régulière attendue (tableau I-1). Avec les autres alcènes, les réactions secondaires l'emportent et un polymère de faible poids moléculaire est alors synthétisé.

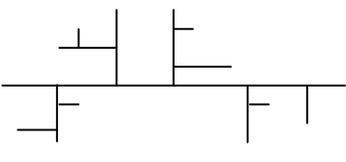
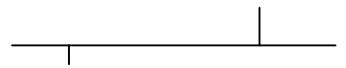
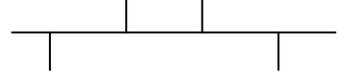
Polymère (Mise en œuvre)	Structure	Nature des branchements
<i>Polyéthylène basse densité</i> (PEbd) (radicalaire, haute pression)		Structure complexe, branchements plus ou moins longs ( $d \approx 0,92 \text{ g.cm}^{-3}$ ).
<i>Polyéthylène haute densité</i> (PEhd) (catalytique, basse pression)		Structure linéaire, quelques branchements courts ( $d \approx 0,96 \text{ g.cm}^{-3}$ ).
<i>Polyéthylène basse densité linéaire</i> (PEbdl) (catalytique, basse pression)		Structure linéaire, nombreux branchements courts ( $d \approx 0,92 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Tableau I-1 : Structures de différents polyéthylènes<sup>1</sup>.

La difficulté de mise en œuvre associée à l'obtention de polymères à propriétés physico-chimiques peu intéressantes n'a pas encouragé un fort développement industriel. Il a fallu attendre la fin de la Seconde Guerre Mondiale pour voir l'avènement d'un tout nouveau procédé de synthèse totalement révolutionnaire : la catalyse Ziegler-Natta qui fût sans conteste à l'origine de l'avènement des catalyseurs de type métallocène.

## II. LA CATALYSE ZIEGLER-NATTA

Au début des années 50 ont été découverts plusieurs modes d'activation des alcènes par catalyse<sup>4</sup>. La catalyse Ziegler seule s'est avérée capable de contrôler la polymérisation de tous

les alcènes dans des conditions douces. La polymérisation catalytique a connu rapidement un énorme développement industriel qui se traduit de nos jours par une production mondiale proche des 20 milliards de tonnes aussi bien pour le polypropylène isotactique que pour le polyéthylène<sup>1</sup>. Cette découverte a été l'une des plus importantes de la chimie de ce siècle, elle a d'ailleurs valu le prix Nobel en 1963 à Karl Ziegler pour la découverte du catalyseur et à Giulio Natta pour son application à la polymérisation stéréospécifique du polypropylène.

## **II-1. STRUCTURES ET PROPRIETES**

Ces systèmes catalytiques Ziegler-Natta utilisés industriellement possèdent une structure complexe<sup>1</sup> (tableau I-2). Grâce à la dispersion du dérivé du métal de transition sur le support, ce type de catalyseur présente une productivité extrêmement élevée. Les bases de Lewis utilisées ont pour principale fonction de supprimer ou, pour le moins, de réduire le nombre de sites à caractère non stéréospécifique<sup>5</sup>, permettant ainsi l'élaboration de polyoléfines d'indice de tacticité proche de 1. Ces deux caractéristiques (productivité et stéréospécificité élevées) autorisent la mise en œuvre des polyoléfines sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un quelconque fractionnement visant à éliminer soit les résidus catalytiques, soit les chaînes non stéréorégulières.

## **II-2. LIMITES DE LA CATALYSE ZIEGLER-NATTA**

Malgré le succès de ce système catalytique, il existe des caractéristiques peu satisfaisantes pour le scientifique et parfois pour l'industriel. On utilise en effet des catalyseurs compliqués et mal caractérisés qui contiennent plusieurs types d'espèces réactives engendrant des cinétiques de propagation et de transfert très différentes, ce qui donne lieu à la synthèse de mélanges complexes de polymères.

De plus, les catalyseurs Ziegler-Natta ne répondent pas entièrement à toutes les attentes pour les synthèses de polymères stéréospécifiques. Ainsi les possibilités de préparation de polypropylènes syndiotactiques et de polypropylènes atactiques, à l'aide de catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels sont limitées. La synthèse du polypropylène syndiotactique, décrite dès les années 60 par Natta<sup>6,7</sup>, fait appel à des catalyseurs homogènes à base de dérivés du vanadium opérant à basse température. Ceux-ci ont de très faibles rendements qui n'en font que des curiosités de laboratoire. De même, les polypropylènes atactiques ne sont obtenus

qu'en tant que sous-produits de la synthèse des polypropylènes isotactiques malgré leur intérêt pour certaines applications<sup>8</sup>.

**Catalyseur :**

- dérivé d'un métal de transition  
TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, ...

**Cocatalyseur :**

- composé organométallique  
AlEt<sub>3</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl, ...

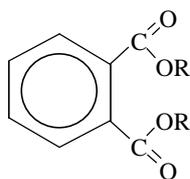
**Mise en œuvre :** Le catalyseur et le cocatalyseur sont ajoutés dans le milieu de polymérisation, l'activation n'est pas une étape séparée de la polymérisation.

**Conditions de polymérisation :** - Température de 60 à 200°C,  
- Pression de quelques bars à 30 bars.

**Procédés :** Polymérisation en suspension, en solution, en phase gazeuse, dans le monomère liquide (propylène), haute pression (1000 bars, éthylène).

**Catalyseurs de 4<sup>ème</sup> génération (polymérisation du propylène) :** Catalyseurs supportés sur chlorure de magnésium (MgCl<sub>2</sub>) contenant des modificateurs de sélectivité (base de Lewis) tels que des dialkylphtalates et des alkoxyxilanes (contenant au moins deux groupes alkoxy et un cycle).

**dialkylphtalate**



**cyclohexylméthyldiméthoxysilane**

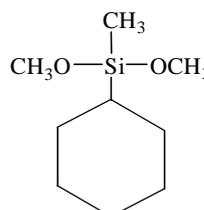


Tableau I-2 : Procédés de polymérisation par les catalyseurs de type Ziegler-Natta.

La situation pour le styrène et les oléfines aliphatiques supérieures est similaire. La production de certaines polyoléfines isotactiques<sup>9,10</sup> (poly(but-1-ène), poly(4-méthyl, pent-1-ène), ...) a atteint ponctuellement le stade industriel. On sait également préparer à l'aide de catalyseurs Ziegler-Natta des polystyrènes isotactiques. Cependant, les systèmes

conventionnels n'ont pas permis d'accéder à ce jour aux polymères syndiotactiques correspondants et ce, même au stade du laboratoire.

La recherche industrielle a ainsi poussé les systèmes conventionnels de la catalyse Ziegler-Natta vers une perfection relative (figure I-1) qui a débouché au début des années 80 sur l'élaboration de catalyseurs métallocène qui, très vite, ont montré leur supériorité vis-à-vis des complexes Ziegler-Natta.

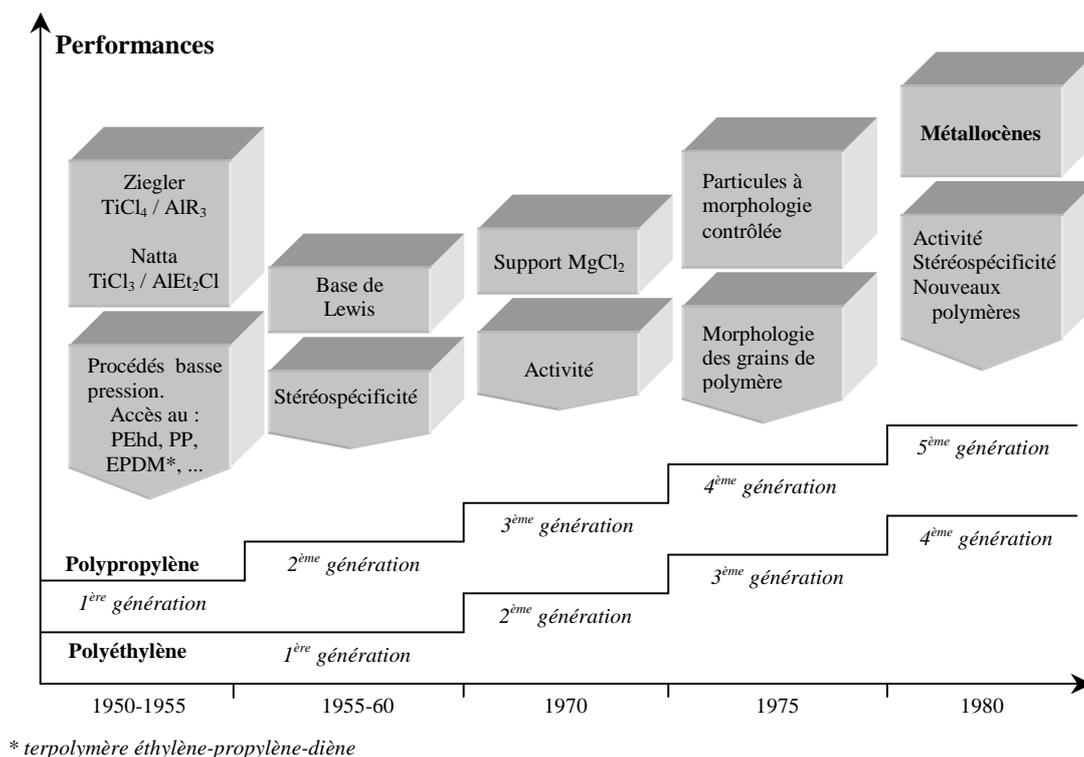


Figure I-1 : Evolution des performances de la catalyse Ziegler-Natta.

### III. LA CATALYSE METALLOCENE HOMOGENE

Une découverte tout à fait inattendue a relancé l'innovation scientifique et industrielle du domaine. Alors que la catalyse homogène avait fourni jusqu'alors des modèles de faible réactivité, Sinn et Kaminsky<sup>11</sup> ont découvert que les métallocènes de la colonne IV de la classification périodique essentiellement les métallocènes du zirconium et du titane, activés convenablement, étaient des catalyseurs homogènes très actifs pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés. Avec ces nouveaux systèmes, les espèces actives, ou du moins leurs précurseurs, sont isolables et caractérisables et il n'y a en principe<sup>12</sup> qu'un seul type de centre actif pour un catalyseur donné. Le contrôle de la structure de ce complexe permet ainsi d'obtenir des polymères parfaitement définis. Par ailleurs, ces catalyseurs sont plus faciles à étudier que les

catalyseurs Ziegler-Natta et la variété des structures possibles autorise la synthèse de produits inaccessibles jusqu'alors par la catalyse industrielle.

### III-1. HISTORIQUE

Le terme métallocène<sup>13</sup> a été utilisé pour la première fois au début des années 50 dans le cas du dicyclopentadiényl fer (ou ferrocène), après que sa structure particulière, constituée par un atome de fer pris en "sandwich" entre deux groupes cyclopentadiényle (figure I-2) eut été établie simultanément par Wilkinson et Fischer<sup>14,15</sup> (Prix Nobel de Chimie pour leurs contributions à la chimie des organométalliques).

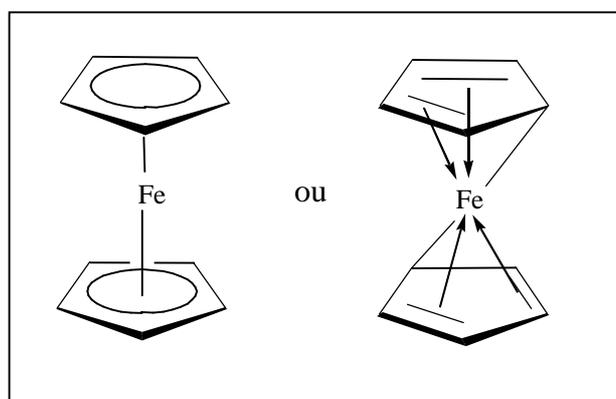


Figure I-2 : Structure du ferrocène (ou dicyclopentadiényl fer)<sup>16</sup>.

Depuis, cette dénomination a été généralisée aux composés organométalliques de même structure puis, par extension, aux dérivés possédant d'autres types de ligands aromatiques (indényle, fluorényle, ...) liés au métal selon le même mode : liaison de type  $\pi$  entre l'atome métallique et les ligands aromatiques substitués ou non. Les composés ne possédant qu'un seul ligand aromatique, appelés semi-métallocènes (ou hémi-métallocènes) peuvent être également rattachés à cette famille (figure I-3).

Les premiers systèmes catalytiques à base de métallocènes ont été utilisés dès le début de la catalyse Ziegler-Natta pour polymériser les oléfines (l'éthylène principalement) mais les rendements obtenus étaient trop faibles pour concurrencer la catalyse traditionnelle. Pendant plusieurs dizaines d'années, les recherches sur la catalyse métallocène ne se sont guère développées. Il a fallu attendre les années 80 et la découverte par Kaminsky et Sinn<sup>17</sup> de l'extraordinaire pouvoir du méthylaluminoxane (§ III-4-1) pour qu'à nouveau de nouvelles applications voient le jour.

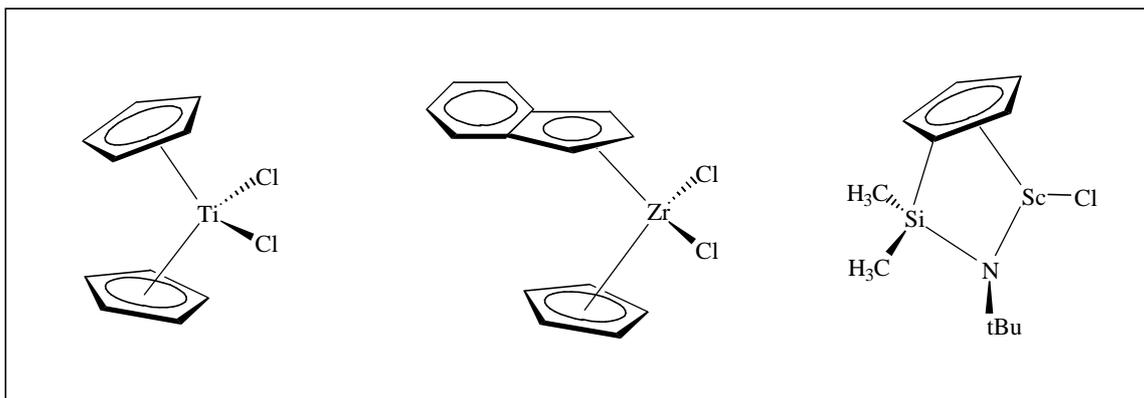


Figure I-3 : Exemples de catalyseurs de type métallocène et semi-métallocène.

Le caractère stéréospécifique de ces catalyseurs a alors permis les synthèses successives du polypropylène isotactique<sup>18</sup> (1984), du polystyrène syndiotactique<sup>19</sup> (1986) et du polypropylène syndiotactique<sup>20</sup> (1988). Actuellement les recherches s'orientent vers la catalyse métallocène supportée afin principalement de limiter le coût économique de ces nouveaux systèmes catalytiques.

### III-2. LA LIAISON METALLIQUE<sup>13,21,22</sup>

#### III-2-1. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET NATURE DES LIAISONS

Les composés organométalliques que sont les métallocènes sont définis comme des matériaux possédant une liaison directe métal-carbone plus ou moins polarisée ( $M^{\delta+} - C^{\delta-}$ ).

Recouvrement	Type de liaison	Exemple
	$\sigma$	$B-CH_3$
	$\pi$	$(CO)_5Cr = CR_2$
	$\delta$	$[R_4Re \equiv ReR_4]^{2-}$

Tableau I-3 : Type de recouvrement mis en jeu entre l'atome central et le ligand.

Les ligands constitués de molécules organiques ou de radicaux sont aptes à former trois types de complexes suivant les orbitales mises en jeu (tableau I-3). Les ligands à noyau cyclopentadiényle (Cp, Cp\*, Ind, IndH<sub>4</sub>, Flu,...) possèdent cinq orbitales moléculaires susceptibles de s'adapter à la symétrie des orbitales du centre métallique (tableau I-4).

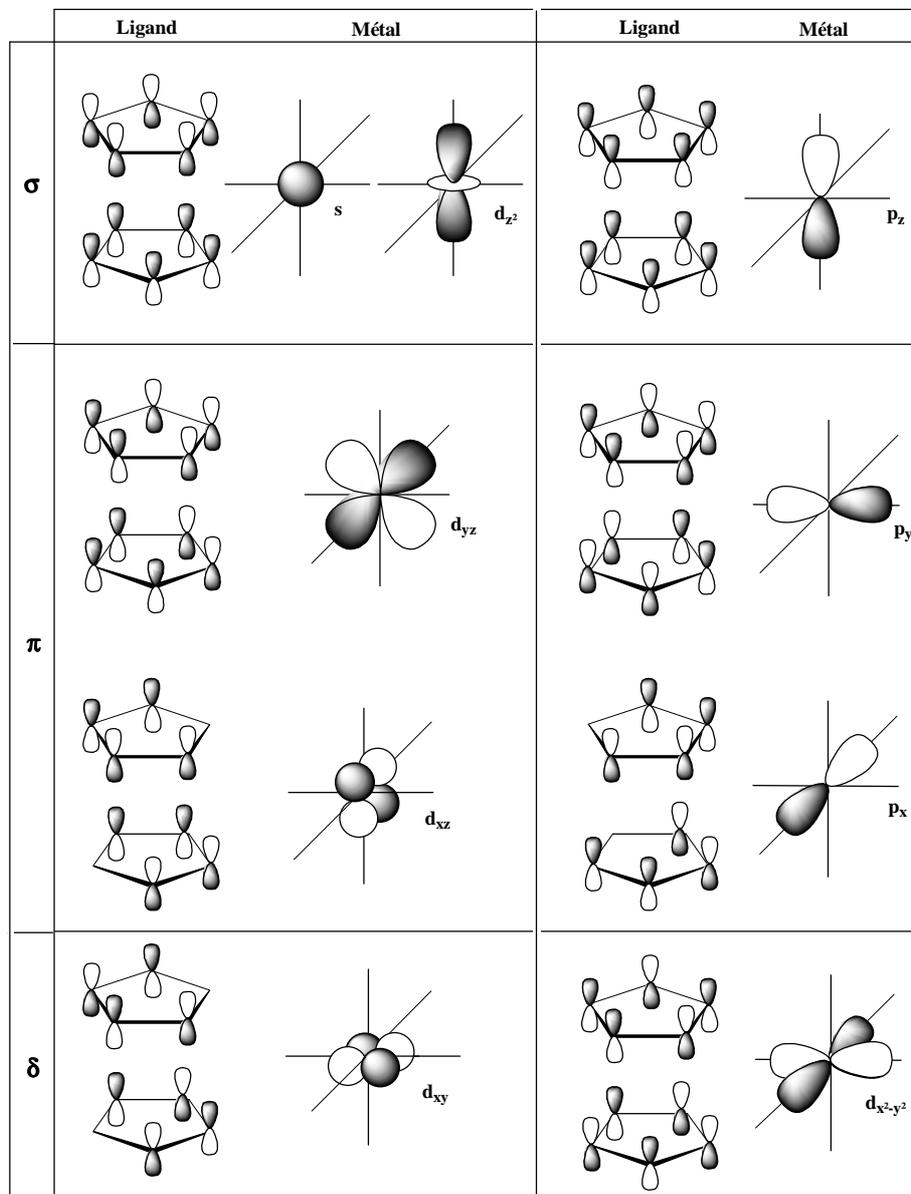


Tableau I-4 : Nature des recouvrements entre le centre métallique et les ligands cyclopentadiényle.

On constate ainsi que le lien métal-cycle aromatique n'est centré sur aucun des cinq atomes de carbone mais, au contraire, distribué sur l'ensemble des carbones d'où la représentation suivante (figure I-4) :

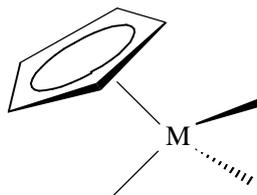


Figure I-4 : Représentation de la liaison métal-cycle aromatique.

Des ligands autres que des ligands cyclopentadiényle peuvent également être présents<sup>23</sup> : il peut s'agir d'alcènes, alcynes, alcényles ou encore arènes. Cependant, ces complexes s'avèrent beaucoup moins stables en raison d'énergies de liaison métal-ligand nettement plus faibles. Quelques exemples d'énergie de liaison sont donnés ci-après dans le cas de composés cycliques (tableau I-5).

Liaison métallique	Catalyseur métallocène	Energie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	Cp <sub>2</sub> Cr	285
	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Cr	197
	(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub>	151
	(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )Cr(CO) <sub>4</sub>	80

Tableau I-5 : Energie de liaison ligand-métal de quelques composés cycliques<sup>23</sup>.

### III-2-2. LA REGLE DES 18 ELECTRONS

D'un point de vue formel, toutes les structures organométalliques obéissent à la règle des 18 électrons pour la formation de la liaison carbone-métal. Cette règle, basée sur le formalisme des liaisons de valence localisées (liantes et anti-liantes) entre le(s) ligand(s) et le métal, prédit un état thermodynamiquement stable lorsque la somme des électrons de l'orbitale d du métal et des électrons mise en jeu par le(s) ligand(s) est égale à 18, le métal prend alors la configuration des gaz rares.

L'apport en électrons selon les différents types de ligands est le suivant :

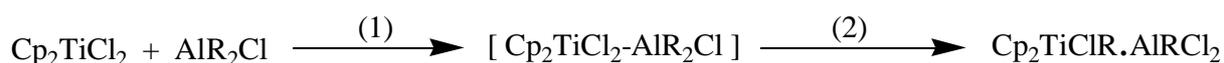
- ligand X : -Cl, -CH<sub>3</sub>, -OR, ... → 1 e<sup>-</sup>
- ligand L aromatique : -Cp, -Ind, -Flu, ... → 6 e<sup>-</sup>
- ligand L non aromatique : OR<sub>2</sub>, NR<sub>3</sub>, C=O → 2 e<sup>-</sup>

Il existe cependant bon nombre de complexes organométalliques stables avec une configuration électronique ne respectant pas cette règle (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ...). Un tel phénomène s'explique principalement par des raisons stériques<sup>16</sup>, en particulier dans le cas des métaux situés dans les premières colonnes du tableau périodique pour lesquels est très souvent mis en jeu un nombre élevé de ligands de taille importante.

### III-3. MECANISME DE POLYMERISATION DES OLEFINES

Breslow<sup>24</sup> puis Natta<sup>25</sup> ont étudié, dès 1957, le système Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/AlR<sub>2</sub>Cl. Bien que faiblement actif en polymérisation de l'éthylène et inactif vis-à-vis du propylène, ce système a permis d'identifier les étapes élémentaires conduisant, d'une part, à la formation du centre actif et, d'autre part, à la polymérisation de l'éthylène. Ont notamment été mises en évidence :

- l'alkylation du titane par complexation (1) et l'échange de ligands (2) avec l'alkylaluminique (cocatalyseur),



- la polymérisation des oléfines par insertion dans la liaison titane-carbone ainsi formée.

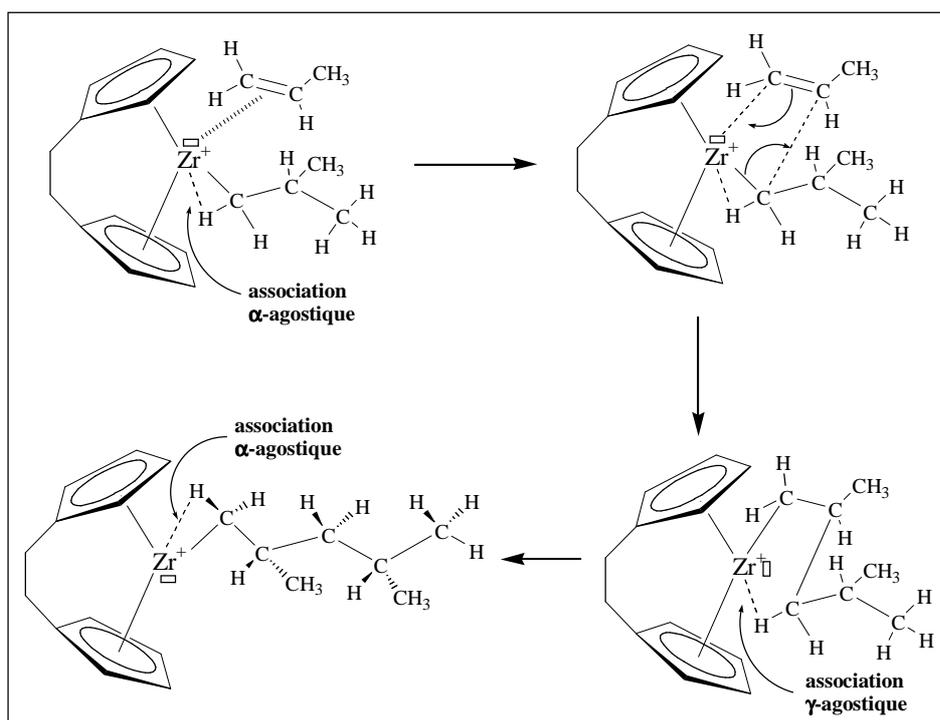
Dyachokowskii et Shilova<sup>26</sup> ont pu, également, mettre en évidence à partir du même système catalytique, la formation d'espèces ioniques (Cp<sub>2</sub>TiR)<sup>+</sup>,(AlRCl<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, et ont proposé pour la première fois, une structure cationique pour les espèces actives en polymérisation des oléfines<sup>27</sup>.

Ce n'est que beaucoup plus tard que Reichert et Meyer<sup>28</sup> ont constaté que l'addition de petites quantités d'eau à ces systèmes permettait d'accroître nettement leur activité catalytique, mais la véritable percée de la catalyse de polymérisation des oléfines par les métallocènes a

été la découverte par Kaminsky et Sinn<sup>11,17</sup> du méthylaluminoxane (MAO) (§ III-4-1), utilisé comme cocatalyseur à la place des dérivés alkyaluminiques conventionnels (AlR<sub>3</sub>).

• *Insertion des oléfines dans la liaison métal-carbone*

Différents mécanismes ont été proposés pour la polymérisation des oléfines<sup>29,30</sup>. L'un des plus satisfaisants, qui rend compte des différentes tacticités observées expérimentalement, a été proposé en 1983 par Brookhart et Green<sup>31</sup> ; il est présenté ci-après.



- La première étape met en jeu une complexation de l'oléfine sur la lacune électronique du métal.
- L'insertion du monomère s'effectue par ouverture cis de la double liaison suivie d'un transfert concerté d'électrons avec la liaison métal-alkyle située à proximité.
- Enfin, une migration de la chaîne en croissance après chaque insertion d'une unité est considérée.

Le mécanisme de Brookhart et Green présente de nombreuses analogies avec celui développé par Cossee et Arlman<sup>32,33</sup> trente ans plus tôt. Mais il est ici suggéré l'existence d'interactions entre le centre métallique et les hydrogènes du polymère<sup>34,35</sup> (associations

agostiques) permettant une plus grande stabilisation électronique du centre métallique. Ces interactions ont permis d'expliquer dans certains cas les stéréospécificités observées.

### **III-4. COCATALYSEURS ET FORMATION DES ESPECES ACTIVES**

Tout comme les catalyseurs de type Ziegler-Natta, les métallocènes nécessitent l'utilisation d'un cocatalyseur pour les activer. En théorie, tous les cocatalyseurs capables de former l'intermédiaire cationique pourraient être performants. Ce n'est pourtant pas le cas car, si l'activateur porte des ligands capables de complexer le cation, ceux-ci entrent en compétition avec le monomère et bloquent le site. Cela se produit avec les cocatalyseurs classiques, trialkylaluminium ( $\text{AlR}_3$ ), chlorure de dialkylaluminium ( $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ), et explique les médiocres performances observées. La démonstration a été faite en utilisant des activateurs de la famille du bore susceptibles de former des anions non-coordinants : les perfluorophénylboranes qui conduisent aux mêmes performances que le méthylaluminoxane (MAO). En ce qui concerne ce dernier, les raisons de ses performances restent mal expliquées.

#### **III-4-1. LES ALUMINOXANES<sup>36,37</sup>**

Le méthylaluminoxane (MAO) est le composé le plus utilisé de la famille des aluminoxanes. Il est obtenu par hydrolyse douce<sup>38,39</sup> du triméthylaluminium ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) dans un hydrocarbure aromatique tel le toluène. Des sels hydratés ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) sont en général utilisés comme source d'eau pour contrôler la réaction.

A cause de leurs importantes réactivités envers l'oxygène et l'humidité<sup>11</sup>, de leur solubilité incomplète dans les solvants hydrocarbonés et aromatiques<sup>40</sup>, les aluminoxanes sont difficiles à caractériser. On sait néanmoins que leurs  $\overline{\text{Dpn}}$  (degré de polymérisation en nombre) varient en général entre 5 et 28 et que leur structure en solution est très complexe. La présence simultanée d'oligomères linéaires et cycliques ainsi que la formation d'agrégats tridimensionnels (figure I-5), ont été mises en évidence par de nombreux auteurs<sup>41,42,43,44</sup>.

Les performances du méthylaluminoxane sont difficiles à expliquer. En effet, il faut des concentrations très élevées, souvent plus de 1000 atomes d'aluminium par atome de zirconium pour qu'une activation du catalyseur puisse être effective. Une des explications à ce

phénomène provient du fait que seules certaines structures en cage, présentes en faible proportion sont activantes<sup>45</sup>.

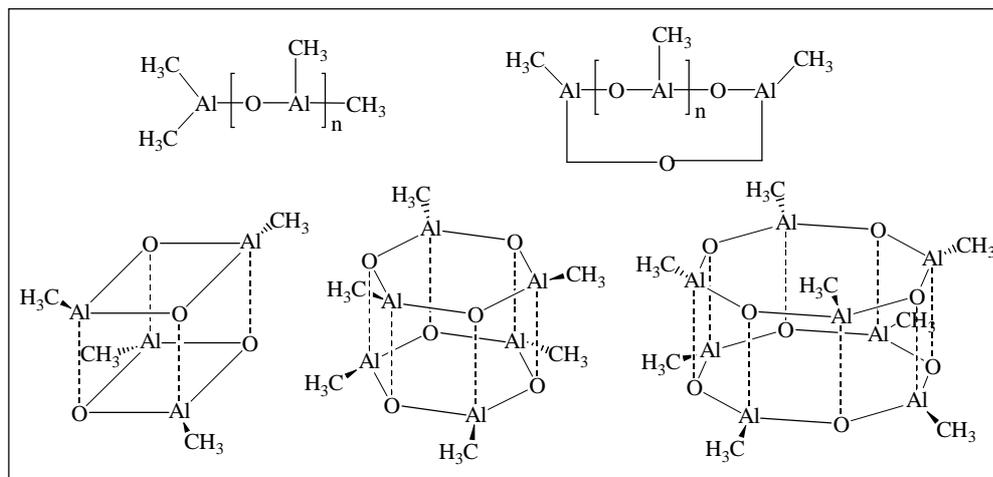


Figure I-5: Structures linéaire, cyclique et exemples de structures tridimensionnelles du méthylaluminoxane.

Les aluminoxanes, outre le fait qu'ils permettent l'alkylation du catalyseur<sup>46,47,48</sup>, ont été également décrits comme étant à l'origine de la stabilisation de l'espèce cationique en agissant comme un contre-ion<sup>47</sup>. Enfin, ils semblent inhiber la réduction bimoléculaire du catalyseur très conséquente en milieu homogène.

Le mécanisme de formation d'espèces cationiques métallocène, dans le cas d'une cocatalyse par le MAO, est présenté dans la figure I-6.

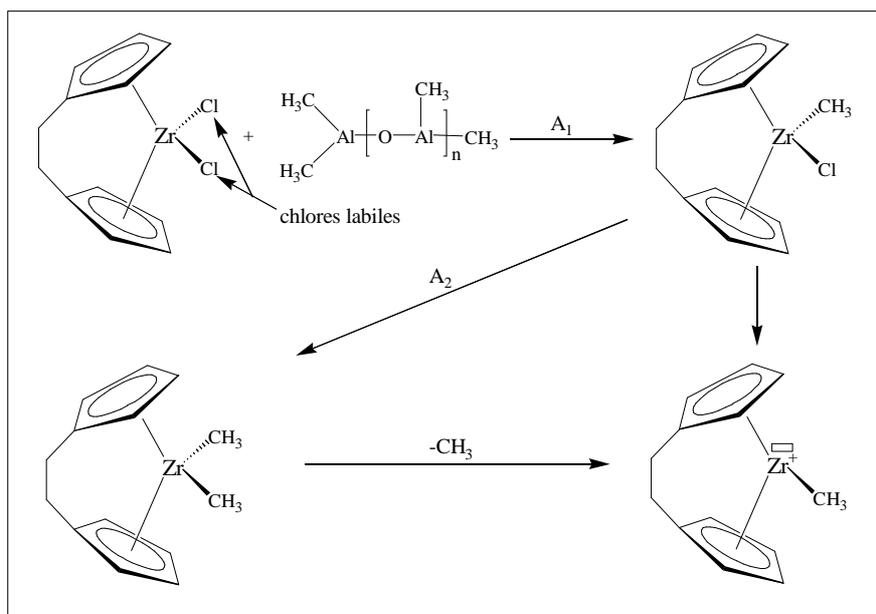


Figure I-6 : Formation des espèces actives dans le cas du système éthylène dichloro bis(cyclopentadiényl) zirconium(Et(Cp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)/MAO<sup>8</sup>.

Le MAO a pour rôle à la fois d'alkyler (A1), voire de dialkyler (A2) le métallocène avant de générer l'espèce active par ionisation.

D'autres aluminoxanes<sup>37</sup>, tels que l'éthylaluminoxane, l'isobutylaluminoxane ou des systèmes mixtes ont été synthétisés. Ils possèdent des structures mieux définies et une meilleure stabilité, malheureusement leur pouvoir activant reste très faible.

### III-4-2. LES SELS A ANION NON-COORDINANT

Les premiers sels de ce type ont été utilisés en tant que cocatalyseurs après que plusieurs auteurs eurent avancé l'hypothèse d'espèces actives à caractère ionique<sup>49</sup>.

Il a été montré que l'addition à des métallocènes préalablement méthylés, de sels organiques constitués de cations (trityle,  $\text{Ag}^+$ , diméthylanilinium,...) associés à des anions peu nucléophiles, non-coordinants, permettait d'amorcer la polymérisation des oléfines sans ajout d'aucun autre activateur. Parmi les différents anions utilisés, le tétrakis (perfluorophényl) borure (figure I-7) est un des plus performants. Le mécanisme suivant, présenté dans le cas du diméthyl bis(cyclopentadiényl) zirconium, a été proposé pour la formation d'espèces métallocène cationiques en présence de ces sels<sup>50</sup>.

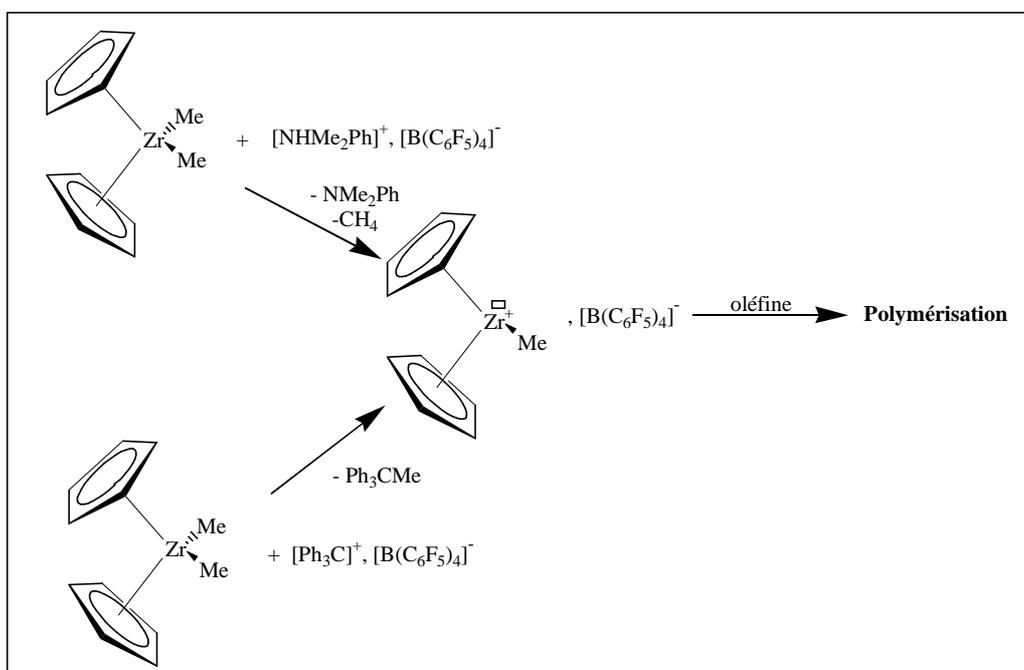
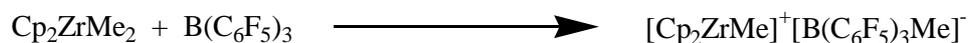


Figure I-7 : Formation des espèces actives dans le cas du système diméthyl bis(cyclopentadiényl) zirconium ( $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ )/tétrakis(perfluorophényl) borure<sup>50</sup>.

Des espèces de même type peuvent également être générées par réaction des métallocènes diméthylés avec les acides de Lewis forts correspondants.



Notons enfin que, si le caractère cationique de ces espèces traduit bien la nature électrophile du métallocène actif et favorise la complexation du monomère, la présence d'une charge positive sur le métal n'a pas un rôle déterminant sur le mécanisme de polymérisation. Plus précisément, elle n'induit pas de processus de polymérisation cationique (pas de migration de la charge positive sur l'unité monomère qui s'additionne).

Ainsi, les lanthanocènes<sup>51</sup>, composés isoélectroniques des dérivés cationiques de la colonne IV du tableau périodique, bien que ne possédant pas de charge positive formelle, catalysent également la polymérisation des oléfines. On notera que, pour être actifs, les lanthanocènes ne nécessitent pas la présence d'un cocatalyseur. Ils sont susceptibles de passer directement sous leur forme active par décomplexation d'un ligand (éther, amine, ...) ou par dissociation de leur forme stable dimère, à l'état monomère dans lequel ils possèdent un site de coordination.

#### IV. LA STEREOCHIMIE DES CATALYSEURS METALLOCENE

La situation des connaissances en chimie organométallique au début des années 80 n'était plus celle des années 50. Le développement de la chimie de coordination fournissait les outils de synthèse contrôlée des catalyseurs de la nouvelle famille. Les théoriciens de l'école de Natta avaient établi les conditions de symétrie du site actif qui permettent la production de polypropylène isotactique<sup>52</sup> : il faut un site actif orienté par les ligands pour guider la coordination du monomère et permettre son insertion avec une position définie du méthyle latéral. Comme on pouvait l'attendre de la présence de ligands identiques tournant librement, le catalyseur de Kaminsky ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) polymérise le propylène en un polymère totalement irrégulier. En combinant les principes et les outils disponibles, Brintzinger et Ewen<sup>10,18,20</sup> ont synthétisé des catalyseurs contrôlant la polymérisation stéréospécifique du propylène (polypropylène isotactique en 1984 et polypropylène syndiotactique en 1988).

Les métallocènes peuvent ainsi être considérés comme des catalyseurs construits "sur mesure" sur lesquels on peut ajuster différents éléments structuraux dans le but de contrôler un processus donné (figure I-8). Il est ainsi possible d'intervenir sur les caractéristiques suivantes :

- activité catalytique,
- stéréospécificité,
- masse molaire et leur distribution,
- rapports de réactivité en copolymérisation (ou terpolymérisation).

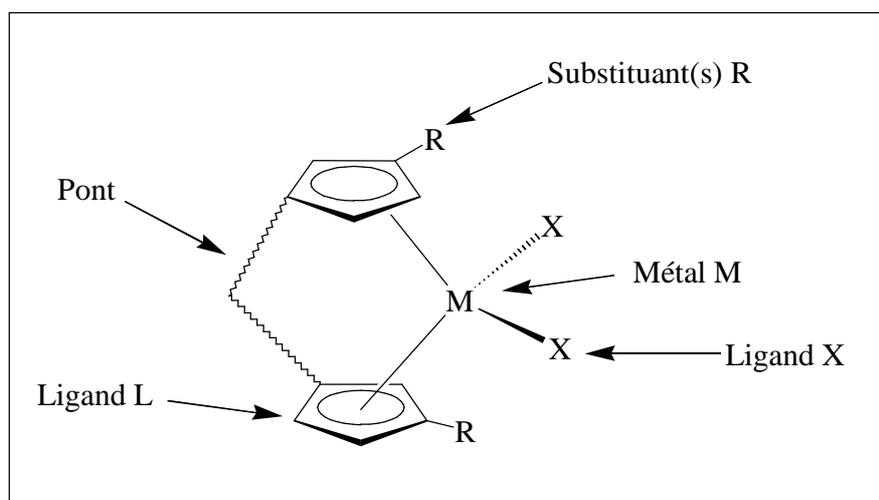


Figure I-8 : Principaux éléments modulables dans les catalyseurs métallocène.

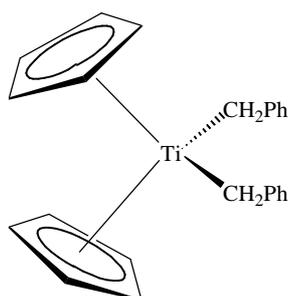
#### IV-1.POLYMERISATION STEREOSPECIFIQUE DU PROPYLENE

Selon le type de métallocène utilisé, des polypropylènes de différentes stéréorégularités correspondant à des structures atactique, isotactique, syndiotactique et hémiisotactique peuvent être préparés<sup>53,54,55,56</sup>. Les rendements obtenus dans la plupart des cas sont suffisamment élevés pour qu'un développement industriel puisse être envisagé.

Deux mécanismes principaux de stéréorégulation ont été proposés pour expliquer les stéréostructures observées, le premier fait appel à un contrôle de l'insertion du monomère par le bout de chaîne<sup>57</sup>, le second à un contrôle par le site catalytique<sup>29,58</sup>, les deux processus pouvant coexister dans certains cas.

IV-1-1. STEREOREGULATION PAR LE BOUT DE CHAÎNE<sup>8</sup>

Dans le cas de stéréorégulation par le bout de chaîne, l'orientation du monomère durant son approche du site de coordination puis son insertion sont majoritairement influencées par la configuration des dernières unités constitutives incorporées dans la chaîne<sup>57</sup>. Un des premiers exemples est celui de la polymérisation à caractère partiellement isotactique du propylène en présence du système Cp<sub>2</sub>TiBz<sub>2</sub>/MAO<sup>18</sup>.



Dans la majorité des exemples<sup>59,60</sup>, la stéréorégularité n'est que partielle et dépend fortement de la température (tableau I-6). Dans ce cas, on observe une distribution en séquences des configurations (mésos (m) ou racémiques (r)) des carbones tertiaires (figure I-8) qui suit une statistique de type bernouillien.

Température (°C)	mm (%)	mr (%)	rr (%)
50	23	53	24
0	45	44	11
-85	72	25	3

Tableau I-6 : Distribution des triades en fonction de la température de polymérisation du propylène amorcée par le système Cp<sub>2</sub>TiBz<sub>2</sub>/MAO<sup>18</sup>.

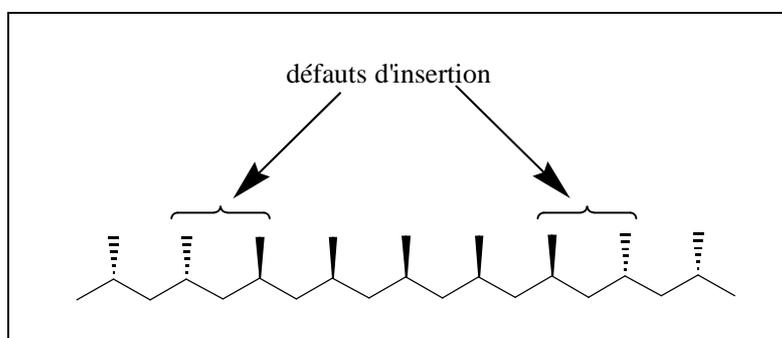


Figure I-8 : Distribution séquentielle des unités constitutives dans le cas d'un polymère à caractère isotactique formé sous stéréorégulation par le bout de chaîne.

Le système catalytique  $Cp^*MCl_2/MAO$  polymérisant le but-1-ène en poly(but-1-ène) syndiotactique, constitue le premier exemple de polymérisation syndiotactique obtenue par stéréorégulation par le bout de chaîne<sup>61</sup>.

Pour ce type de mécanisme, les polymères isotactiques résultent d'une insertion primaire (insertion 1-2) de l'oléfine<sup>62</sup>, alors que les polymérisations de nature syndiospécifique s'effectuent par insertion du monomère selon un mode secondaire (insertion 2-1).

#### IV-1-2. STEREOREGULATION PAR LA GEOMETRIE DU SITE CATALYTIQUE

Il s'agit du mécanisme le plus important, tant au niveau du nombre de systèmes catalytiques que des possibilités de synthèse. C'est ici l'environnement autour du métal actif qui contrôle l'approche et l'orientation du monomère.

Trois facteurs vont intervenir au niveau du site métallique :

- sa taille, qui détermine les possibilités de contrôle stérique,
- son asymétrie, qui induit une orientation préférentielle du monomère,
- enfin, le maintien de sa géométrie au cours du temps. Cela permet une répétition du même stéréocontrôle durant toute la durée, ou du moins une partie, de la croissance de la chaîne.

Nous allons examiner, dans le cas de différents types de métallocènes, les paramètres structuraux qui interviennent dans le contrôle de l'insertion du propylène.

##### IV-1-2-a. Systèmes non-rigides

Les premiers métallocènes utilisés en tant que catalyseurs, tel  $Cp_2ZrCl_2$ , possèdent une structure qui conduit à la formation de sites catalytiques à faible encombrement stérique. De plus, les deux formes isomères du site, qui correspondent à l'interconversion de la lacune après insertion d'une unité constitutive, sont symétriques (figure I-9). Ces systèmes ne conduisent qu'à des polypropylènes atactiques<sup>63,64</sup>.

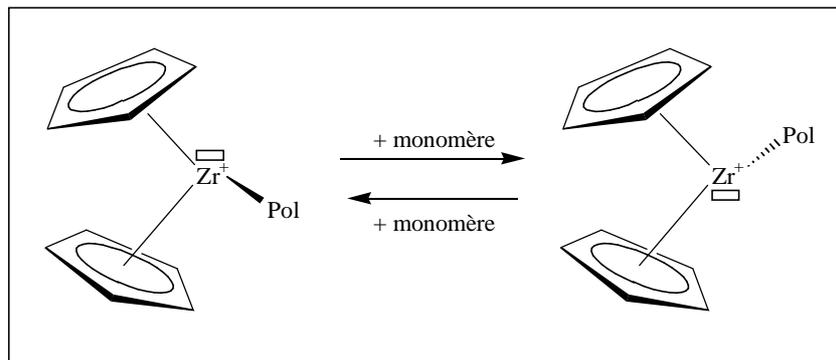


Figure I-9 : Interconversion de la lacune électronique dans le cas du dichloro bis(cyclopentadiényl) zirconium.

L'augmentation de l'encombrement stérique et de l'asymétrie autour du centre métallique (figure I-10) ne sont pas suffisants pour induire une tacticité du polymère, en raison des possibilités de réarrangements rapides du site catalytique lié à la rotation des ligands aromatiques.

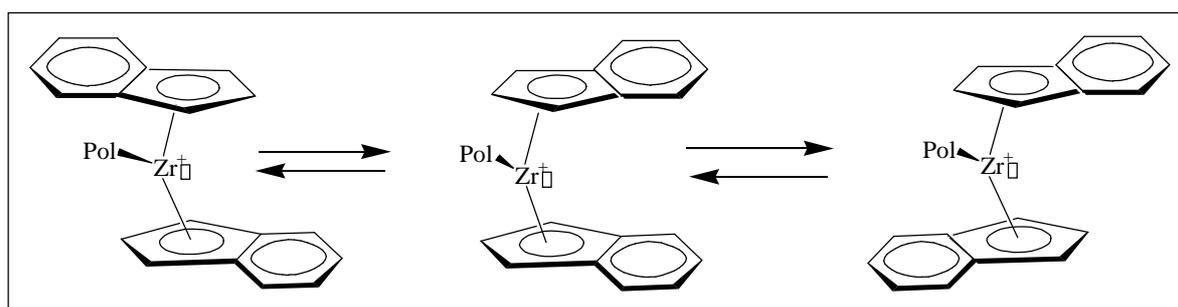


Figure I-10 : Réarrangements par rotation des cycles indényle dans le cas du dichloro bis(indényle) zirconium.

Cependant, Coates et Waymouth<sup>65</sup> ont, pour la première fois, établi une stratégie de stéréocontrôle dynamique en ralentissant la rotation des ligands par la présence de groupements asymétriques volumineux (figure I-11).

Le catalyseur en adoptant une géométrie de coordination chirale ou achirale permet la formation d'une poly( $\alpha$ -oléfine) à stéréoblocs. La distribution des stéréoséquences isotactique et atactique contrôlée par les conditions réactionnelles permet l'obtention de polymères à propriétés élastomères.

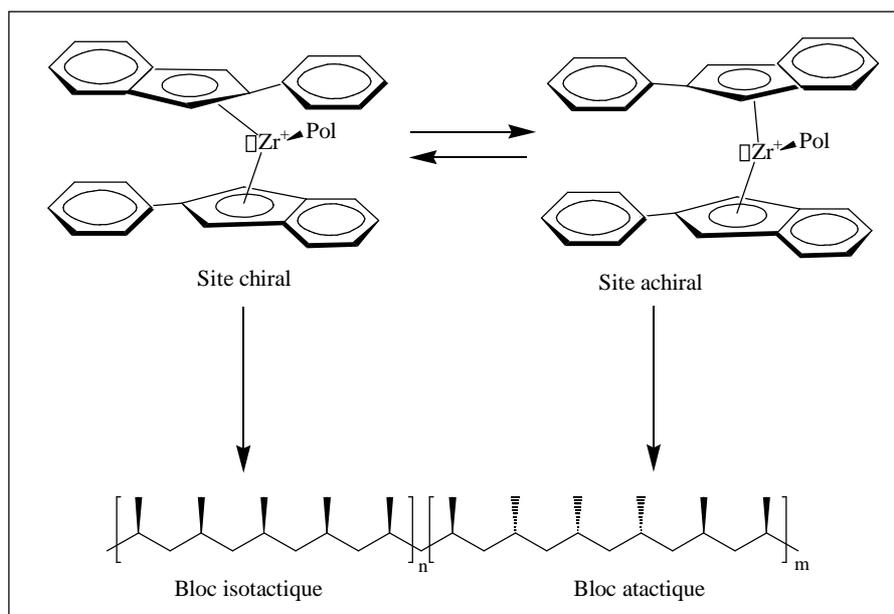


Figure I-11 : Synthèse d'une poly( $\alpha$ -oléfine) par stéréocontrôle dynamique du centre catalytique<sup>65</sup>.

#### IV-1-2-b. Systèmes stéréorigides<sup>29,66,67</sup>

L'introduction d'un pont entre les deux ligands aromatiques permet non seulement de modifier l'espace de coordination mais supprime également la libre rotation des groupements et, donc, l'isomérisation du site catalytique. Ce point est important car il permet de conserver la même structure du site d'insertion durant la réaction de polymérisation et, en particulier, son asymétrie.

##### ➤ Plan de symétrie horizontale ( $C_s$ )

Les deux sites intervenant alternativement lors de la polymérisation sont différents mais non-chiraux (présence d'un plan de symétrie). Dans ce cas, il ne peut y avoir d'approche privilégiée du monomère. Cette situation est illustrée par le système présenté figure I-12. Les flèches indiquent les possibilités d'approche du monomère dans le cas des deux sites successifs potentiels (1) et (2). Les polymères obtenus avec ce type de système après activation par le cocatalyseur, présentent une structure de type atactique.

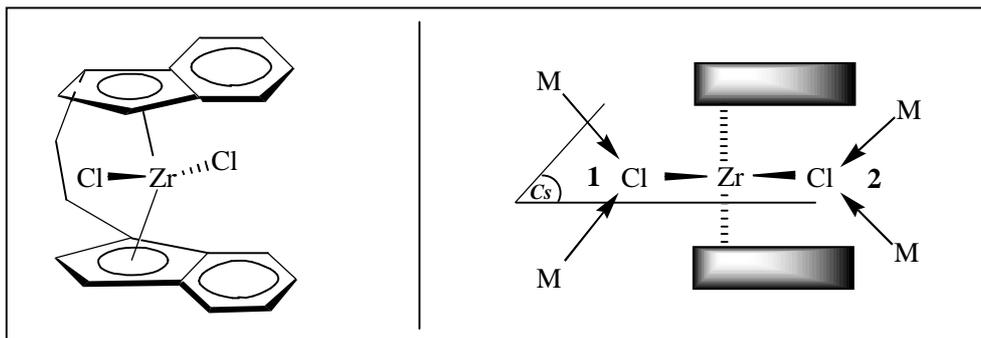


Figure I-12 : Structure du dichloro[méso-éthylène bis(indén-1-yl)] zirconium.

➤ Axe de symétrie ( $C_2$ )<sup>18,68</sup>

Dans ce cas, chacun des sites est chiral, possède la même configuration et privilégie une même approche et un même placement du monomère (figure I-13). Les polypropylènes obtenus avec cette famille de catalyseurs possèdent alors une structure de type isotactique.

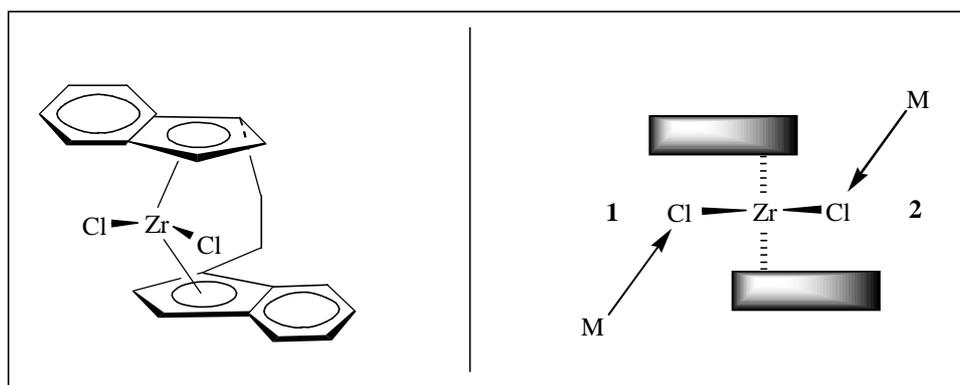


Figure I-13 : Structure du dichloro[rac-éthylène bis(indén-1-yl)] zirconium.

Il est par ailleurs, intéressant de noter que, plus il y a contrainte stérique autour du centre métallique, moins un placement irrégulier sera permis et plus les séquences régulières du polymère seront longues<sup>1</sup>. La traduction immédiate dans les propriétés des polymères sera un point de fusion élevé.

Les irrégularités d'insertion correspondant à des unités constitutives de configurations opposées sont, quant à elles, isolées entre des séquences de même configuration (figure I-14). Une erreur d'insertion du monomère par le site n'affecte pas les insertions suivantes contrairement à ce qui est observé lors de polymérisations avec stéréorégulation par le bout de chaîne.

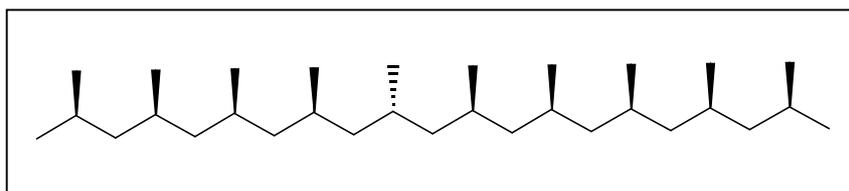


Figure I-14 : Répartition isolée des défauts dans le cas d'un polymère à caractère isotactique obtenu par stéréorégulation par la géométrie du site.

➤ Plan de symétrie vertical ( $C_s$ )<sup>39,54,69</sup>

En utilisant une géométrie impliquant une symétrie différente, il est possible d'orienter les insertions successives du monomère dans des configurations opposées. On utilise à cet effet un catalyseur métallocène portant deux ligands différents dont l'un est encombrant.

Les sites d'insertion, images l'un de l'autre, vont alors privilégier deux approches opposées du monomère. Si l'on admet le basculement du site de coordination à chaque insertion du monomère, on aura en alternance une inversion de la configuration de l'unité monomère insérée (figure I-15) donnant lieu à une structure de type syndiotactique.

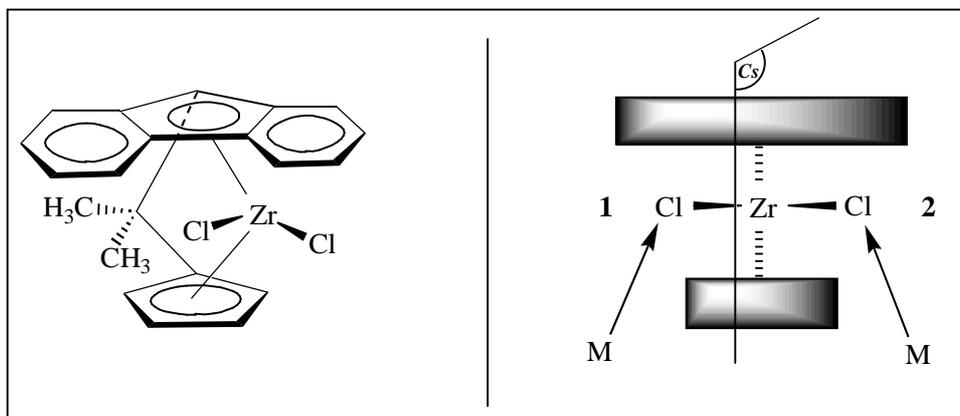


Figure I-15 : Structure du dichloro[isopropylidène(cyclopentadién-1-yl,fluorén-1-yl)] zirconium (ou catalyseur d'Ewen).

Le polymère résultant s'enroule en hélices régulières et peut ainsi cristalliser. Les séquences restent courtes, environ 25 unités avec le catalyseur d'Ewen<sup>70</sup>.

➤ Absence de symétrie ( $C_1$ )<sup>67,71</sup>

L'absence totale de symétrie ne permet pas de prévoir, *a priori*, quel type de stéréoséquence présentera la chaîne polymère. L'approche du monomère dépendra uniquement et successivement de la structure de chacun des deux sites.

A titre d'exemple, on peut citer le cas du dichloro[isopropylidène(3-méthyl-cyclopentadién-1-yl, fluorén-1-yl)] zirconium<sup>72</sup>, présenté figure I-16. La structure particulière de ce métallocène conduit en effet à deux sites de géométrie totalement différente, l'un à caractère isospécifique (1) et l'autre aspécifique (2). Il en résulte une structure de type hémisotactique pour le polypropylène.

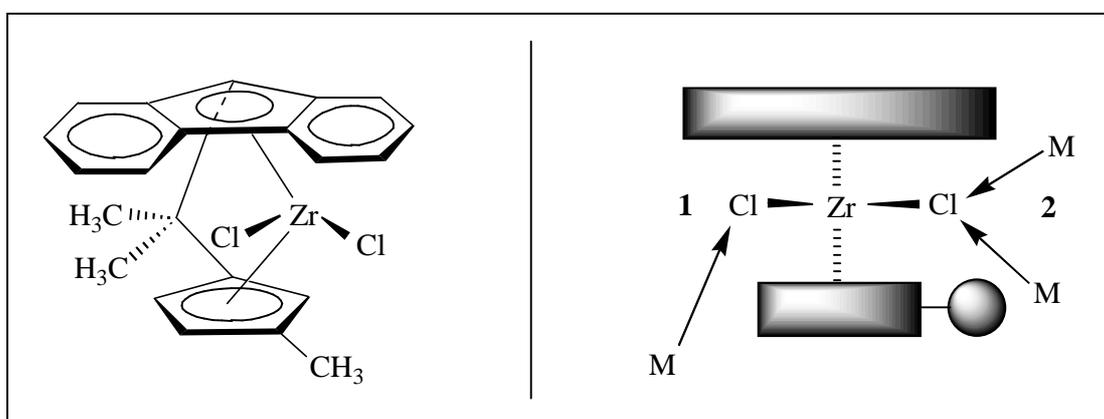


Figure I-16 : Structure du dichloro[isopropylidène(3-méthyl-cyclopentadién-1-yl, fluorén-1-yl)] zirconium<sup>72</sup>.

Si l'on augmente encore l'encombrement stérique en remplaçant le substituant méthyle par un substituant tertio-butyle, le caractère aspécifique disparaît et l'on obtient un polypropylène de nature parfaitement isotactique<sup>73</sup>.

## IV-2. POLYMERISATION DU STYRENE

Si les polystyrènes atactique et isotactique ont été préparés depuis longtemps à partir de systèmes Ziegler-Natta conventionnels, la première synthèse d'un polystyrène syndiotactique a été réalisée seulement en 1986 par Ishihara<sup>74</sup> à l'aide de catalyseurs de type semi-métallocènes ( $CpTiCl_3$ ).

Depuis cette découverte, une grande variété de catalyseurs syndiospécifiques généralement à base de titane et de MAO, ont vu le jour<sup>75,76,77,78</sup>. Ils peuvent être classés en deux catégories suivant qu'ils portent ou non un ligand de type cyclopentadiényle (tableau I-7). Généralement, ceux portant ce type de ligand montrent une activité et une stéréospécificité beaucoup plus importante<sup>76</sup>.

Catalyseur métallique	Activité
TiCl <sub>4</sub> , TiBr <sub>4</sub> , Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Faible
CpTiCl <sub>2</sub> , CpTiCl <sub>3</sub> , Cp*TiCl <sub>3</sub> , Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> , Cp* <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> , CpTi(OBz) <sub>3</sub>	Elevée

Tableau I-7 : Principaux dérivés catalytiques utilisés pour la polymérisation syndiospécifique du styrène.

Les caractéristiques du polystyrène syndiotactique (température de fusion 270°C et vitesse de cristallisation rapide) en font un matériau à fortes potentialités d'applications dans des secteurs actuellement occupés par les polyesters, polyamides et autres polycondensats<sup>79</sup>. Grâce à ses résistances thermique et chimique et à ses excellentes propriétés diélectriques, son utilisation s'oriente vers le domaine des matériaux isolants. La production de polystyrène syndiotactique développée par Idemitsu Petrochemical atteint aujourd'hui l'échelle industrielle (10 milliers de tonnes en 1996<sup>80</sup>).

➤ *Stéréorégularité des polystyrènes.*

Des études sur des composés marqués au carbone 13 montrent que l'insertion du styrène est régiospécifique, de type secondaire (insertion 2-1) et procède par addition cis<sup>81</sup>. La stéréospécificité de l'insertion est très élevée (99% pour Cp\*TiCl<sub>3</sub>). La formation d'un complexe de type π-benzylique avec la dernière unité styrène de la chaîne, a été proposée pour expliquer la stéréorégulation<sup>8</sup> (figure I-17).

L'espèce active serait du même type que dans le cas de la polymérisation des oléfines par les métallocènes. Cependant, Ishihara<sup>79</sup> a montré par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique que le centre actif cationique serait constitué d'un métal au degré d'oxydation +III (Ti<sup>3+</sup>) contrairement à la polymérisation de l'éthylène ou du propylène où le degré d'oxydation des métaux est +IV (Ti<sup>4+</sup> ou Zr<sup>4+</sup>). Wu et coll.<sup>82</sup> ont alors montré qu'une importante concentration en alkylaluminium dans le MAO, entraînait une hausse notable de

l'activité catalytique, le fort pouvoir réducteur des alkylaluminiums provoquant la réduction de  $M^{4+}$  en  $M^{3+}$ .

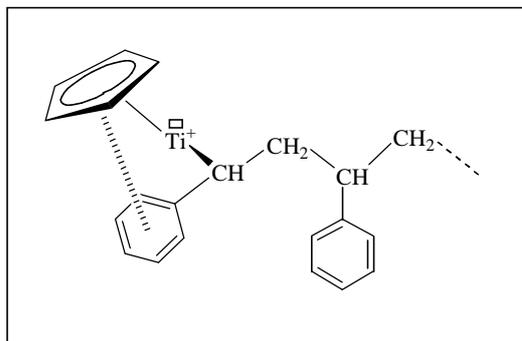


Figure I-17 : Structure proposée pour le site catalytique en polymérisation syndiospécifique du styrène (CpTiCl<sub>3</sub>/MAO).

Notons que les différences entre les centres actifs intervenant dans la polymérisation du styrène (insertion secondaire) et la polymérisation du propylène (insertion primaire) donnent avec les mêmes catalyseurs des résultats stéréochimiques totalement différents comme le montre le tableau I-8.

Catalyseur	Stéréorégularité	
	Polypropylène	Polystyrène
	Atactique	Syndiotactique
	Atactique	Syndiotactique
	Isotactique	Syndiotactique
	Isotactique	Atactique

Tableau I-8 : Relation entre la structure du catalyseur et la stéréorégularité du polypropylène et du polystyrène<sup>79</sup>.

## V. LA CATALYSE METALLOCENE SUPPORTEE

La fixation de complexes métallocène sur des supports fait l'objet depuis une dizaine d'années d'une recherche intensive, en vue d'obtenir des catalyseurs qualifiés "d'hybrides" réunissant à la fois les qualités des systèmes homogènes et hétérogènes. Les supports organiques<sup>83,84,85</sup> ou inorganiques<sup>86,87,88</sup> déployés présentent souvent une analogie fonctionnelle à l'échelle moléculaire puisque les groupements superficiels permettant l'accrochage du catalyseur sont disposés le long de chaînes (figure I-18).

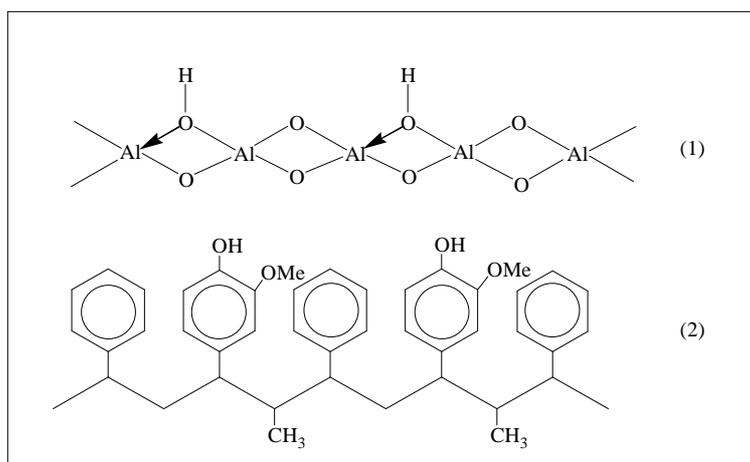


Figure I-18 : Structures moléculaires de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) et du copolymère (styrène-isoeugénol) (2).

### V-1. TECHNIQUES DE FIXATION DU CATALYSEUR

Le type de support mais également la technique de fixation du métallocène et du cocatalyseur influencent le comportement du catalyseur supporté. Plusieurs techniques de fixation chimique ont été proposées<sup>89,90</sup>, nous présentons ci-après les deux principales voies adoptées.

1. Prétraitement du support avec le cocatalyseur<sup>86,91</sup> (le plus souvent MAO) ou fixation d'un bras espaceur<sup>92</sup> suivis d'une addition du catalyseur métallocène. L'activation sera effective après ajout de cocatalyseur (généralement AlR<sub>3</sub>).
2. Immobilisation directe du catalyseur métallocène sur le support puis addition de cocatalyseur (MAO, AlR<sub>3</sub>) dans le milieu de polymérisation<sup>88,93</sup>.

Par un choix approprié des conditions de fixation du catalyseur métallocène, on peut améliorer de façon significative les propriétés (optiques, thermiques et chimiques) des polymères résultants<sup>94</sup>.

Les polymères obtenus via la première méthode présentent des propriétés très semblables à celles obtenues par synthèse homogène. Chaque catalyseur métallocène présent sur le support forme un centre actif et un point de départ à la croissance de la chaîne polymère. Comme tous les sites actifs sont identiques, chaque chaîne croît uniformément donnant ainsi naissance à un polymère ayant une microstructure homogène et une distribution moléculaire étroite. Les masses molaires sont souvent identiques à celles obtenues en milieu homogène, cependant l'activité est plus faible du fait que la partie du catalyseur fixée à la surface du support devient inaccessible. D'un autre côté, les étapes de désactivation sont également gênées par ce blocage. Ainsi, le large excès de MAO qui était nécessaire pour une activation correcte en milieu homogène ( $[Al] / [M] \approx 3000$  à  $50\ 000$ ) s'en trouve diminué et ramené en milieu hétérogène à un rapport allant de 100 à 5000.

Si au contraire, le métallocène est fixé le premier (deuxième méthode), il n'est pas rare d'obtenir différents types de sites actifs, ce qui entraîne une polydispersité des masses plus importante ( $I_p = 3$  à  $10$ ), l'activité du catalyseur, quant à elle, reste faible en raison toujours de la gêne stérique de la surface.

L'un des autres points importants est la nature de la tacticité. Celle-ci évolue de façon surprenante lorsque le métallocène est fixé en surface d'un support. On passe dans certains cas, pour un même catalyseur, d'un polymère atactique à un polymère totalement isotactique<sup>95</sup>. De tels systèmes permettent ainsi d'obtenir des polymères de très haut point de fusion (tableau I-9).

Catalyseur	[Al]/[Zr] (mol/mol)	Activité (kg PP/(mol Zr.h))	$\overline{M}_v$ (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)	Tacticité
$[Me_2C(Flu,Cp)]ZrCl_2$	5900	1500	47 000	131	atactique
$SiO_2/[Me_2C(Flu,Cp)]ZrCl_2$	180	20	350 000	158	isotactique

*Cocatalyseur* : MAO = 300-400 mg,  $T(Polym.) = 50^\circ C$ ,  $[Zr]_{homo} = 1.10^{-6} mol.l^{-1}$ ,  $[Zr]_{silice} = 5.10^{-5} mol.l^{-1}$

Tableau I-9 : Résultats de polymérisation du polypropylène en milieu homogène et hétérogène<sup>95</sup>.

Il est, enfin, important de noter que, plus le catalyseur métallocène sera fixé loin de la surface (première méthode), plus l'activité augmentera (absence de gêne stérique due à la surface) mais ceci au détriment de la stéréospécificité (orientation peu influencée par la surface).

## V-2. LES SUPPORTS INORGANIQUES

L'essentiel des travaux a été réalisé jusqu'ici, sur des supports d'origine inorganique, plus particulièrement sur la silice ( $\text{SiO}_2$ )<sup>90,96,97,98,99</sup>, l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>87,100,101,102</sup> et le dichlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ )<sup>103,104,105</sup> qui représentent à eux seuls plus de 80% des supports de métallocènes employés. D'autres supports tels le difluorure de magnésium ( $\text{MgF}_2$ )<sup>105</sup>, l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ )<sup>105</sup>, les zéolites ( $\text{NaY}$ , ...) <sup>106</sup> ou encore les aluminophosphates<sup>107</sup> sont également étudiés. L'inertie de ces supports, leur faible coût ainsi qu'une facilité de mise en œuvre en font en effet, des matériaux relativement bien adaptés à la synthèse de catalyseurs supportés.

### V-2-1. LES DEUX VOIES DE FIXATION

Dans le cas de matériaux oxydés, la fixation du catalyseur peut être réalisée sur un matériau partiellement ou totalement déshydraté<sup>108,109</sup> (figure I-19), l'opération de déshydratation se déroulant sous vide et à haute température (100 à 500°C). Pour les autres types de support, aucun prétraitement particulier n'est nécessaire avant la fixation du catalyseur.

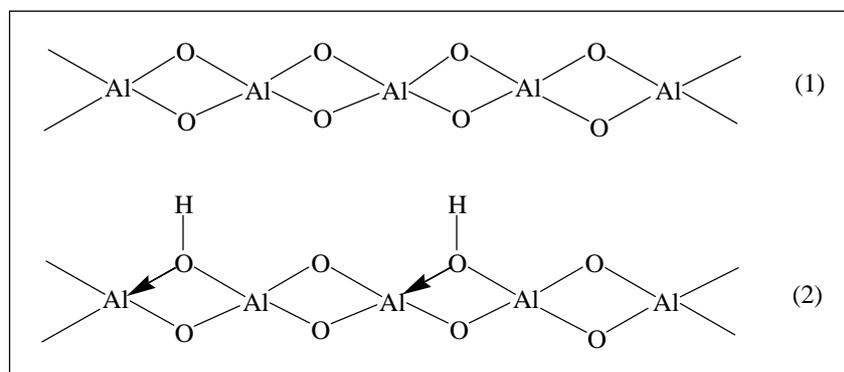


Figure I-19 : Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) totalement (1) et partiellement (2) déshydratée.

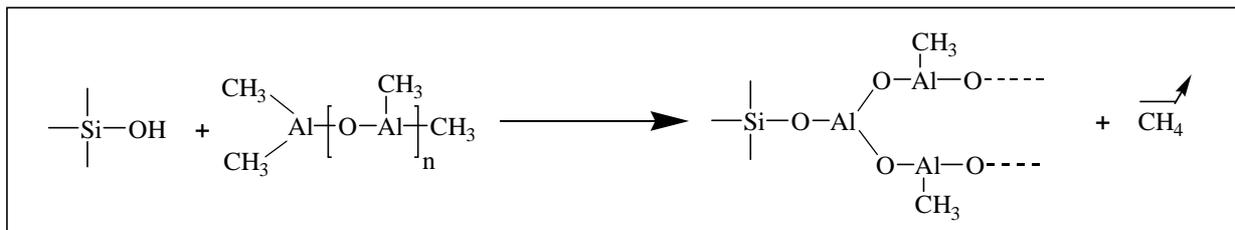
#### V-2-1-a. Prétraitement par le cocatalyseur ou fixation d'un bras espaceur (Méthode 1)

Une des principales raisons de la faible activité des métallocènes supportés est la gêne stérique occasionnée au voisinage du site actif par la proximité de la surface support. L'intérêt présenté par l'introduction de MAO ou de bras espaceurs sur un support catalytique réside dans le fait qu'en éloignant les sites catalytiques de la surface, on augmente de façon

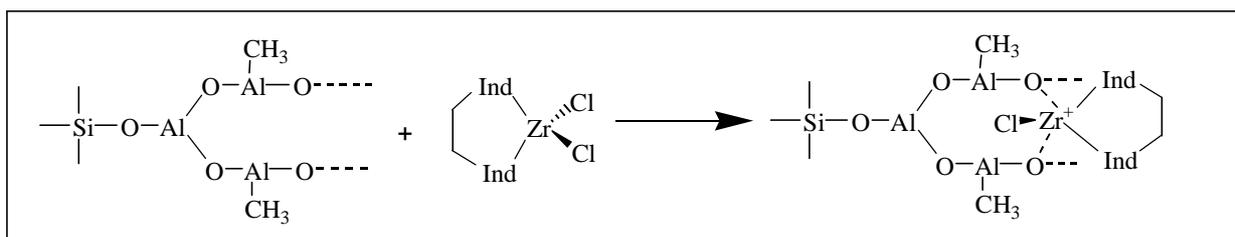
significative l'activité du métallocène tout en conservant les avantages des supports catalytiques.

• **Introduction de MAO**

Un prétraitement du support est réalisé par réaction des groupements superficiels avec du méthylaluminoxane (MAO)<sup>86</sup>.



Cette réaction caractérisée par un dégagement de méthane<sup>110</sup>, est suivie d'une addition du métallocène et ce n'est qu'après un nouvel ajout de cocatalyseur que le système catalytique devient actif.



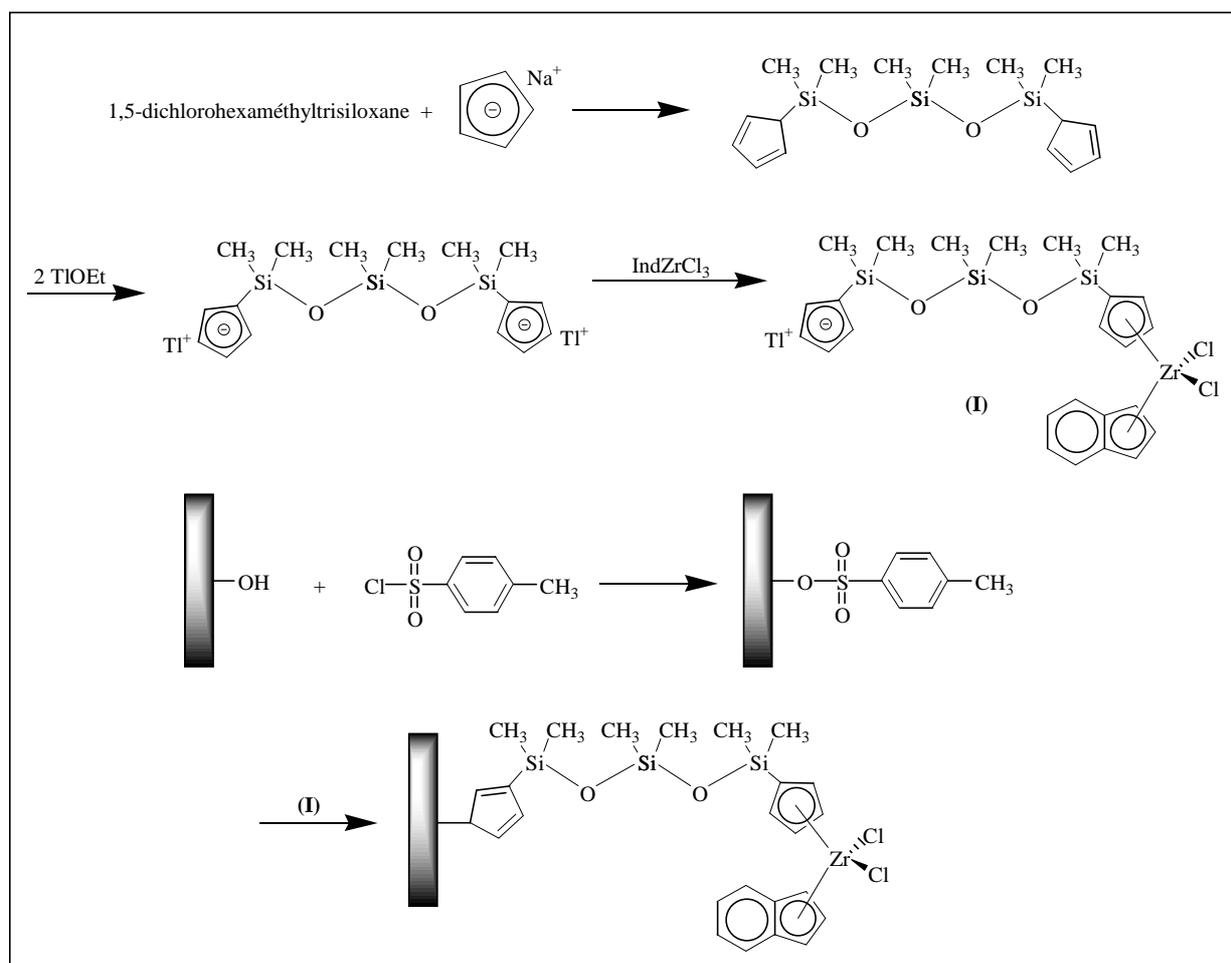
Néanmoins, pour ces systèmes, il a été observé qu'une partie du catalyseur présent sur la surface se retrouvait en solution après un ajout de MAO et, au lieu d'un polymère parfaitement défini, on obtient un mélange de plusieurs polymères de masses voire quelquefois de tacticités différentes.

Une étude menée par Soga et Kaminaka<sup>86</sup> sur la synthèse d'un catalyseur hétérogène SiO<sub>2</sub>/MAO/Et[IndH<sub>4</sub>]ZrCl<sub>2</sub> a montré que ces systèmes peuvent être correctement activés par des alkylaluminiums ordinaires (Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,...). Dans ce cas, aucun décrochage catalytique n'est observé mais les productivités obtenues sont cependant nettement plus faibles que lors de l'utilisation de MAO.

• Introduction de bras espaceurs

Lee et Yoon<sup>92</sup> ont mis au point de nouveaux catalyseurs supportés basés sur la présence de bras espaceurs (trisiloxane et pentaméthylène) entre le support silice et le catalyseur.

L'une des premières remarques effectuées par Lee et Yoon concerne la plus grande quantité de zirconium accrochée sur le support. Ainsi, la polymérisation de l'éthylène est obtenue avec un rendement 4 à 5 fois plus important que celui de son homologue sans bras espaceur (SiO<sub>2</sub>/CpIndZrCl<sub>2</sub>).



Un essai effectué avec un bras espaceur légèrement plus long (de type pentaméthylénique) montre une augmentation sensible de l'activité mais également des masses molaires<sup>92</sup>. On se rapproche alors de plus en plus des caractéristiques du catalyseur homogène de par la disparition progressive des interactions entre la surface du support et le complexe catalytique.

Dans ces deux cas (prétraitement par le MAO ou fixation d'un bras espaceur), on voit très nettement l'influence de l'éloignement du catalyseur de la surface support, cependant les

tacticités s'avèrent rester souvent les mêmes qu'en milieu homogène. Pour parvenir à la synthèse de nouveaux types de polymère, il est nécessaire d'utiliser l'effet stérique lié à la présence de la surface en effectuant dans un premier temps l'accroche du catalyseur comme le décrit la deuxième méthode.

#### V-2-1-b. Accroche directe du catalyseur (Méthode 2)

Cette méthode plus simple et nettement plus utilisée, conduit à la formation de systèmes catalytiques réactifs avec néanmoins quelques inconvénients.

Une étude menée par Marks<sup>111</sup> sur la réaction directe de fixation de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  sur deux types de supports (alumine partiellement et totalement déshydratée) a permis de déterminer la présence de deux espèces cationiques (figure I-20) uniquement sur l'alumine partiellement déshydratée. Il semble, par ailleurs, que seule l'espèce cationique participe à la polymérisation.

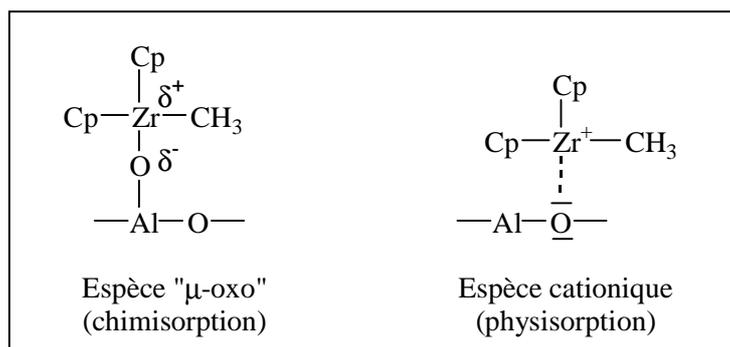


Figure I-20 : Nature des espèces cationiques superficielles sur l'alumine partiellement déshydratée.

La quantité de groupements hydroxyle superficiels ne joue pas de rôle déterminant sur la nature et la quantité de polymère obtenu. Enfin, lorsque le MAO est utilisé comme cocatalyseur, une importante activité catalytique est observée mais Soga et Kaminaka<sup>91</sup> ont remarqué, dans ce cas également, qu'une partie du métallocène physiquement adsorbé se retrouvait en solution, conduisant ainsi à la formation d'une seconde espèce catalytique de nature homogène et générant un autre type de polymère.

A titre d'exemple, Kaminsky et coll.<sup>89</sup> observent lors d'une étude sur le support catalytique  $\text{SiO}_2/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , que l'ajout de MAO entraîne une diminution de 94 à 36% du taux d'immobilisation de zirconium sur le support catalytique.

Aussi, les recherches portent actuellement sur la fixation purement chimique et non plus physique du précurseur catalytique. Un certain nombre de ces composés avaient déjà été préparés il y a une dizaine d'années par Soga et coll.<sup>99</sup>. Dans chaque cas, un réactif intermédiaire ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ ,...) est utilisé. Quelques exemples sont donnés ci-après (figure I-21) :

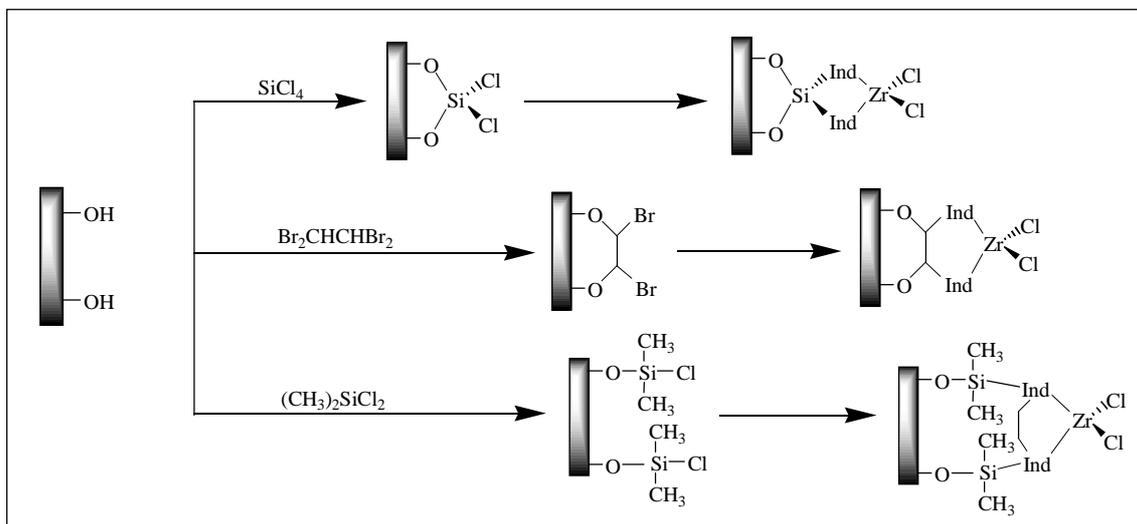


Figure I-21 : Exemples de fixation chimique de catalyseurs métallocène sur une surface de silice.

Le fort développement des matériaux inorganiques a été, tant du point de vue recherche qu'au niveau industriel, un succès. De tels supports présentent l'avantage de posséder une importante surface spécifique et de nombreux sites de fixation ; cependant, ils possèdent des surfaces réactives (acides) qui peuvent conduire à la désactivation du catalyseur<sup>85</sup>. Afin d'éviter ces interactions destructives du catalyseur métallocène et dans le but d'établir des liaisons purement covalentes entre la surface et le complexe catalytique, des supports inertes sont apparus<sup>106,112,113</sup>.

Les supports organiques de type polymère se sont révélés être de ceux-là. Ils correspondent à un matériau insoluble, fonctionnalisable et présentent un environnement analogue au système catalytique contrairement aux supports inorganiques.

### V-3. LES SUPPORTS ORGANIQUES

Ces supports se présentent, tout comme les supports inorganiques, sous des formes très variées : silane, siloxane<sup>12,88</sup>, copolymère styrène – acide acrylique<sup>83</sup>, copolymère styrène – divinylbenzène<sup>85,106</sup>,  $\alpha$ -cyclodextrine<sup>84</sup> ou encore copolymère MAO – dodécane-1,10-diol<sup>114</sup>.

L'intérêt lié à l'utilisation de ces supports provient du fait qu'ils peuvent être synthétisés avec un contrôle, une grande précision et qu'ils peuvent se présenter facilement sous une forme fonctionnalisée permettant l'établissement de liens purement covalents entre le support et le catalyseur (ou cocatalyseur).

### V-3-1. VOIES DE PREPARATION

Les techniques de fixation se sont très vite diversifiées afin de s'adapter à ces nouveaux supports. Le catalyseur peut par exemple, être formé en même temps que le support<sup>113,115</sup>. Quelques exemples sont présentés ci-après.

#### V-3-1-a. Polymérisation syndiospécifique du propylène sur un support polystyrène réticulé

Kitagawa et coll.<sup>112</sup> ont préparé un nouveau catalyseur supporté utilisant un copolymère de styrène et de 1-vinyl-4-(cyclopentadién-1-yl,fluorén-1-yl) éthylbenzène. Les réactions de synthèse sont présentées ci-après (figure I-22).

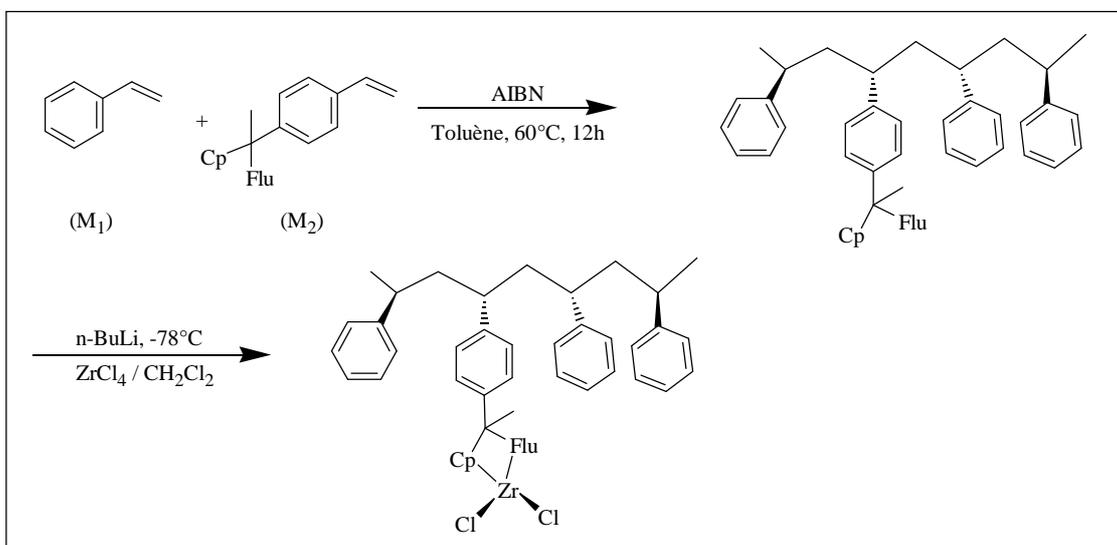


Figure I-22 : Synthèse de catalyseur métallocène supporté sur une matrice polystyrène<sup>112</sup>.

Après activation par le MAO, le catalyseur supporté permet la synthèse de polypropylène syndiotactique avec une activité tout à fait remarquable. Un contrôle de la masse molaire moyenne en poids et de la stéréorégularité est obtenu en variant les différentes proportions de monomères ( $M_1$ ,  $M_2$ ), du support catalytique lors de l'élaboration (tableau I-10).

Rapport Molaire $M_1 / M_2$	Activité (kgPP.(mol(Zr).h) <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip	Fraction syndiotactique
20 : 1 (Cat. A)	33	73000	1,96	0,86
5 : 1 (Cat. B)	8,5	19500	2,34	0,72
1 : 1 (Cat. C)	4,7	46500	2,61	0,71

Conditions de polymérisation : 24 h, 40°C, 7 dm<sup>3</sup> propène, [Al]/[Zr] = 3300.

Tableau I-10 : Résultats de la polymérisation du propène avec différents types de catalyseurs supportés<sup>112</sup>.

Outre le fait que les catalyseurs B et C (Cat. B et Cat.C) sont moins actifs pour la polymérisation, ils s'avèrent également générer un polypropylène moins stéréorégulier que celui généré par le catalyseur de type A (Cat. A). L'explication à ces observations est l'existence de réactions de couplage entre les sites catalytiques lorsque leurs proportions relatives augmentent au sein du système catalytique (Cat. B et Cat.C). Ces structures (figure I-23) peu actives, semblent à l'origine de la formation de polypropylène atactique et isotactique.

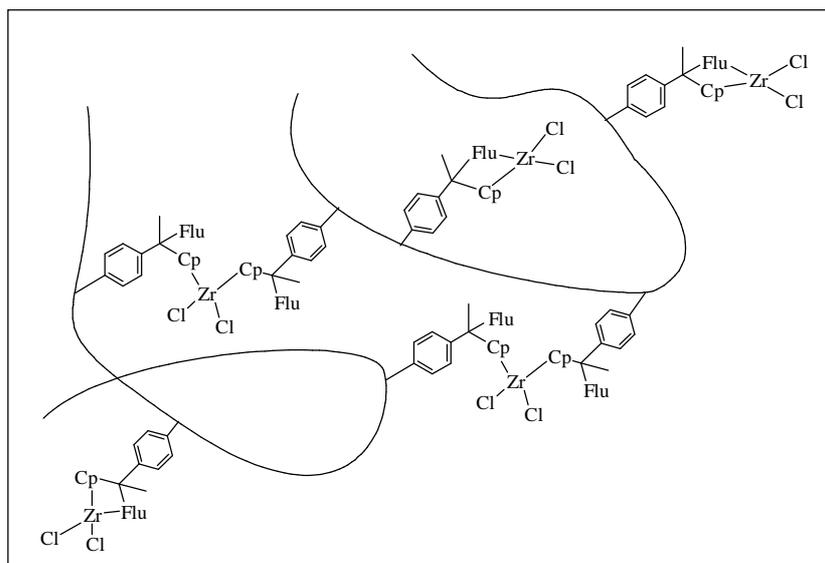


Figure I-23 : Hypothèses de structures des espèces actives présentes dans la matrice polymère<sup>112</sup>.

Soga et coll.<sup>12</sup> lors d'une étude sur un complexe catalytique similaire indiquent également les problèmes liés à la formation de plusieurs types de sites catalytiques superficiels.

Dans ce cas, un support à base de copolymère siloxane sur lequel un catalyseur métallocène  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp},\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  est fixé, est utilisé pour la polymérisation du propène (figure I-24).

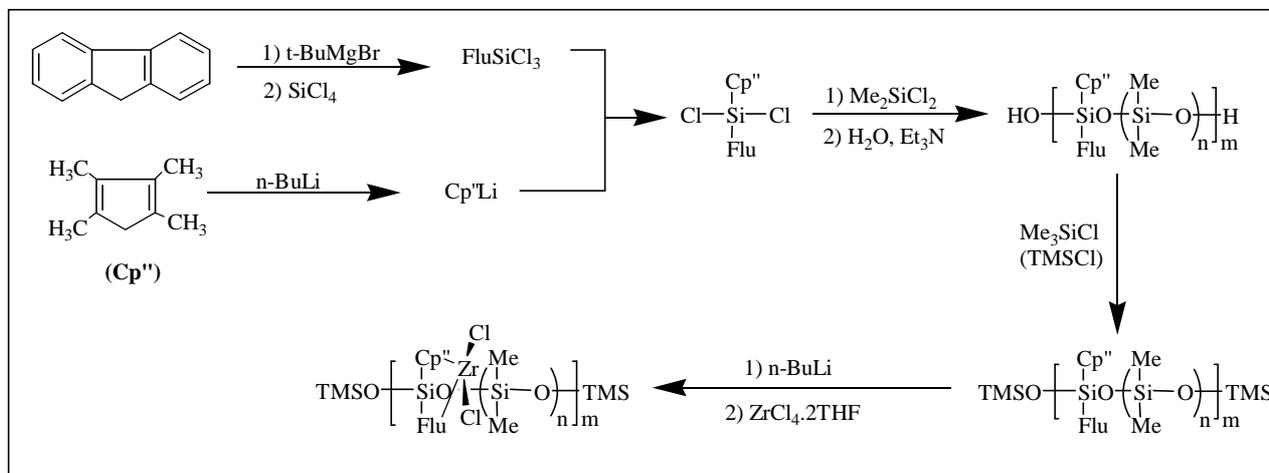


Figure I-24 : Synthèse du catalyseur métallocène supporté sur une matrice polysiloxane<sup>12</sup>.

Deux formes de polypropylène (atactique et syndiotactique) ainsi qu'une très faible fraction de polypropylène isotactique sont obtenues. Tout comme précédemment, le fait que différentes types d'espèces actives catalytiques sont présents sur le support est avancé (figure I-25), mais les hypothèses sont ici beaucoup plus précises.

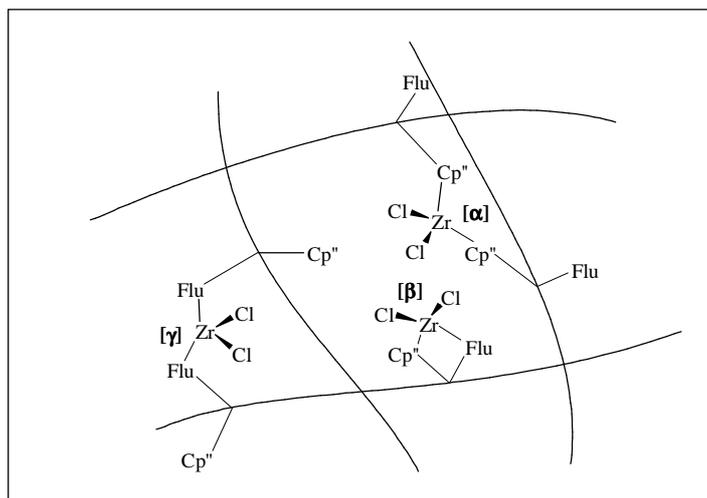


Figure I-25 : Hypothèses de structures des espèces actives présentes dans la matrice siloxane<sup>12</sup>.

Ainsi, les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  sont considérées comme étant responsables de l'obtention de polypropylène atactique. La forme  $\beta$  semble être à l'origine de la structure syndiotactique. Par

ailleurs, les auteurs<sup>12</sup> émettent l'hypothèse qu'une partie du catalyseur  $\beta$  fortement encombré serait responsable de la formation de polypropylène isotactique.

### V-3-1-b. Influence de la structure matricielle lors de la polymérisation de l'éthylène

Dans le but d'inhiber les réactions de désactivation bimoléculaire présentes lors de la polymérisation de l'éthylène par le système homogène  $\text{CpV}(\text{NR})\text{Cl}_2$  (V : vanadium), Chan<sup>116</sup> met au point un système catalytique du même type supporté sur un polystyrène réticulé à l'aide de divinylbenzène (DVB) (figure I-26).

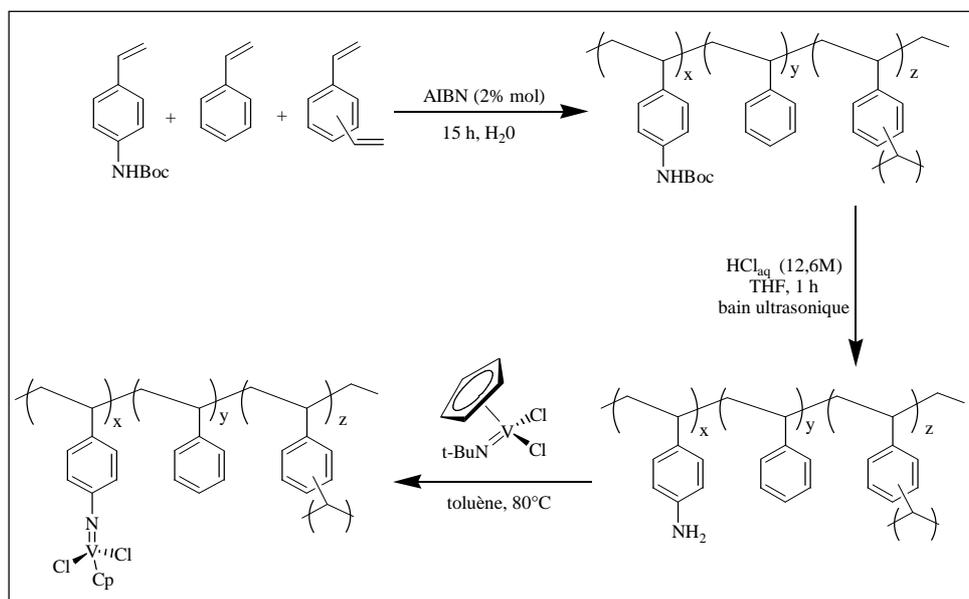


Figure I-26 : Synthèse de catalyseur métallocène supporté sur une matrice PS –DVB<sup>116</sup>.

Outre la présence d'un lien covalent entre le support et le complexe catalytique, le système catalytique semble être stabilisé par la localisation du complexe actif dans les pores de la matrice polystyrène<sup>117,118</sup>. Ainsi, la longévité du système est accentuée par la disparition quasi totale du processus de désactivation très conséquent en milieu homogène.

A travers ces différents exemples, nous avons pu voir les difficultés encore présentes pour l'élaboration de catalyseurs supportés parfaitement définis. Ainsi, l'obtention d'un site unique est la difficulté majeure, les réactions de couplage bimoléculaire entraînent la formation de complexes catalytiques variées conduisant à la synthèse de polymères de stéréospécificité mais également de masses différentes.

Il paraît donc nécessaire de contrôler parfaitement toutes les réactions de synthèse, et faire en sorte en particulier, qu'elles soient toutes quasi totales afin d'éviter toute formation de produits catalytiques secondaires.

## **VI. STATUT COMMERCIAL DES CATALYSEURS METALLOCENE**

### **VI-1. DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL**

C'est dans le domaine du polyéthylène et du polypropylène que se trouvent les plus grands enjeux économiques et la plus forte résistance au développement de la nouvelle catalyse. L'avantage d'avoir un site unique parfaitement contrôlé est essentiel dans certaines applications<sup>119</sup>. Dans le cas, par exemple, des copolymères de l'éthylène avec les  $\alpha$ -oléfines, cela va se traduire par un produit homogène qui n'aura pas, au contraire des polyéthylènes linéaires de basse densité, de fraction extractible par solvant ou susceptible d'exsuder. Cela ouvre alors la voie à des polyéthylènes de très basse ou ultrabasse densité ( $d < 0,90$ ) qui ont des caractéristiques de porosité aux gaz remarquables et donc un avenir en emballage. C'est par ces propriétés que se sont ouverts, au début des années 90, les premiers marchés pour les premiers polyéthylènes issus de métallocènes produits industriellement par Dow et Exxon.

Dans le cas du polypropylène, la résistance aux chocs à basse température nécessite, de la même façon, des copolymérisations parfaitement contrôlées. On admet ainsi, que dans les prochaines années, les performances ultimes du polypropylène pourraient être atteintes grâce à la catalyse métallocène.

Les handicaps, quant à eux, sont liés tout d'abord à la limitation des stéréospécificités pouvant être atteintes. Le prix élevé du cocatalyseur, associé à des concentrations importantes, est une difficulté également sérieuse car le prix de l'ensemble des composants de la catalyse Ziegler classique rapporté au tonnage produit est très faible, quelques dizaines de centimes par kilogramme de polymère, et laisse peu de marge de manœuvre. Un autre principal handicap des catalyseurs métallocène est lié aux procédés industriels. En effet, les procédés modernes fonctionnent sans solvants et sont adaptés à des composants de catalyseurs solides. Tout cela condamne *a priori* la catalyse homogène. Les métallocènes ont été utilisés au départ sur des unités anciennes travaillant en solution. Leur avenir implique la capacité de les transformer en catalyseurs solides. Aussi, de nombreuses techniques permettant de faire

fonctionner les catalyseurs supportés dans les mêmes conditions que les catalyseurs conventionnels sont en cours d'expérimentation.

## **VI-2. PRODUCTION INDUSTRIELLE**

En 1960, la découverte des catalyseurs de type Ziegler-Natta a littéralement catapulté l'industrie vers la production à grande échelle des polyoléfines. Aujourd'hui, c'est quelque 40 milliards de tonnes de polymères qui sont produits dans le monde à partir de ce système catalytique.

De nos jours, avec l'avènement des catalyseurs métallocène, universitaires et industriels peuvent affiner la structure des polymères. Les recherches – estimées à plus de 15 000 milliards de francs – se sont dirigées depuis une dizaine d'années vers la modification de la géométrie des sites catalytiques pour permettre un contrôle précis et indépendant des masses molaires, de la polydispersité, de la tacticité mais également de la distribution des monomères dans le cas de copolymérisation (ou terpolymérisation).

Malgré les difficultés présentes, la percée commerciale de ces nouveaux polymères ne s'est pas fait attendre. Exxon Chemical (Etats-Unis) fut la première en 1990 à utiliser les métallocènes pour la production de polyéthylène<sup>120</sup>. La même année la compagnie japonaise Chisso a développé l'utilisation d'un système métallocène ponté (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-) pour la production de polypropylène isotactique hautement stéréorégulier. Le polypropylène syndiotactique a été commercialisé plus récemment par Total-Fina (France) en coopération avec Mitsui Toatsu (Japon). Enfin, Chiba (Japon) a lancé dès la fin de l'année 1996 la production de polystyrène syndiotactique.

Actuellement, une vingtaine de compagnies examinent les possibilités d'utilisation des métallocènes pour la production de polyoléfines. Himont (Etats-Unis) mais également Elf-Atochem (France) se sont engagées depuis quelques années dans le développement de catalyseurs supportés. Le tableau I-11 donne un aperçu de la production mondiale de polymères obtenus par voie métallocène.

Ces nouveaux polymères ont rapidement trouvé des applications commerciales très intéressantes ; on peut citer comme exemple pour le polyéthylène : les emballages alimentaires, les instruments médicaux (copolymère éthylène-octène) ou encore les conduites pour gaz ou pour eau chaude. A noter que le polyéthylène haute masse synthétisé par voie métallocène montre une résistance mécanique supérieure à celle du Kevlar® ; on envisage ainsi son utilisation pour les gilets pare balle. Concernant le polypropylène, on retrouve

comme applications possibles les adhésifs (type thermofusible), les sacs transparents et également tout comme le polyéthylène les instruments médicaux. Les polycyclooléfinés tels le polycyclopentène ou le polynorbornène présentent quant à eux, de bonnes propriétés optiques et mécaniques du fait de la présence de cycles dans le squelette même de la chaîne. Leurs applications sont tournées vers des secteurs techniques comme le disque laser. Ils sont amenés à très fortement concurrencer le polycarbonate.

<b>Compagnie</b>	<b>Pays</b>	<b>Production (milliers de tonnes par an)</b>
<b>Polyéthylène</b>		
<i>Dow Plastics</i>	<i>Etats-Unis</i>	<i>115</i>
<i>Dow Plastics</i>	<i>Espagne</i>	<i>60</i>
<i>Exxon Chemical</i>	<i>Etats-Unis</i>	<i>115</i>
<i>Mitsubishi</i>	<i>Japon</i>	<i>100</i>
<i>Nippon Petrochemicals</i>	<i>Japon</i>	<i>50</i>
<i>Ube Industries</i>	<i>Japon</i>	<i>20</i>
<b>Total</b>		<b>460</b>
<b>Polypropylènes</b>		
<i>BASF</i>	<i>Allemagne</i>	<i>12</i>
<i>Chisso</i>	<i>Japon</i>	<i>20</i>
<i>Exxon Chemical</i>	<i>Etats-Unis</i>	<i>100</i>
<i>Hoechst</i>	<i>Allemagne</i>	<i>100</i>
<i>Mitsui Toatsu</i>	<i>Japon</i>	<i>75</i>
<b>Total</b>		<b>307</b>
<b>EPDM (a)</b>		
<i>Dow / DuPont</i>	<i>Etats-Unis</i>	<i>90</i>
<b>Oléfines cycliques</b>		
<i>Dow Plastics</i>	<i>Etats-Unis</i>	<i>Projet pilote</i>
<i>Hoechst</i>	<i>Allemagne</i>	<i>Projet pilote</i>
<i>Mitsui Petrochemical</i>	<i>Japon</i>	<i>3</i>
<b>Polystyrène</b>		
<i>Idemitsu Petrochemical</i>	<i>Japon</i>	<i>10</i>
<b>TOTAL MONDIAL</b>		<b>870</b>

(a) terpolymère éthylène-propylène-diène

Tableau I-11 : Production mondiale (1995) de polymères obtenus par catalyse métallocène<sup>80</sup>.

## **VII. CONCLUSION**

L'un des aspects les plus remarquables de la catalyse de polymérisation des oléfines par les métallocènes est la capacité de ces catalyseurs à générer un nombre très important de polyoléfines à propriétés extrêmement variées. La diversité des structures macromoléculaires accessibles à partir des principales oléfines, en jouant d'une part sur la stéréochimie de l'insertion et, d'autre part, sur les possibilités d'associer en copolymérisation différentes oléfines, permet de couvrir des domaines d'application de plus en plus larges.

Par ailleurs, les connaissances acquises au niveau des processus élémentaires opérant dans le cas de la catalyse par les métallocènes permettent de concevoir puis d'élaborer des métallocènes de structure adaptée à un objectif donné que ce soit au niveau de la réaction de polymérisation ou de la structure des polyoléfines.

Ainsi, en raison de la disponibilité des monomères et des possibilités de synthèse, on peut s'attendre dans les années à venir, à un essor industriel important des polyoléfines. Dans cette optique, les recherches portent actuellement sur la synthèse de métallocènes supportés qui sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre au stade industriel.

Les principaux supports solides utilisés sont la silice et l'alumine sur lesquels les métallocènes peuvent être facilement fixés. Ces catalyseurs supportés tout en conservant en grande partie les avantages des systèmes homogènes, permettent de produire les polyoléfines sous forme de grains qui sont la réplique des particules de catalyseurs. Cependant, ces supports réactifs entraînent quelquefois une désactivation du complexe catalytique et l'absence de liens purement covalents conduit à une instabilité temporelle. La recherche de supports organiques inertes tels les polymères s'est alors très vite révélée indispensable. C'est dans cette optique que nous avons mené notre recherche vers la synthèse de catalyseur métallocène supporté sur un film polymère.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration d'un catalyseur métallocène supporté sur un film polymère. Dans le cadre de notre étude, la fixation du catalyseur est effectuée par l'intermédiaire de sites fonctionnels incorporés en surface par le traitement plasma froid. Jamais un tel procédé n'a, à notre connaissance, été utilisé pour la préparation de catalyseur supporté. Jusqu'à maintenant, les supports, qu'ils soient de nature inorganique ou organique, possédaient presque toujours intrinsèquement des sites de fixation permettant l'accroche du catalyseur<sup>91,112,116</sup>.

Plus que la simple élaboration d'un catalyseur métallocène supporté, nous avons choisi de suivre deux idées directrices qui nous ont paru très intéressantes.

La première fait intervenir activité et encombrement autour du centre métallique du catalyseur métallocène. Un certain nombre d'auteurs<sup>121,122</sup> ont montré que l'établissement d'un pontage entre les ligands aromatiques d'un catalyseur métallocène jouait un rôle important sur l'activité catalytique par modification de l'ouverture de coordination. Le pont opère un effet de "pinces" sur les ligands ouvrant l'espace de coordination et augmentant ainsi l'activité catalytique. Cet effet, d'autant plus prononcé que l'oléfine à polymériser est encombrée<sup>123</sup>, a ainsi permis d'augmenter de façon appréciable les activités lors de réactions de polymérisation du styrène<sup>78</sup> et du 1-vinylcyclohexène<sup>124</sup>.

Les catalyseurs supportés se caractérisant par une faible activité, nous choisissons ainsi, pour optimiser au maximum le rendement, d'établir un pontage entre les deux ligands aromatiques de notre catalyseur supporté, ceci permettra en outre de supprimer la libre rotation des ligands et, ainsi, d'autoriser un placement privilégié du monomère pour conduire à la formation d'un polymère stéréorégulier<sup>18,29</sup>.

La deuxième idée directrice est inhérente à la nature des liaisons présentes entre le support et le catalyseur métallocène. Nous avons vu dans le chapitre I (§ V-2-1) qu'une partie des liaisons établies se faisait entre les fonctions superficielles du support (le plus souvent OH) et le centre métallique catalytique (Zr, Ti, Hf, ...). Ce type de liaison présente un inconvénient sérieux puisqu'il est de nature partiellement physique. Dans certains cas, un décrochage du catalyseur est observé entraînant ainsi une diminution de la productivité catalytique et l'obtention de mélanges de polymères de masses molaires et/ou de tacticités différentes<sup>91</sup>.

Pour limiter ce phénomène, nous décidons d'établir un lien purement covalent entre le support et le catalyseur métallocène. Dans l'optique d'une synthèse d'un catalyseur ponté, il apparaît alors judicieux d'effectuer la fixation de notre complexe métallocène via les ligands aromatiques.

La figure II-1 présente le type de fixation retenu, les ligands sont pontés et liés de façon covalente aux sites de fixation (F) préalablement incorporés en surface du support par le traitement plasma.

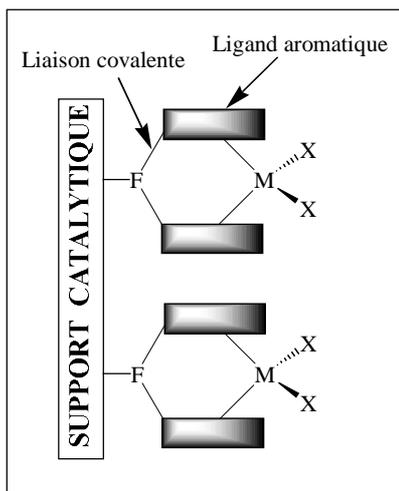


Figure II-1 : Représentation schématique de notre catalyseur métallocène supporté.

Suivant la nature des ligands retenus, il est important de choisir les fonctions superficielles (F) les plus appropriées à l'établissement d'un lien purement chimique. D'autre part, dans le but d'étudier l'influence des interactions stériques et/ou électroniques sur l'orientation des ligands entre eux (mésio ou racémique), il paraît intéressant de pouvoir contrôler l'espacement entre sites catalytiques et donc entre fonctions superficielles (F).

La technique des plasmas froids répond à cette attente. Il suffit en effet de modifier un ou plusieurs paramètres du plasma (puissance de la décharge, temps de traitement, nature et débit du (ou des) gaz, ...) pour contrôler la nature et la densité d'espèces fixées sur une surface. Il sera ainsi possible de choisir la nature de la fonction superficielle (F) permettant la fixation covalente du catalyseur mais également d'étudier l'évolution de l'activité catalytique et de la stéréochimie des polymères synthétisés en fonction de l'encombrement entre sites catalytiques vicinaux.

De plus, de nombreux autres atouts font du procédé plasma froid, une technique tout à fait prometteuse pour cette étude<sup>125</sup> :

1. Son action est limitée à l'extrême surface, typiquement 100-200 Å ; les propriétés du matériau à cœur sont peu altérées.
2. Il se déroule dans une atmosphère sèche (gaz) qui limite la contamination et supprime les étapes ultérieures tels les lavages, nécessaires dans le cas de procédés chimiques.
3. Les temps de traitement sont courts (quelques dizaines de secondes).
4. Les traitements se déroulent à température ambiante, ce qui limite les dommages d'ordre thermique dans la masse du matériau.

Le traitement par plasma froid offre également l'avantage d'être applicable à tout type de matériaux. Le choix du support peut alors être effectué non plus en fonction des groupements chimiques superficiels nécessaires à la fixation du catalyseur mais en fonction des propriétés physico-chimiques du support, ce qui constitue un progrès extrêmement important dans le domaine de la catalyse supportée.

La fonctionnalisation superficielle n'est pas le seul effet d'un traitement plasma, on observe également des processus de dégradation, réticulation, cristallisation et insaturation. L'annexe A présente les caractéristiques d'un plasma froid, son mode de génération ainsi que les différentes modifications engendrées sur un échantillon traité.

## **I. LE SYSTEME CATALYTIQUE**

Pour la suite de notre étude, un certain nombre de choix ont été nécessaires, en particulier celui du support catalytique, du catalyseur métallocène mais également celui du monomère pour l'étude de la polymérisation. Cette partie présente en détail les propriétés attendues des différents constituants du catalyseur métallocène supporté.

### **I-1. LE SUPPORT CATALYTIQUE**

L'intérêt présenté par les supports polymères vis-à-vis des supports inorganiques telle la silice (SiO<sub>2</sub>) ou l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est double. Tout d'abord grâce à l'utilisation des supports polymères, le système catalytique est rendu totalement homogène. On favorise ainsi les interactions entre monomère et support catalytique pour permettre une approche facilitée et,

par conséquent, une activité plus importante. Le second intérêt provient d'un problème lié à l'utilisation de supports inorganiques oxydés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , ...). Les surfaces de ces supports présentent, en effet, une faible acidité ayant comme conséquence d'entraîner une désactivation du site catalytique néfaste pour la productivité<sup>85</sup>. Le choix d'un support polymère est ici totalement justifié. En effet, il n'existe pas de caractère acide ou même basique d'une surface polymère de type par exemple polyoléfine.

Le choix même du support polymère est plus difficile. Cependant, un certain nombre de propriétés sont attendues. La principale est sa résistance chimique. Il va, en effet, s'opérer sur ce film un certain nombre de réactions chimiques nécessaires à l'élaboration du catalyseur supporté. Certaines feront intervenir le n-butyllithium ou encore le méthylaluminoxane, certains solvants tels le toluène, le THF ou le méthanol seront également utilisés. Notre choix doit donc s'orienter vers des films polymères alliant à la fois une importante résistance chimique mais également une non-solubilité dans les solvants précités.

Une seconde propriété attendue est la capacité du film à incorporer à sa surface des groupements fonctionnels issus du traitement plasma froid. A titre d'exemple, lors d'un traitement par plasma froid de dioxyde de carbone<sup>126</sup> ou d'oxygène<sup>127</sup>, le polyéthylène incorpore plus facilement des groupements acide carboxylique que le polypropylène pour de mêmes conditions de traitement.

Enfin, dans le souci d'une étude claire, nous avons choisi de travailler sur un polymère sans fonction latérale sur la chaîne (type polyméthylméthacrylate, polyacrylonitrile, ...), ceci afin de prouver que ce sont uniquement les sites réactifs issus du traitement plasma froid qui sont à l'origine de la fixation du catalyseur et non les groupes fonctionnels intrinsèques du polymère.

Ces différentes conditions nous ont amenés à nous tourner vers une polyoléfine de grande distribution : le polyéthylène haute densité (PEhd). Les tests chimiques effectués sur ce film (n-BuLi à reflux et solubilité dans différents solvants) se sont avérés très satisfaisants, tout comme son faible coût.

## **I-2. LE CATALYSEUR METALLOCENE**

Ce choix s'est avéré beaucoup plus délicat de par la diversité des catalyseurs métallocène existants<sup>128</sup>. Nous avons voulu cependant choisir des systèmes simples dont les caractéristiques en milieu homogène sont déjà connues. Parmi les systèmes les plus étudiés,

on retrouve des catalyseurs possédant des ligands aromatiques de type cyclopentadiényle ou indényle. Dans le but d'étudier les interactions entre ligands aromatiques, un catalyseur d'encombrement stérique important est retenu : il s'agit du dichlorure de bis(indényle) zirconocène ( $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ) et son homologue titanocène ( $\text{Ind}_2\text{TiCl}_2$ ) (figure II-2).

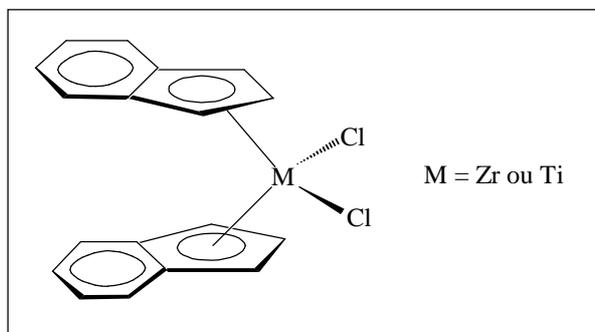


Figure II-2 : Structure du dichlorure de bis(indényle) métallocène ( $\text{Ind}_2\text{MCl}_2$ ).

Le choix du ligand indényle est approprié en ce qui concerne l'activité catalytique puisqu'une étude effectuée par Möhring et coll.<sup>129</sup> montre que l'ordre de réactivité pour les catalyseurs du type  $\text{R}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$  ( $\text{R} = \text{Cp}, \text{Ind}, \text{Flu}$ ) est le suivant :  $\text{Ind} > \text{Cp} > \text{Flu}$ . Le composé indényle est plus actif que son analogue cyclopentadiényle par un plus grand caractère donneur, alors que les effets stériques prédominent pour le ligand fluorényle.

### I-3. LE GAZ PLASMAGÈNE

De ce choix dépend la nature des fonctions (F) incorporées sur la surface du support catalytique. Le ligand précédemment retenu peut se présenter sous la forme  $\text{Ind}^-\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \dots$ ). Afin d'établir un lien purement covalent, nous avons choisi d'opérer la fixation par l'intermédiaire de groupements acide carboxylique. Les conditions de réactions seront optimisées (nature et concentration en réactif, température de réaction, ...) pour permettre la fixation sur une même fonction acide de deux ligands indényle en vue de synthétiser le catalyseur sous une forme pontée.

Les traitements plasma les plus efficaces à la création d'acides carboxyliques sont ceux faisant intervenir des gaz oxygénés : plasma  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et même  $\text{NO}$  ou  $\text{NO}_2$ . Les fonctions sont alors formées majoritairement durant la décharge électrique dans le gaz.

Une étude bibliographique nous a amenés à choisir le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) comme gaz plasmagène pour des raisons d'efficacité (tableau II-1).

<i>Type de plasma</i>	<i>Fonctions oxygénées ( / 100 carbones)</i>		
	<i>OH</i>	<i>C=O</i>	<i>C(O)OH</i>
<i>Plasma CO<sub>2</sub></i>	22	22	8,9
<i>Plasma CO</i>	0	0,23	3,3
<i>Plasma NO<sub>2</sub></i>	2,5	2,1	1,1
<i>Plasma NO</i>	0,6	1,3	0,5
<i>Plasma O<sub>2</sub></i>	3,2	2,0	1,2

**Tableau II-1 :** Proportion de fonctions oxygénées induites par différents types de plasmas sur un film de polyéthylène<sup>130</sup>.

#### I-4. LE MONOMERE

Le catalyseur supporté étant maintenant défini, le dernier choix se porte sur la nature du monomère. Deux raisons nous ont conduits à choisir le styrène. La première concerne sa facilité d'utilisation ne nécessitant pas, au contraire de l'éthylène ou du propylène, un autoclave ou tout autre appareillage sous pression. La seconde raison de notre choix provient du fait qu'il existe depuis une dizaine d'années, un intérêt grandissant pour le polystyrène de type syndiotactique synthétisé en 1986 par Ishihara et coll.<sup>19</sup> par catalyse homogène. En effet, ce polymère présente des propriétés tout à fait remarquables par rapport à ses homologues atactique et isotactique puisqu'il montre une grande résistance chimique et physique grâce à une haute cristallinité et à une transition vitreuse élevée ( $T_g = 270 \text{ °C}$ )<sup>75,131</sup>.

Depuis cette découverte, de nombreux auteurs tentent de rééditer cette synthèse en milieu catalytique hétérogène, mais aucun n'est parvenu, à notre connaissance, à l'obtention de polystyrène totalement syndiotactique.

## II. ETUDE DES MODIFICATIONS SUPERFICIELLES DU SUPPORT POLYETHYLENE TRAITÉ PAR PLASMA FROID CO<sub>2</sub>

Dans le but de réaliser une post-fixation, il est nécessaire de créer des sites carboxyliques ayant une efficacité maximale. Aussi, le traitement plasma ne doit pas être trop dégradant, la majorité des sites réactifs formés devant être exploitables lors de la post-réaction. De même, la quantité de sites carboxyliques doit être suffisamment importante afin d'obtenir un taux de

fixation acceptable. Un compromis entre une fonctionnalisation maximale et une dégradation minimale doit ainsi être obtenu.

## II-1. ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION SUPERFICIELLE

La fonctionnalisation correspond à la fixation de groupements fonctionnels pouvant contenir divers hétéroatomes. Consécutivement au traitement par un plasma de CO<sub>2</sub>, la surface du polyéthylène est susceptible de contenir des groupements fonctionnels de type alcool, aldéhyde, cétone et acide carboxylique. Nous cherchons à étudier ici les variations de la fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques en fonction des paramètres du traitement plasma. Cette étude a été réalisée à partir d'un dosage spectrochimique par l'acétate de thionine. Elle sera, par la suite, complétée par deux analyses physico-chimiques : l'analyse SIMS et le dosage en termes d'interactions "acide-base". Tous les films utilisés pour la suite de cette étude, sont préalablement lavés suivant une procédure décrite en annexe B.

### II-1-1. ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION PAR DOSAGE SPECTROCHIMIQUE

Les dosages acido-basiques n'ayant pas permis d'obtenir des résultats suffisamment précis en raison de la faible quantité de fonctions acide carboxylique présentes sur le film, nous nous sommes tournés vers une technique<sup>132</sup> d'une grande sensibilité (10<sup>-12</sup> mol) mettant en jeu un composé susceptible d'absorber dans le visible. On utilise à cet effet, l'acétate de thionine qui réagit avec les fonctions acide de la façon suivante (figure II-3) :

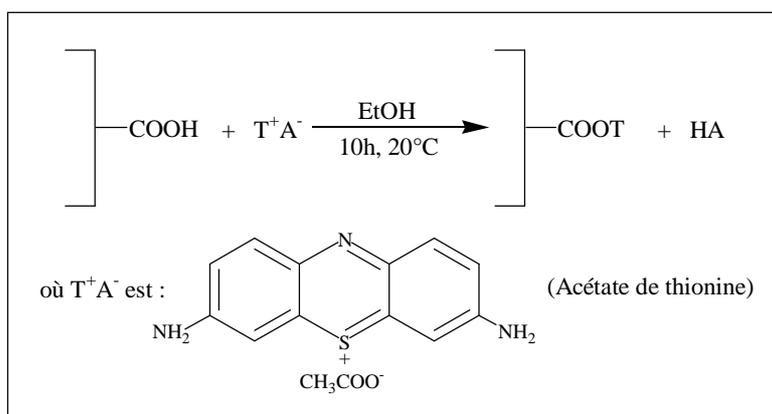


Figure II-3 : Schéma réactionnel du dosage des acides carboxyliques superficiels par l'acétate de thionine.

Cette étude est effectuée en fonction des trois paramètres essentiels d'un traitement plasma : la puissance de traitement (P en Watt), la distance échantillon-surfatron (d en cm) et le temps d'exposition de l'échantillon à la flamme (t en secondes). Notre but étant de déterminer les meilleures conditions pour la fixation d'un maximum de sites carboxyliques superficiels, une optimisation des conditions est systématiquement opérée. L'influence du débit de gaz (D en sccm ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  dans les conditions standards de température et de pression)) étant liée à celle de la puissance<sup>133</sup>, elle ne sera, par conséquent, pas étudiée.

### II-1-1-a. Influence de la puissance de traitement

La puissance joue un rôle important sur le processus de fonctionnalisation en ce sens qu'elle contrôle la nature, la densité mais également l'activité des espèces présentes dans le milieu plasmagène. Ce contrôle est lié aux équations de dissociation et recombinaison suivantes<sup>134</sup> :



L'étude de la fonctionnalisation en fonction de la puissance de traitement est présentée sur la figure II-4.

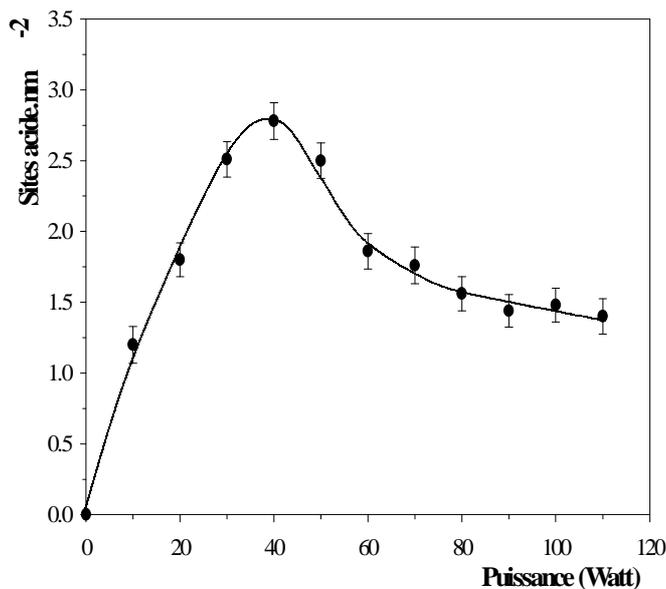


Figure II-4 : Evolution de la fonctionnalisation du polyéthylène traité par un plasma  $\text{CO}_2$  (d = 10 cm, t = 2 min.,  $D(\text{CO}_2) = 10$  sccm).

Le traitement du polyéthylène par un plasma CO<sub>2</sub> se traduit par la présence de deux domaines distincts :

- les faibles puissances (inférieures à 40 Watts) favorisent la création de sites acide carboxylique superficiels,
- les fortes puissances (supérieures à 40 Watts) font intervenir des espèces plasma défavorables à la formation de fonctions acide.

Pour la suite de cette étude, une puissance de 40 Watts est retenue. Dans ces conditions, la fonctionnalisation est maximale et atteint 2,8 groupements carboxyliques par nm<sup>2</sup>.

#### II-1-1-b. Influence de la distance échantillon-surfatron

Pour une puissance, un temps et un débit gazeux donnés, la fonctionnalisation diminue de façon linéaire avec la distance échantillon-surfatron (figure II-5). L'origine de ce phénomène est liée à la durée de vie des espèces actives et retrouve sensiblement dans tous les types de plasmas. Ce résultat suggère que les densités des espèces responsables de la fonctionnalisation diminuent de façon constante en fonction de la distance par rapport à la source d'excitation.

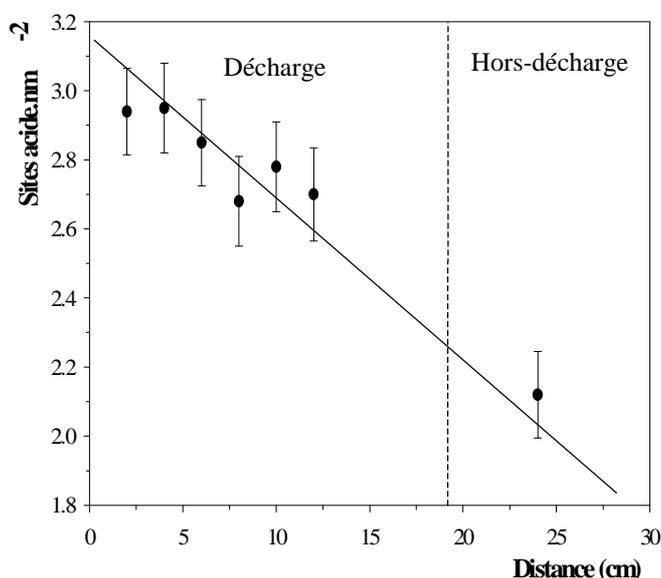


Figure II-5 : Evolution de la fonctionnalisation du polyéthylène traité par un plasma CO<sub>2</sub> (P = 40 W, t = 2 min., D(CO<sub>2</sub>) = 10 sccm).

Une faible distance échantillon-surfatron (d =5 cm) constitue une bonne condition pour l'optimisation de la proportion d'acides superficiels (2,92 groupements carboxyliques.nm<sup>-2</sup>).

Ce résultat confirme en particulier la remarque effectuée par Golub et coll.<sup>135</sup> indiquant, lors d'une étude réalisée sur un film de polyéthylène traité par un plasma O<sub>2</sub>, que la fixation d'oxygène est favorisée lorsque l'échantillon est placé dans la flamme, c'est-à-dire à faible distance de la source d'excitation.

### II-1-1-c. Influence du temps de traitement

De nombreux auteurs<sup>136,137</sup> décrivent la fonctionnalisation en surface comme étant un phénomène très rapide, typiquement d'une durée inférieure à la minute. Ainsi, Golub et coll.<sup>135</sup> ont montré qu'après seulement 30 secondes de traitement par plasma d'oxygène, un film de polyéthylène se trouvait "saturé" en oxygène (15 à 22 % atomique). Le tracé de l'évolution de la densité de sites carboxyliques en fonction du temps (figure II-6) traduit bien ce phénomène. Nos résultats montrent qu'un temps de 50 à 60 secondes suffit à saturer la surface en groupes fonctionnels de type acide.

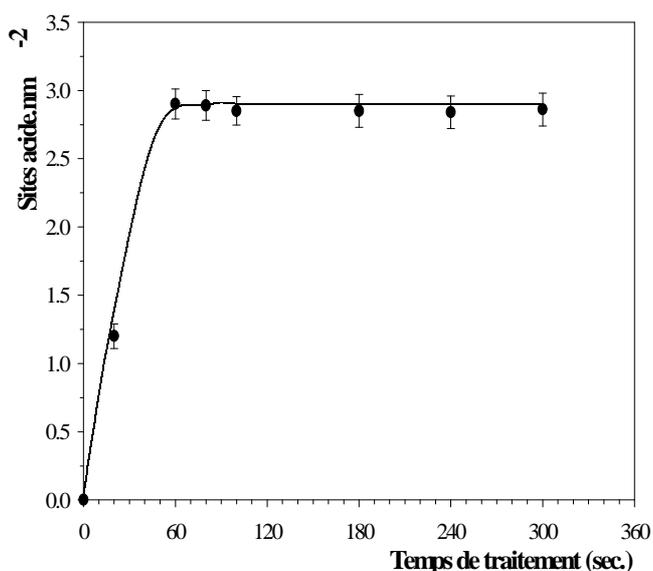


Figure II-6: Evolution de la fonctionnalisation du polyéthylène traité par un plasma CO<sub>2</sub> (P = 40 W, d = 5 cm, D(CO<sub>2</sub>) = 10 sccm).

En outre, ces mêmes auteurs montrent qu'au-delà de ce temps, la fonctionnalisation progresse en cœur du matériau. Le dosage par l'acétate de thionine ne permet pas l'observation de ce phénomène de par l'inaccessibilité de ces sites. Mais il faut ajouter que, dans notre application, ces fonctions n'entreront pas en compte lors de l'élaboration du catalyseur supporté pour de mêmes raisons.

Ainsi, les conditions de traitement favorisant la création de groupements carboxyliques sont :

- un temps de traitement court ( $t = 1$  min.),
- une puissance de 40 Watts,
- l'échantillon devant être placé dans la partie visible du plasma et proche de la source d'excitation ( $d = 5$  cm).

Pour ces conditions, la fonctionnalisation atteint 3,0 groupements carboxyliques par  $\text{nm}^2$ . Ces résultats s'avèrent satisfaisants en comparaison d'une étude similaire effectuée au Laboratoire<sup>138</sup> concernant la fonctionnalisation sous forme d'amines d'un film de polypropylène traité par un plasma d'azote (3,1 sites amine. $\text{nm}^{-2}$ ).

## II-1-2. ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION PAR ANALYSE SIMS

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique de détection des éléments constituant la surface sur une profondeur proche du nanomètre. Son utilisation comme technique de dosage de fonctions chimiques superficielles se limite à quelques études<sup>139</sup> et paraît très controversé à cause en particulier de l'existence de trop nombreuses réactions de fractionnement et recombinaison. Notre propos est ici de confirmer, ou non, la capacité de cette technique pour le dosage superficiel. Pour cela, une corrélation sera effectuée avec les résultats du dosage spectrochimique précédemment effectué.

Les analyses SIMS, que nous avons effectués au Laboratoire de Physique et Physico-Chimie des Matériaux (P.Bertrand, Louvain-La-Neuve, Belgique), ont été conduites en plusieurs points d'un même échantillon pour vérifier l'homogénéité du traitement. Si les surfaces sont homogènes pour les échantillons témoins et à faibles temps de traitement, les résultats sont en revanche un peu plus dispersés sur des surfaces traitées à des durées plus importantes.

### II-1-2-a. Etude de la surface vierge

Il existe deux modes d'analyse (positif et négatif) qui dépendent de la nature des ions collectés. Le spectre en mode positif du polyéthylène (figure II-7) se présente sous forme de

différents massifs correspondant à des fragments de type  $C_nH_m^{140,141}$  (annexe C). Aucune espèce oxygénée ou azotée n'est relevée. Seule une légère contamination par du polydiméthylsiloxane ( $Si^+ : m/z = 28$  et  $Si^+CH_3 : m/z = 43$ ) est observée.

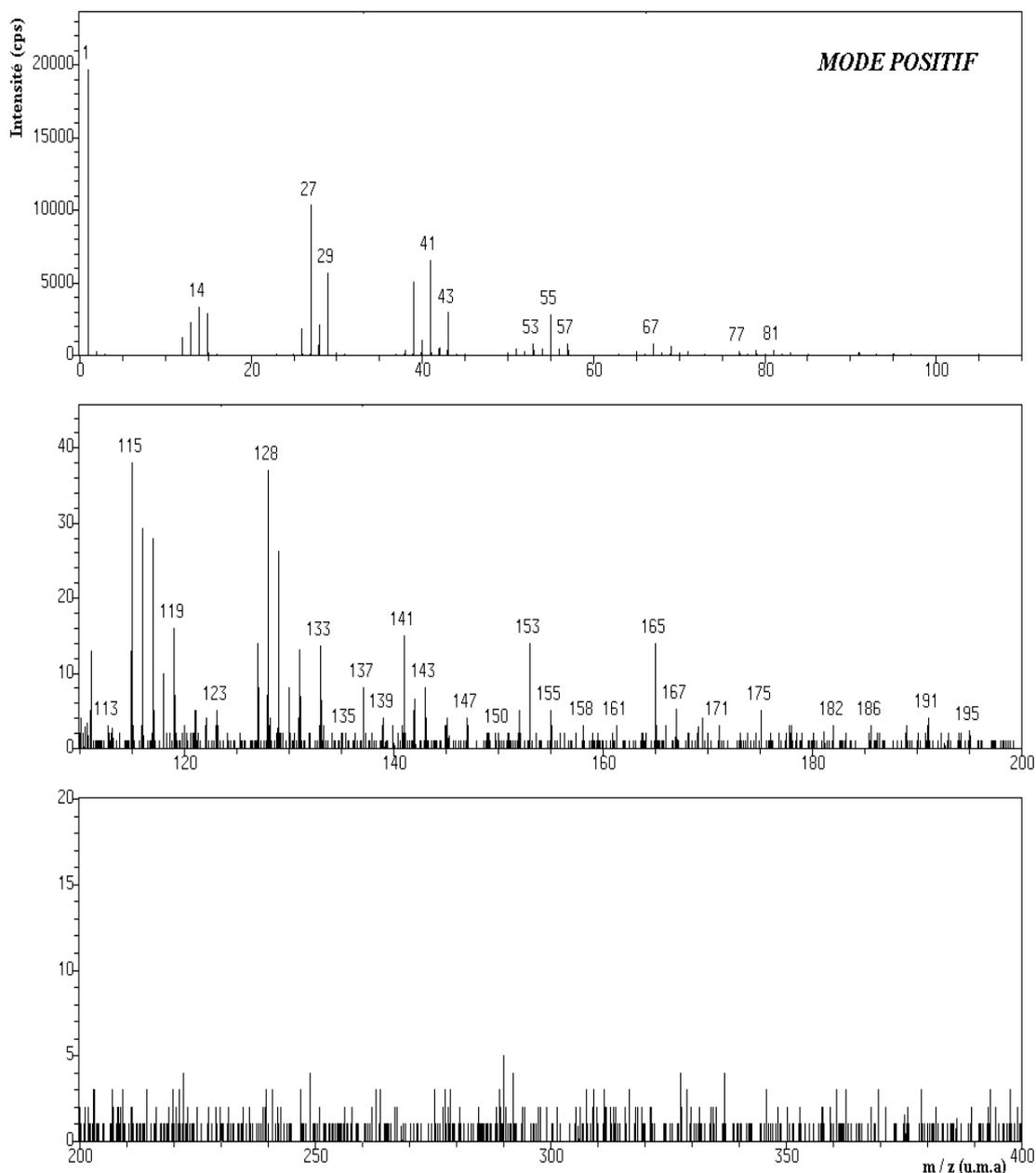


Figure II-7 : Spectre SIMS en mode positif du polyéthylène témoin.

L'analyse en mode négatif (figure II-8) se présente différemment car les ions négatifs du carbone sont en général peu stables mais la présence d'atomes électronégatifs permet néanmoins de les stabiliser. Sur le spectre du témoin, les espèces oxydées ne sont pas présentes, seule est observée la présence d'espèces hydrocarbonées ( $H^-$ ,  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $CH_2^-$ ,  $CH_3^-$ ,

$C_2H^-$ , ...) ainsi que la légère contamination au PDMS ( $(CH_3)_2PhSi^-$  :  $m/z = 135$ ,  $(CH_3)_3-Si-O-Si^-(CH_3)_2$  :  $m/z = 163$ , par exemple).

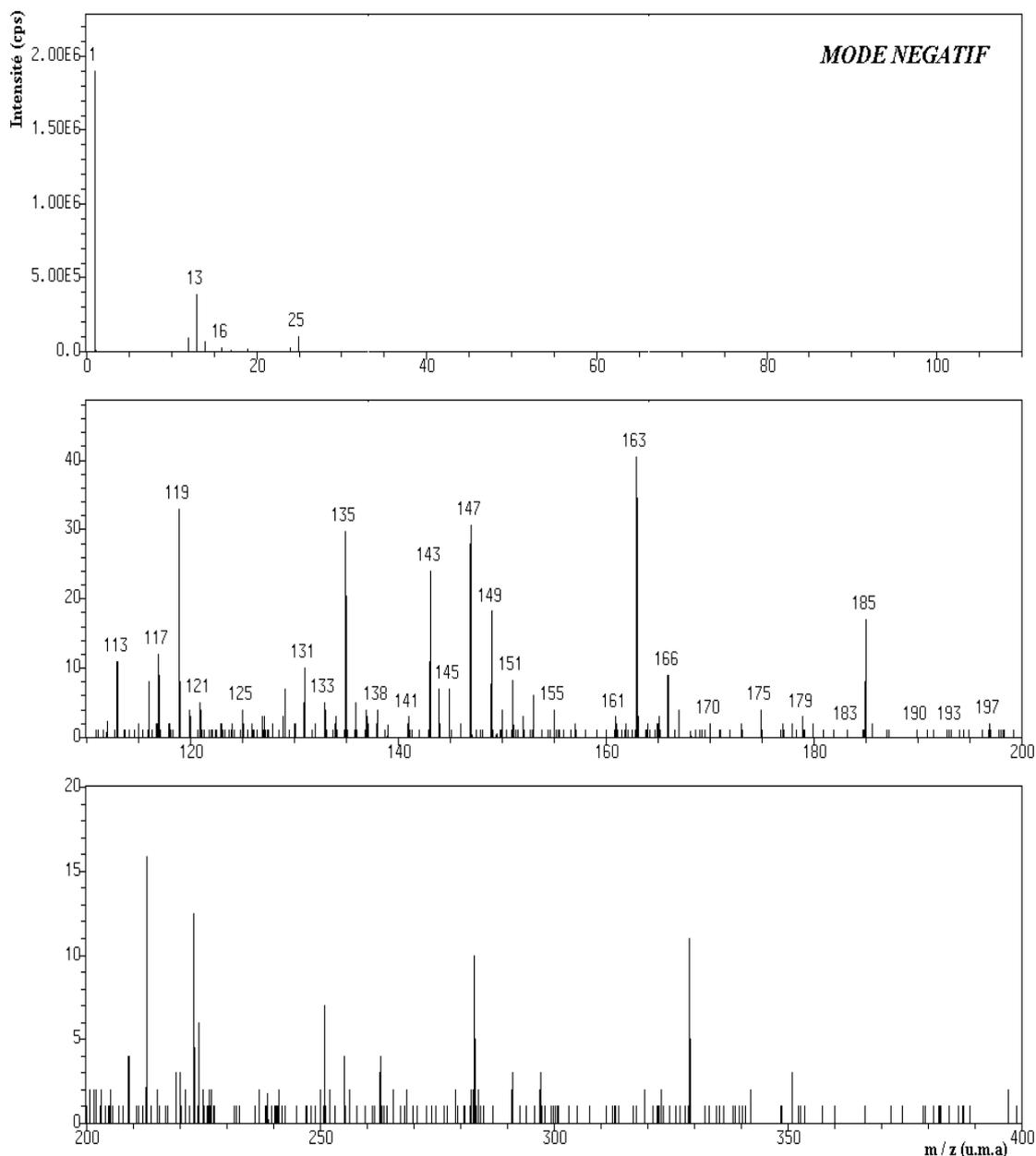


Figure II-8 : Spectre SIMS en mode négatif du polyéthylène témoin.

#### II-1-2-b. Surface traitée par plasma $CO_2$

L'analyse en mode positif du polyéthylène traité par un plasma de dioxyde de carbone (figure II-9) met en évidence la présence de nombreux pics oxygénés<sup>139</sup> caractérisant l'apparition de fonctions alcool ( $^+CH_2-OH$  :  $m/z = 31$ ,  $CH_3-^+CH-OH$  :  $m/z = 45$ ,  $CH_3-CH_2-^+CH-OH$  :  $m/z = 59$ ), carbonyle ( $CHO^+$  :  $m/z = 29$ ,  $CH_3-C\equiv O^+$  :  $m/z = 43$ ) et acide ( $CO_2H^+$  :  $m/z = 45$ ). L'analyse semble également indiquer une faible exsudation des charges (lithium :

$m/z = 7$ , potassium :  $m/z = 39$  et sodium :  $m/z = 23$ ). Un pic en position  $m/z = 102$  apparaît également, il est attribué à un additif amide (stéréamide ou oléamide)<sup>142</sup>.

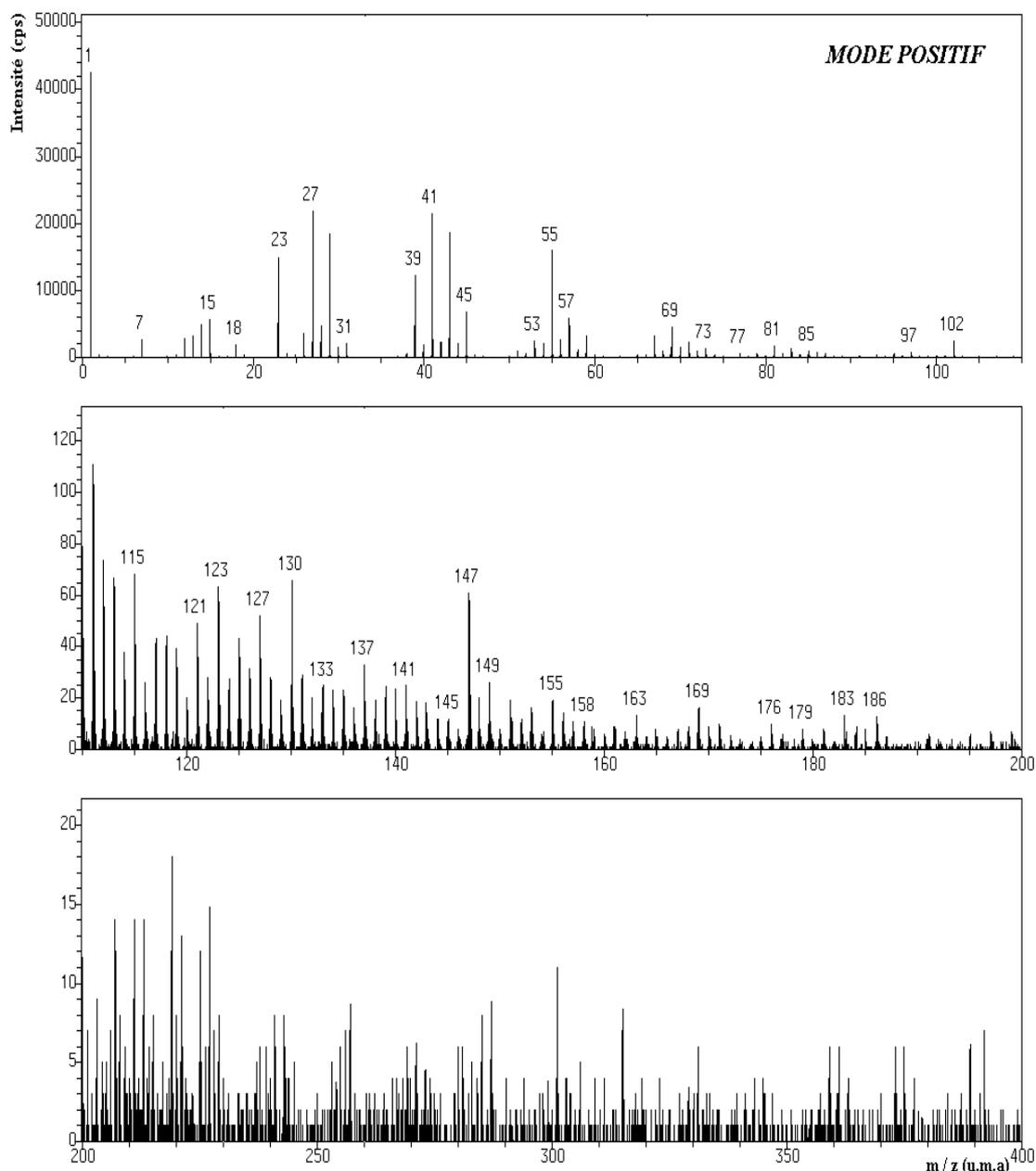


Figure II-9 : Spectre SIMS en mode positif du polyéthylène traité plasma  $\text{CO}_2$   
( $P = 40\text{W}$ ,  $t = 1 \text{ min.}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $D = 10 \text{ sccm}$ ).

L'analyse en mode négatif (figure II-10) confirme l'oxydation de la surface ( $\text{O}^-$  :  $m/z = 16$ ,  $\text{OH}^-$  :  $m/z = 17$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  :  $m/z = 31$ ,  $\text{CO}_2\text{H}^-$  :  $m/z = 45$ , ...), de très faibles traces d'azote sont par ailleurs présentes ( $\text{NH}^-$  :  $m/z = 15$ ,  $\text{CN}^-$  :  $m/z = 26$ ). La légère exsudation des charges est également confirmée par la présence de chlore ( $m/z = 35$ ,  $37$ ), fluor ( $m/z = 19$ ) et Irganox<sup>143</sup>

(stabilisant à base d'azote commercialisé par Ciba Specialty Chemicals Corporation,  $m/z = 203, 417, 473$ )).

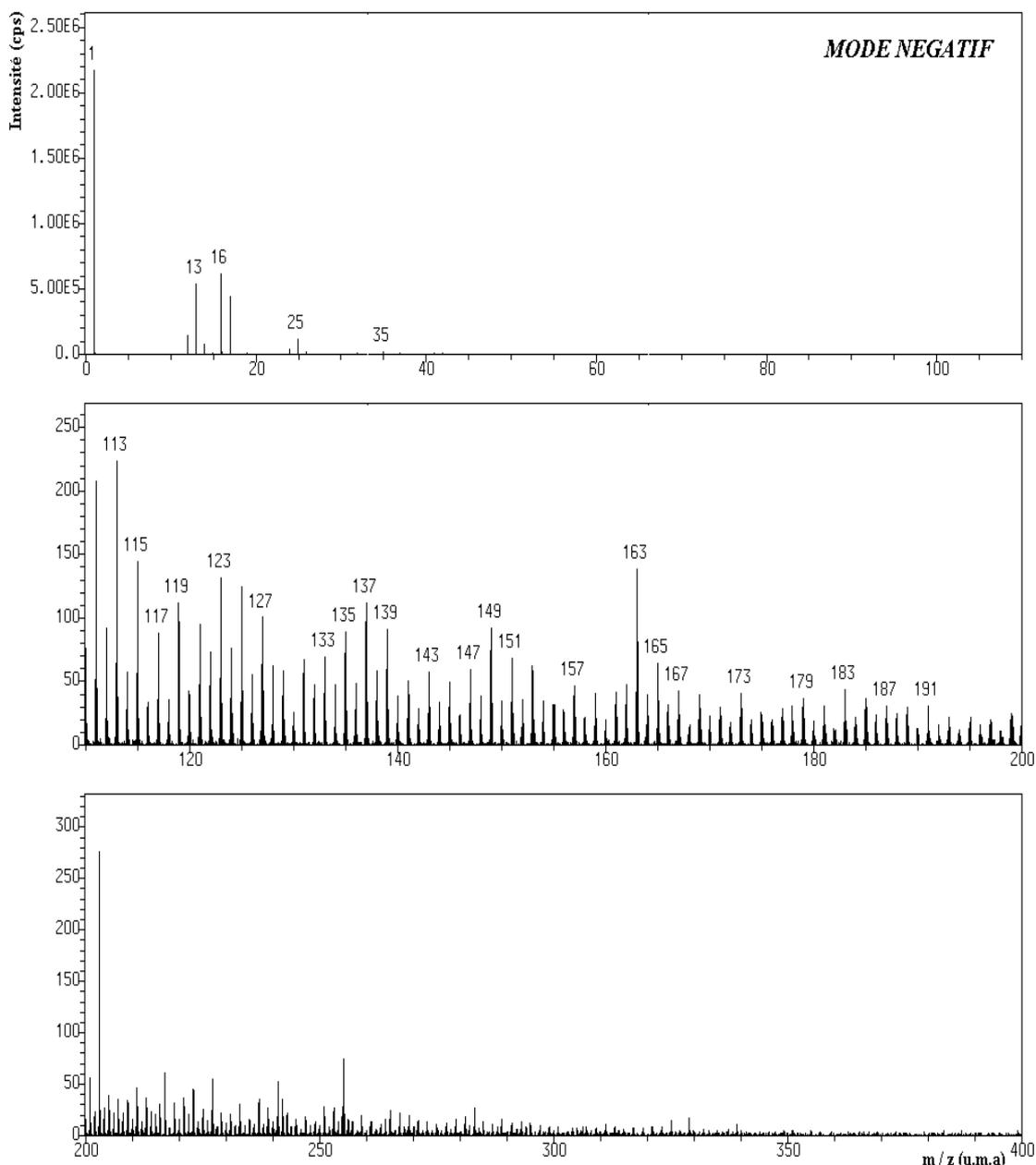


Figure II-10 : Spectre SIMS en mode négatif du polyéthylène traité plasma CO<sub>2</sub>  
(P = 40W, t = 1 min., d = 5 cm, D = 10 sccm).

Ce phénomène d'exsudation est un problème très souvent rencontré lors d'analyses de polymères<sup>142,144</sup>. Nous avons effectué, suite au traitement plasma, des analyses sur des échantillons lavés (éthanol puis acétone) pour tenter d'éliminer ces charges mais aucune modification de l'intensité des pics de ces additifs n'a été observée. Ceci semble indiquer que ces derniers sont localisés non pas en surface mais en sub-surface du matériau (quelques

dizaines d'Angströms de profondeur). Leur présence n'altère ainsi en rien notre étude car ils n'interagissent pas directement avec les fonctions superficielles incorporées.

#### II-1-2-c. Etude de la fonctionnalisation sous forme d'acides

A cause des réactions de fragmentation et recombinaison se déroulant lors de l'analyse, il est difficile dans chacun des cas de remonter à la nature exacte des fonctions chimiques présentes sur le film traité. Néanmoins, dans ses travaux, Scheuer<sup>139</sup> présente de façon claire la correspondance existant entre les groupes d'ions détectés en mode positif et les fonctions qu'ils caractérisent (alcool, éther, carbonyle, acide, ester, amine, amide).

En application de ce qui précède, l'étude de la fonctionnalisation de la surface est réalisée à partir de l'évolution de l'intensité du pic relatif à la présence d'acide carboxylique ( $m/z = 44,9976$  u.m.a)<sup>139</sup>. Les résultats ci-dessous (figure II-11) établissent son évolution, normalisée par l'intensité totale corrigée (cf. partie expérimentale), en fonction du temps de traitement plasma.

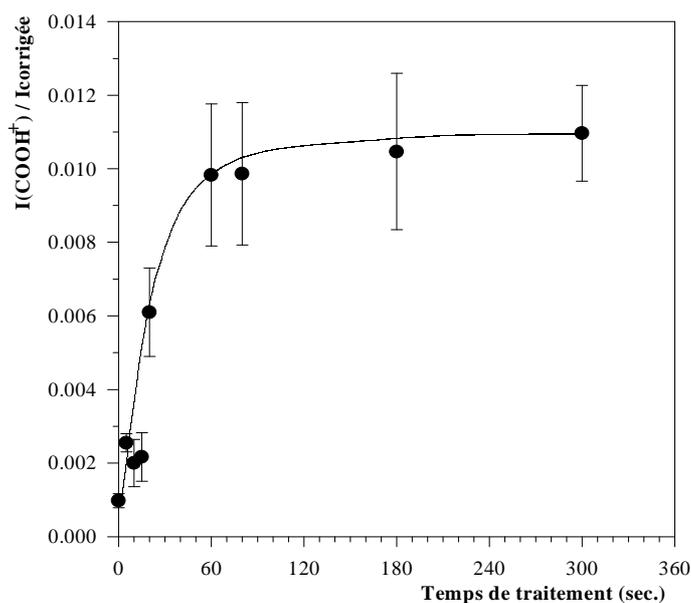


Figure II-11 : Evolution du rapport  $I(\text{COOH}^+)/I_{\text{corrigeé}}$  mesuré par analyse SIMS d'un polyéthylène traité par plasma  $\text{CO}_2$  en fonction du temps de traitement

( $P = 40$  W,  $d = 5$  cm,  $D(\text{CO}_2) = 10$  sccm).

L'allure de ce tracé confirme les résultats précédemment obtenus par dosage spectrochimique (figure II-6), à savoir que la fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques est un phénomène rapide intervenant dès les premières secondes du traitement

et qui atteint un maximum au bout d'une minute de traitement. Au-delà, une stabilisation est observée.

Ainsi, cette étude met en valeur la capacité offerte par l'analyse SIMS de pouvoir doser des espèces chimiques présentes en surface d'un matériau dans la mesure où il est possible de déterminer précisément la nature des ions issus du groupement fonctionnel étudié.

### II-1-3. DOSAGE DES ACIDES SUPERFICIELS EN TERMES D'INTERACTIONS "ACIDE-BASE" ("THEORIE DE FOWKES")

Fowkes, dans son dernier article scientifique<sup>145</sup>, présente une méthode quantitative simple pour l'évaluation de la concentration superficielle de fonctions acides ou basiques, basée sur la mesure de l'énergie de surface du matériau fonctionnalisé. Ici également, nous avons voulu, à partir des résultats du dosage spectrochimique, vérifier la validité et la précision de cette technique tout à fait surprenante.

#### Théorie de Fowkes

Les calculs sont basés sur l'interprétation des propriétés de surface en utilisant la théorie des interactions "acide-base"<sup>146,147</sup>. Il est ainsi démontré qu'il existe entre le travail d'adhésion solide-liquide ( $W_{SL} = \gamma_L \cos \theta$ ) et la concentration d'un soluté acide ou basique dans un solvant ( $c_2$ ), une forte dépendance pouvant s'exprimer sous la forme :

$$\tau_2 = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)}{\delta(\ln c_2)} = \frac{1}{2,303RT} \cdot \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)}{\delta(\log c_2)} \quad (1)$$

où  $\tau_2$  représente la concentration fonctionnelle interfaciale,  $R$  : la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$ ),  $T$  : la température ( $\text{°K}$ ),  $\gamma_L$  : la tension de surface du solvant ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ),  $\theta$  : l'angle de contact solide-liquide (degrés) et  $c_2$  : la concentration du soluté ( $\text{mol.l}^{-1}$ ).

Dans le cadre de ses travaux, Fowkes<sup>145</sup> utilise comme solvant le diiodométhane, le phénol joue le rôle du soluté acide tandis que le THF est utilisé comme composante basique. Bryjak et coll.<sup>148</sup> ont récemment adapté cette théorie pour l'utilisation de solutions aqueuses acide (HCl) ou basique (NaOH). L'équation (1) est alors modifiée sous la forme :

$$\tau_2 = -\frac{1}{2,303RT} \cdot \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)}{\delta(\text{pH})} \quad \text{pour } \text{pH} < 7 \text{ (dosage de fonctions basiques)} \quad (2)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{2,303RT} \cdot \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)}{\delta(\text{pOH})} \text{ pour } \text{pOH} < 7 \text{ (dosage de fonctions acides)} \quad (3)$$

Le tracé de  $\gamma_L \cos \theta = f(\text{pH})$  (ou  $f(\text{pOH})$ ) peut être décrit sous forme d'un polynôme du 3<sup>ème</sup> degré sur un domaine de pH (ou pOH) < 7. Il est alors possible d'accéder à la concentration superficielle de "sites fonctionnels apparents". Le détail du calcul est donnée en annexe D. Le tracé  $\gamma_L \cos \theta$  en fonction du pOH est présentée figure II-12.

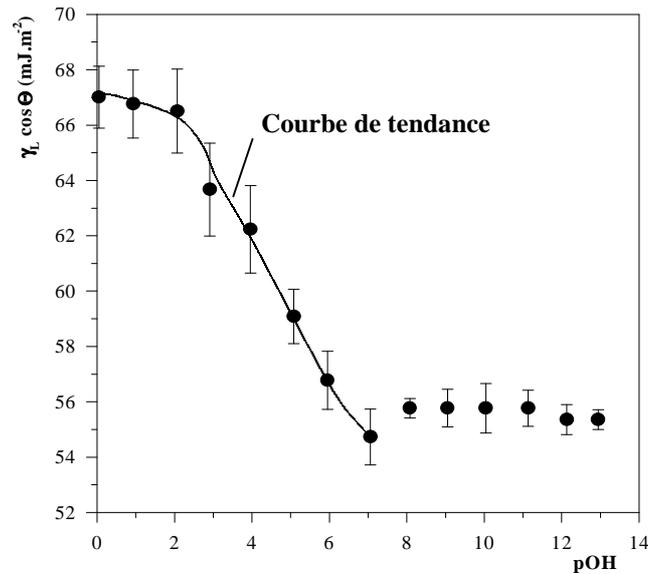


Figure II-12 : Influence du pOH sur le travail d'adhésion ( $\gamma_L \cos \theta$ ) pour le polyéthylène traité par plasma  $\text{CO}_2$  (P = 40 W, t = 1 min, d = 5 cm,  $D(\text{CO}_2)$  = 10 sccm).

L'équation de la courbe du 3<sup>ème</sup> degré (pOH < 7) ainsi que les différentes dérivées et constantes calculées sont données dans le tableau II-2.

	Expression
$\gamma_L \cos \theta$	$0,0416 \text{ pOH}^3 - 0,6389 \text{ pOH}^2 + 0,6252 \text{ pOH} + 66,336$ ( $R^2 = 0,987$ )
$(\gamma_L \cos \theta)'$	$0,1248 \text{ pOH}^2 - 1,2778 \text{ pOH} + 0,6252$
$\tau_2$	$-2,1872 \cdot 10^{-5} \text{ pOH}^2 + 2,2394 \cdot 10^{-4} \text{ pOH} - 1,0957 \cdot 10^{-4}$
$(\gamma_L \cos \theta)''$	$0,2496 \text{ pOH} - 1,2778$
$p(\text{OH})_i$	5,11
$\tau_2(p(\text{OH})_i)$	$0,463 \mu\text{mol.m}^{-2}$

Tableau II-2 : Expression du travail d'adhésion ( $\gamma_L \cos \theta$ ), des différentes dérivées ( $(\gamma_L \cos \theta)'$  et  $(\gamma_L \cos \theta)''$ ) et des constantes calculées à partir de la "théorie de Fowkes-Bryjak"

Les valeurs obtenues sont en assez bon accord avec celles déterminées par Bryjak lors de l'étude de la fonctionnalisation sous forme acide d'un film polysulfone traité plasma de dioxyde de carbone ( $\tau_2 = 0,149 \mu\text{mol.m}^{-2}$ )<sup>148</sup>. Cependant, dans notre cas, la concentration superficielle de sites acide apparents ( $\tau_2 = 0,463 \mu\text{mol.m}^{-2} = 0,28 \text{ sites acide.nm}^{-2}$ ) ne correspond pas à la valeur déterminée par le dosage spectrochimique effectué précédemment ( $[\text{COOH}] = 3,0 \text{ sites.nm}^{-2}$ ). Un rapport d'environ 10 est observé, Fowkes<sup>145</sup> lors du dosage de fonctions ester sur un film de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) observe également une différence. La principale raison à cet écart de dosage semble provenir du fait que la majorité des fonctions acide présentes en surface se trouve sous une forme "auto-associée". Par conséquent, ces dernières ne semblent que très faiblement interagir avec l'espèce basique (NaOH) présente dans le solvant et le dosage réalisé s'avère ainsi incomplet.

Finalement, une fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques est obtenue à l'issue du traitement par plasma  $\text{CO}_2$ . Elle est maximale pour des conditions de traitement qui peuvent être qualifiées de douces. C'est un point extrêmement important car cela permettra de limiter les autres modifications superficielles engendrées par le traitement que sont la dégradation, la cristallisation et la réticulation, qui vont maintenant être étudiées.

## **II-2. ETUDE DE LA DEGRADATION SUPERFICIELLE**

La dégradation de la surface se traduit par des scissions de chaînes et par la formation de produits de faible masse. Elle peut aussi s'accompagner d'une perte de matière lorsque certains fragments formés sont volatils ou entraînés par le flux gazeux. Nous avons étudié ces deux aspects au moyen de mesures gravimétriques et d'analyses par microscopie à force atomique.

### **II-2-1. ESTIMATION DE LA PERTE DE MASSE PAR MESURES GRAVIMETRIQUES**

La perte de matière engendrée par le processus de dégradation peut être estimée en pesant l'échantillon avant et après traitement. Cette méthode simple à mettre en œuvre, nous a permis de suivre la cinétique de dégradation du polyéthylène en fonction des différents paramètres du traitement plasma (figure II-13). L'effet du plasma se limitant à l'extrême surface du matériau et la perte de masse étant indépendante de l'épaisseur du film, les unités choisies pour cette étude sont le  $\mu\text{g}$  par  $\text{cm}^2$ .

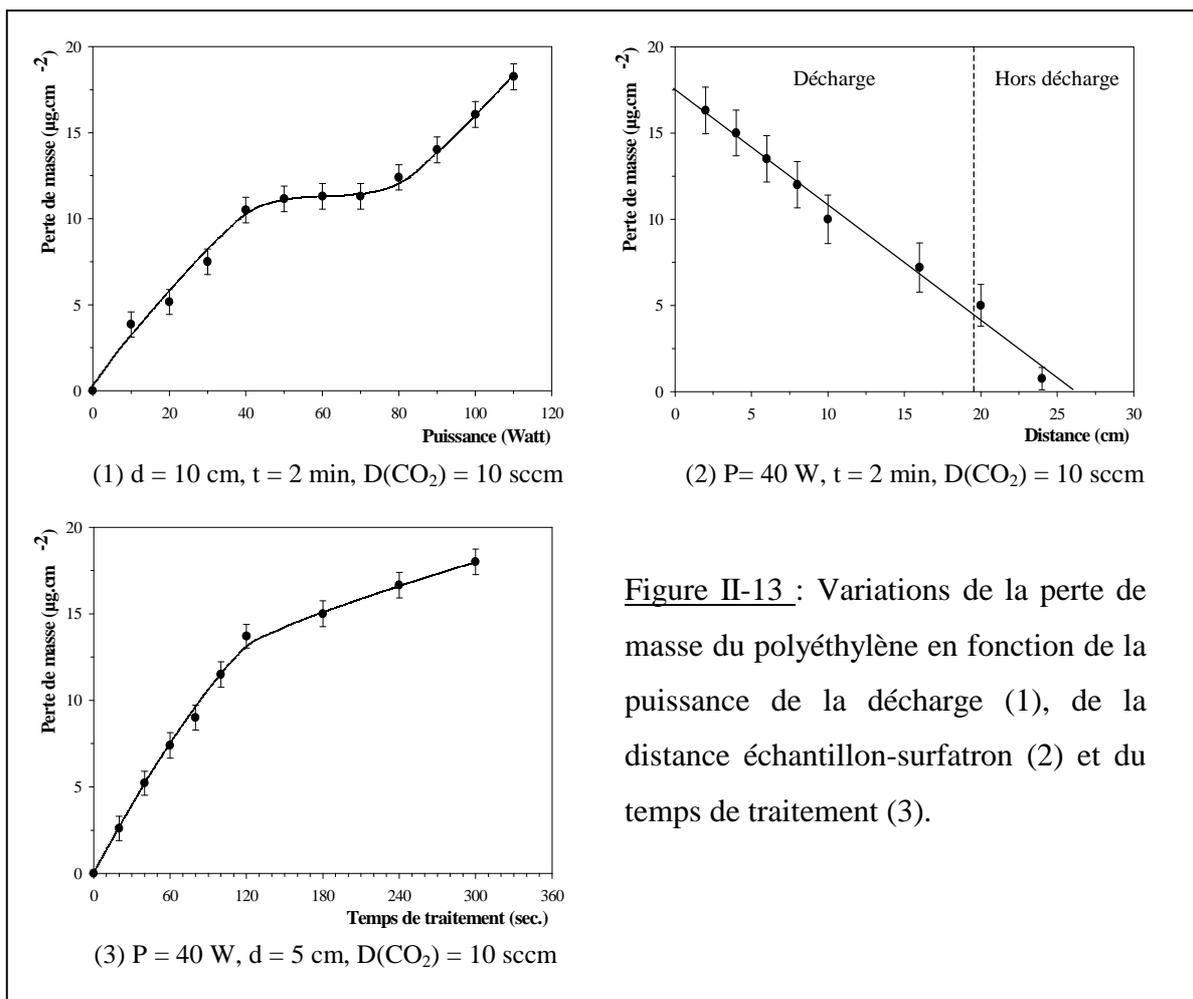


Figure II-13 : Variations de la perte de masse du polyéthylène en fonction de la puissance de la décharge (1), de la distance échantillon-surfatron (2) et du temps de traitement (3).

Pour les conditions étudiées, il apparaît que le processus de dégradation est limité pour :

- de faibles puissances (typiquement inférieures à 40 Watts) ; un accroissement de la puissance conduit à l'augmentation de la proportion d'espèces à fort pouvoir dégradant,
- un échantillon placé hors décharge ; les espèces responsables de la dégradation voient leur densité diminuer de façon constante par rapport à la source d'excitation (phénomène identique à la fonctionnalisation),
- des temps de traitement de l'ordre de une ou deux minutes ; le ralentissement de la dégradation observé par la suite semble, selon Kogoma et Turban<sup>149</sup>, être lié à l'influence des processus de cristallisation et réticulation superficielle.

Les conditions de traitement déterminées précédemment lors de l'étude de la fonctionnalisation ( $P = 40 \text{ W}$ ,  $t = 1 \text{ min}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $D(\text{CO}_2) = 10 \text{ sccm}$ ) constituent ainsi un bon compromis entre fonctionnalisation optimale (3 groupements carboxyliques par  $\text{nm}^2$ ) et dégradation minimale ( $8 \mu\text{g.cm}^{-2}$ ).

II-2-2. CARACTERISATION DE LA TOPOGRAPHIE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

La microscopie à force atomique (D.Ausserré, PSPI) fait partie de la famille des microscopes à balayage en champ proche. Elle permet d'observer la surface d'un échantillon à une très petite échelle et d'en reconstituer la topographie point par point<sup>150,151</sup>.

Alors que la surface du polyéthylène témoin est lisse et homogène (figures II-15 et II-16), il apparaît suite au traitement plasma une rugosité de surface se caractérisant à l'échelle micrométrique par la présence de pics ou nodules dont la taille et le nombre augmentent avec le temps de traitement. Cette augmentation de la rugosité est confirmée par l'étude de l'évolution temporelle de la rugosité moyenne de la surface  $R_A$  (figure II-14) définie comme suit :

$$R_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (Z_i - \bar{Z})^2}{N}}$$

où  $\bar{Z}$  correspond à la hauteur moyenne,  $Z_i$  à la hauteur mesurée en un point  $i$  et  $N$  au nombre de points  $i$  qui composent l'aire étudiée.

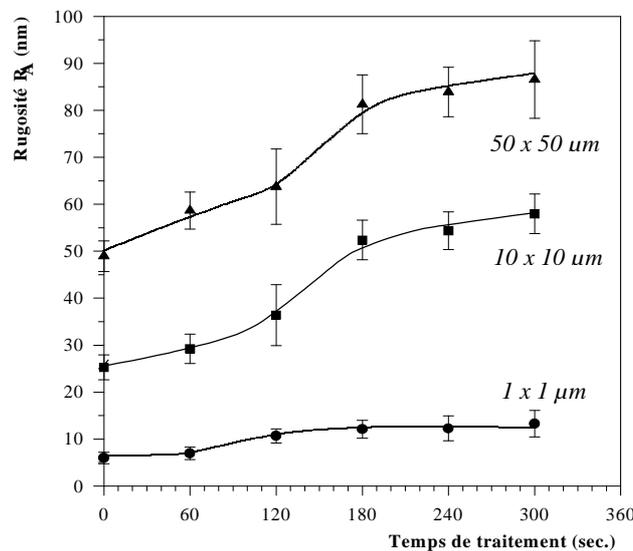
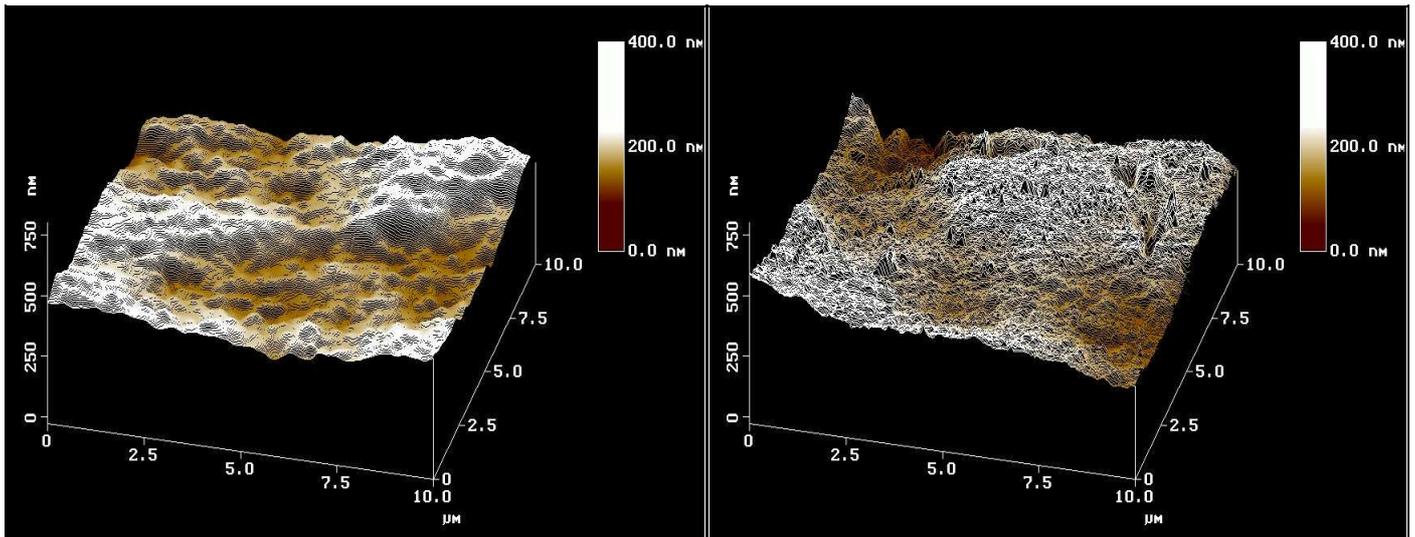
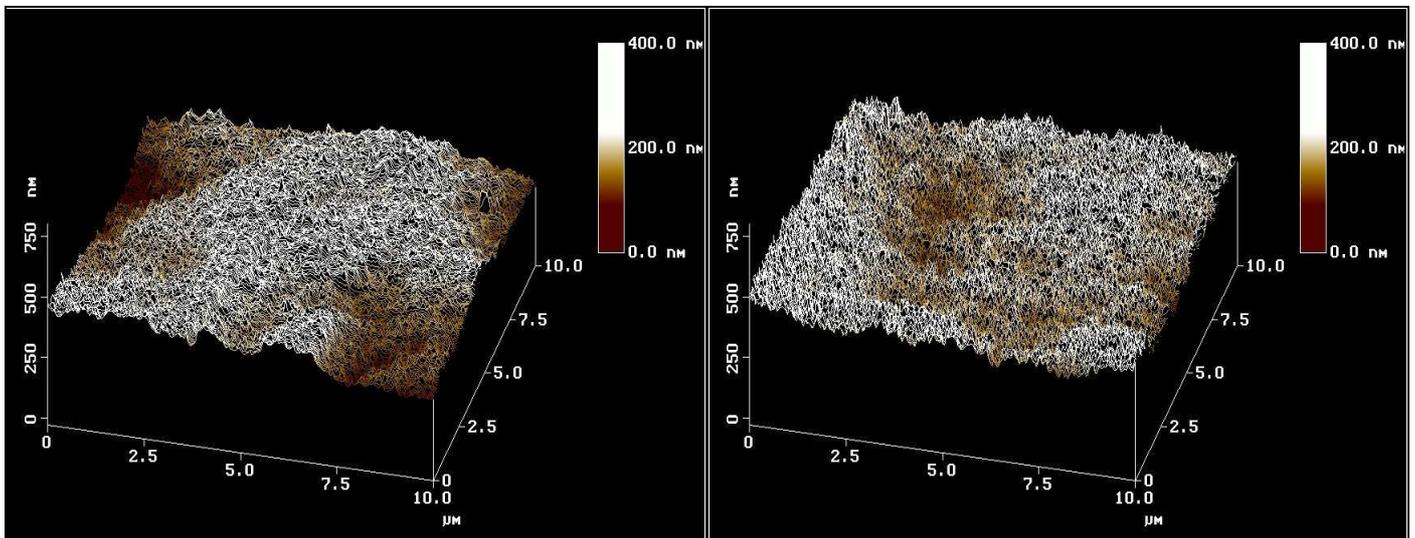


Figure II-14 : Evolution de la rugosité  $R_A$  en fonction du temps de traitement pour différentes échelles d'analyse (1 x 1 µm, 10 x 10 µm et 50 x 50 µm).



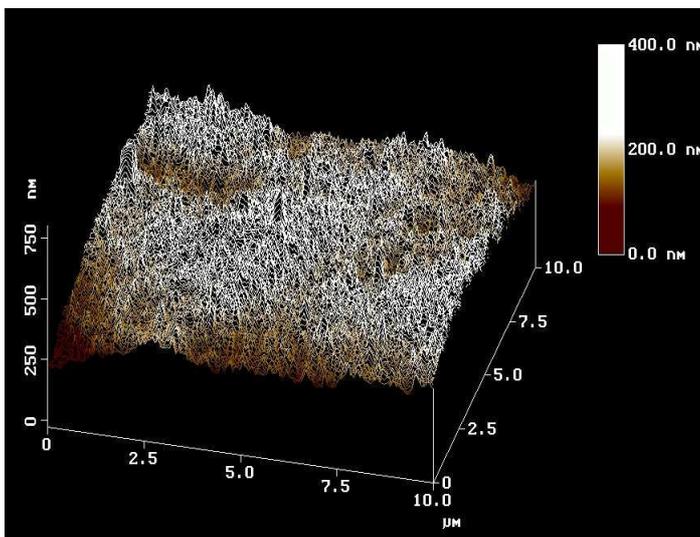
*PEhd témoin*

*PEhd traité 1 min.*



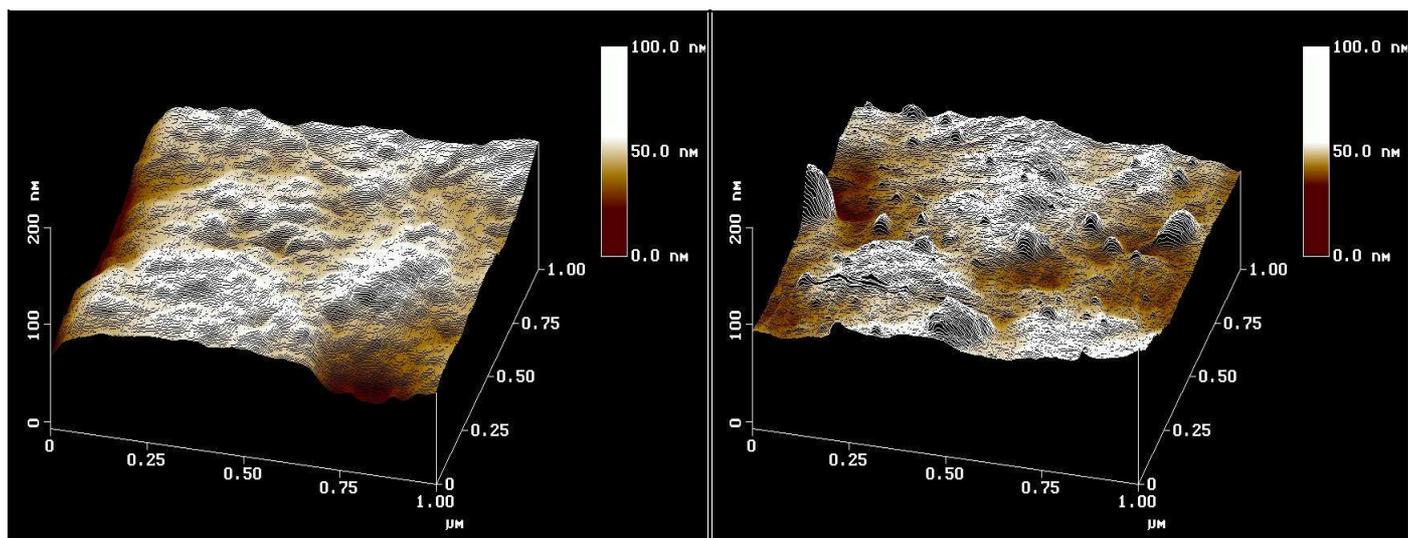
*PEhd traité 2 min.*

*PEhd traité 4 min.*



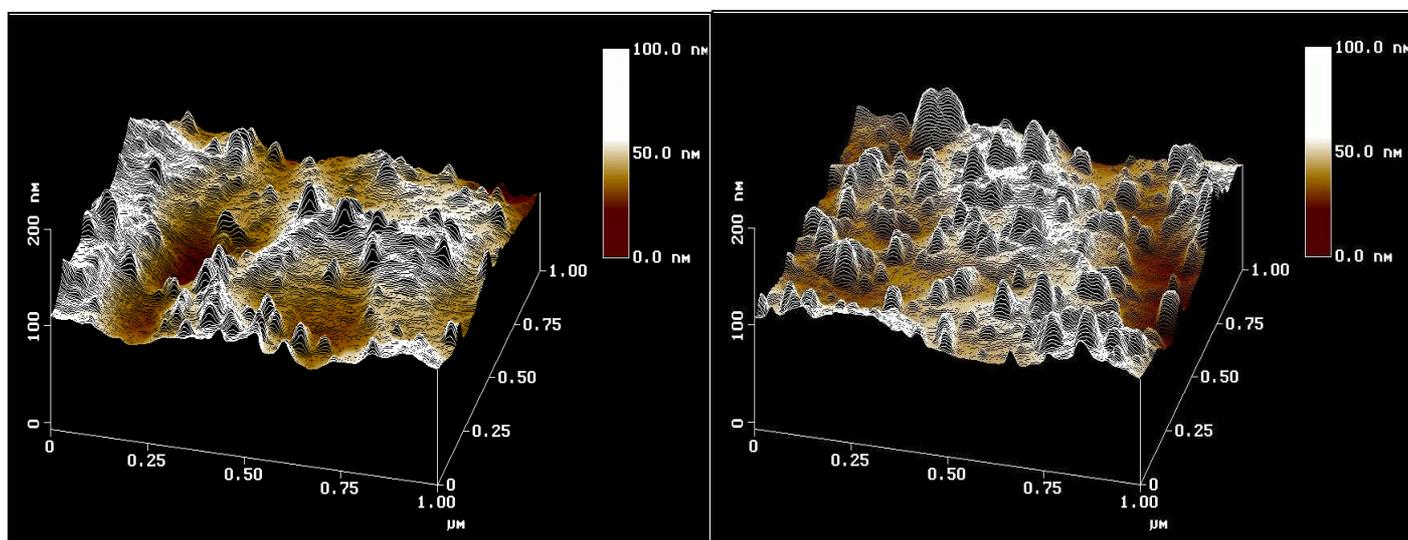
*PEhd traité 6 min.*

Figure II-15 : Images A.F.M. (échelle 10 x 10  $\mu\text{m}$ ) de la surface du polyéthylène soumis à un plasma  $\text{CO}_2$  pendant différents temps de traitement ( $P = 40 \text{ W}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $D(\text{CO}_2) = 10 \text{ sccm}$ ).



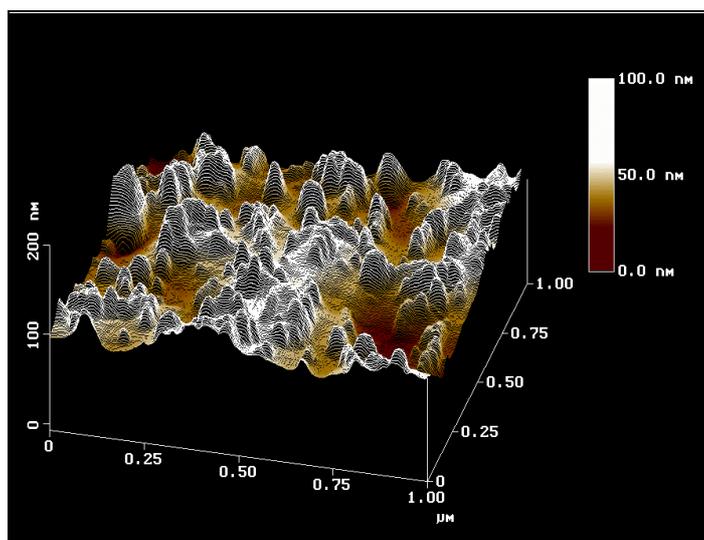
*PEhd témoin*

*PEhd traité 1 min.*



*PEhd traité 2 min.*

*PEhd traité 4 min.*



*PEhd traité 6 min.*

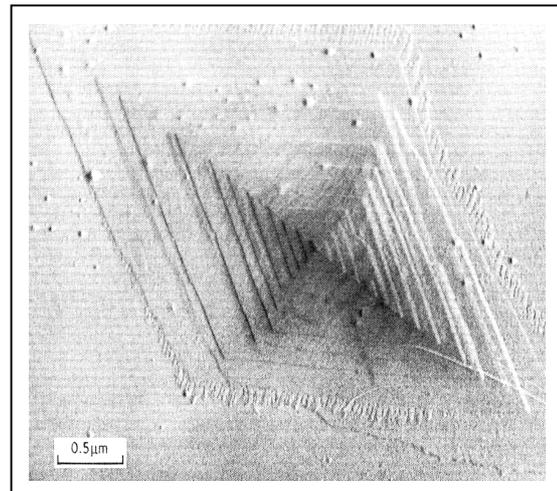
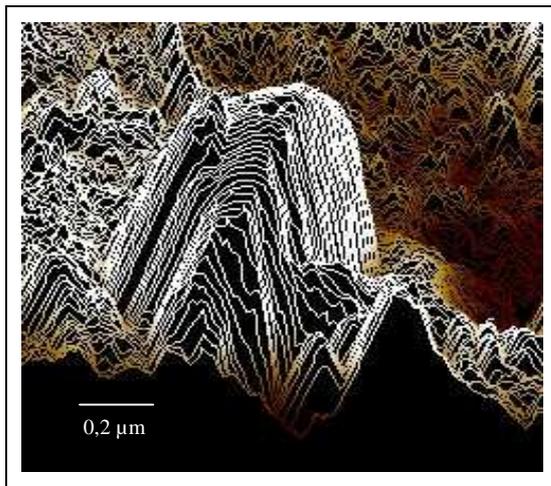
Figure II-16 : Images A.F.M. (échelle 1 x 1  $\mu\text{m}$ ) de la surface du polyéthylène soumis à un plasma  $\text{CO}_2$  pendant différents temps de traitement ( $P = 40 \text{ W}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $D(\text{CO}_2) = 10 \text{ sccm}$ ).

Nous avons cherché à définir l'origine et la nature de ces petits nodules superficiels présents à l'échelle micrométrique (figure II-15) ; deux suppositions ont alors retenu notre attention.

La première<sup>152</sup> est de considérer que ces irrégularités de surface proviennent de fragments de chaînes polymères arrachées au matériau qui, par force électrostatique, s'agglomèrent en des points donnés de la surface formant ainsi ces pics superficiels.

La seconde hypothèse concerne le phénomène de dégradation lui-même, considéré comme étant plus actif dans les zones amorphes que dans les zones cristallines<sup>153</sup>. Ces grains représenteraient, par conséquent, les parties peu ou pas dégradées de la surface, en d'autres termes les cristallites du polymère.

Au vu de la taille et de la structure de ces pics, cette dernière hypothèse nous a semblé la plus probable. En effet, la taille des cristallites du polyéthylène varie généralement entre 0,1 et quelques  $\mu\text{m}$ <sup>154</sup>, ce qui correspond sensiblement à la taille des grains observés. Par ailleurs, une forte analogie structurale est observée entre nos pics et les cristallites du polyéthylène<sup>155</sup> comme le montrent les figures II-17 et II-18.



Figures II-17 et II-18 : Grossissement d'un pic superficiel (image A.F.M.) et structure d'une cristallite du polyéthylène (image M.E.B.)<sup>156</sup>.

L'action dégradante du plasma s'avère donc hétérogène, elle semble toucher principalement les zones amorphes du matériau laissant alors apparaître une surface présentant, pour de longs temps de traitement, des structures cristallines de répartition désordonnée. Cependant, il faut noter que, pour les conditions de traitement plasma retenues ( $t = 1 \text{ min.}$ ), ces modifications topographiques restent très limitées.

### **III. MODIFICATIONS STRUCTURALES DU POLYETHYLENE TRAITÉ PAR PLASMA CO<sub>2</sub>**

Les travaux précédemment menés au Laboratoire<sup>138,157</sup> ont montré l'existence de processus de cristallisation et réticulation engendrés par le traitement plasma sur des films polymères. Il nous apparaît intéressant d'évaluer l'importance de ces modifications afin d'estimer leurs incidences sur les mécanismes intervenant lors de la réaction de post-fixation. En particulier, les processus de cristallisation et de réticulation de la surface limitent les phénomènes d'absorption de molécules, ce qui constitue un point capital dans la mesure où nous voulons uniquement une fixation covalente superficielle.

#### **III-1. ETUDE DE LA MODIFICATION CRISTALLINE DU POLYETHYLENE**

Après avoir caractérisé l'état de la surface du polyéthylène modifié par un plasma de CO<sub>2</sub>, nous abordons maintenant l'étude de sa cristallisation. Trois analyses physico-chimiques sont appliquées : la diffraction des rayons X, les mesures DSC et la spectroscopie Infrarouge.

##### **III-1-1. CARACTERISATION DE LA CRISTALLINITE PAR ANALYSE DE DIFFRACTION DES RAYONS X**

Le très fort pouvoir pénétrant des rayons X ne nous a pas permis de caractériser l'extrême surface de notre matériau. Les résultats présentés ci-après rendent ainsi compte des modifications engendrées par le traitement plasma CO<sub>2</sub> sur l'ensemble du polymère.

Le diffractogramme du témoin possède trois réflexions principales<sup>158</sup> (110), (200) et (020) respectivement situées au voisinage de  $2\theta = 21^\circ$ ,  $23^\circ$  et  $36^\circ$ , attribuables à la forme orthorhombique du polyéthylène. Une réflexion beaucoup plus diffuse, centrée à environ  $2\theta = 19^\circ$ , caractérise la phase amorphe. La structure orthorhombique du polyéthylène est présentée en annexe E.

Les résultats montrent qu'aucun changement de phase ne se produit durant l'exposition au plasma de dioxyde de carbone. Cependant, la contribution amorphe tend à diminuer, entraînant un accroissement du taux de cristallinité.

La dégradation progressive de la fraction amorphe superficielle, caractérisée précédemment lors de l'étude topographique du matériau, est sans doute à l'origine de cette observation. Mais il peut également s'agir du résultat d'une réorganisation progressive des chaînes de la phase amorphe qui tendent à atteindre un degré d'ordre maximum par le biais d'interactions intermoléculaires. Une corrélation entre les résultats issus de différentes études permettra d'estimer l'importance de chacun de ces processus sur l'augmentation de la fraction cristalline.

### III-1-1-a. Simulation des diffractogrammes des échantillons analysés

Le programme informatique "Rietquan" (L.Lutterotti, Trento, Italie) permet, à partir de paramètres cristallographiques tels que le groupe d'espace et les coordonnées des atomes dans la maille orthorhombique, de calculer la position des raies de diffraction, les dimensions de la maille cristalline ainsi que la taille des cristallites correspondantes. Le résultat de la simulation et le diffractogramme de référence font l'objet de la figure II-19. Nous avons retenu, pour la simulation, les positions atomiques déterminées par Busing<sup>159</sup> (annexe E).

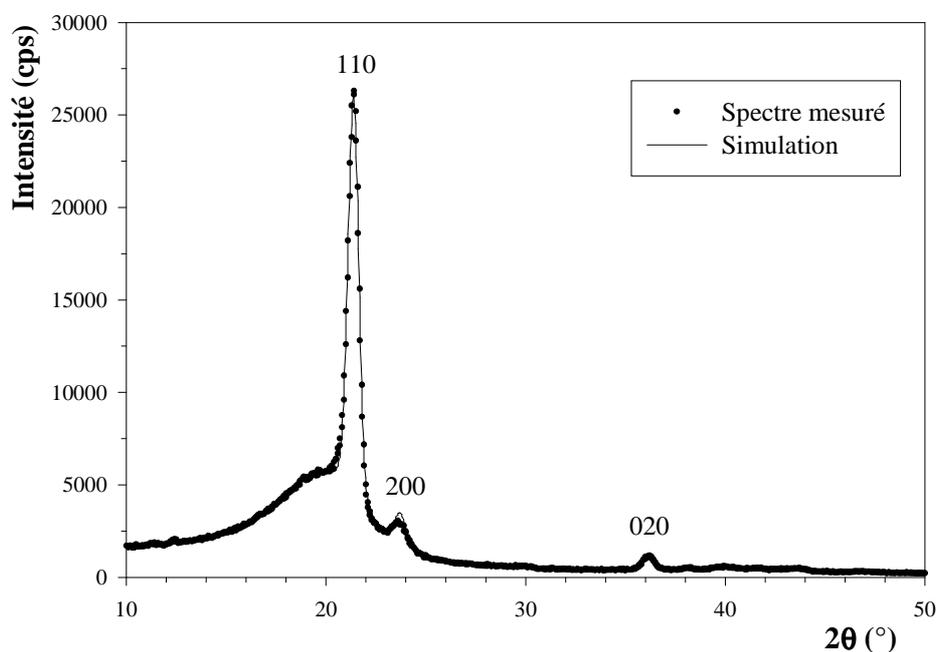


Figure II-19 : Spectre de diffraction des rayons X (avec attributions des indices de Miller hkl) et simulation numérique du film de polyéthylène traité par plasma CO<sub>2</sub> (t= 6 min.).

Les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec ceux mentionnés dans la littérature (tableau II-3) excepté pour l'axe cristallographique *a* qui semble un peu plus élevé.

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Référence(s)
7,46 <sub>7</sub>	4,95 <sub>5</sub>	2,54 <sub>4</sub>	0,98 <sub>9</sub>	*
7,4069	4,949	2,551	0,996	<b>159,160</b>
7,417	4,945	2,547	1,003	<b>161</b>
7,388	4,929	2,539	1,014	<b>162</b>
7,40	4,93	2,534	–	<b>163</b>

Tableau II-3 : Comparaison des paramètres de maille orthorombique du polyéthylène issus de la simulation (\*) avec ceux mentionnés dans la littérature.

Des pics de très faible intensité non attribués suite à la simulation, correspondent à la phase monoclinique du polyéthylène. Cette structure métastable, représentant moins de 2 % de la structure globale de notre polymère, est très peu décrite dans la littérature. Une simulation de cette phase a été effectuée prenant comme données cristallographiques celles définies par Seto et coll.<sup>164</sup>. Les paramètres de maille calculés sont très proches de ceux cités dans la littérature (tableau II-4).

$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	Référence
8,09 <sub>0</sub>	2,53 <sub>1</sub>	4,79 <sub>0</sub>	107,9 <sub>0</sub>	*
8,10	2,54	4,85	105	<b>165</b>
8,09	2,53	4,79	107,9	<b>164</b>

Tableau II-4 : Comparaison des paramètres de maille monoclinique du polyéthylène issus de la simulation (\*) avec ceux mentionnés dans la littérature.

### III-1-1-b. Etude de l'évolution de la taille des cristallites

Les dimensions des cristaux polymères sont mesurées à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Une analyse détaillée de la fonction d'interférence permet de démontrer que plus les pics sont fins, plus les dimensions des cristallites sont importantes<sup>166</sup>. Une étude a été effectuée en fonction du temps de traitement plasma (figure II-20). Les résultats mettent en évidence de façon nette une évolution linéaire de la taille des cristallites en fonction du temps de traitement.

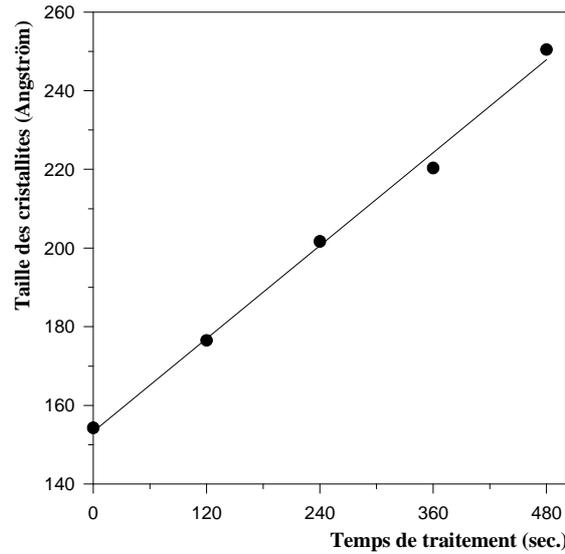


Figure II-20 : Evolution de la taille des cristallites du polyéthylène en fonction du temps de traitement plasma.

Une remarque importante concerne la taille des cristallites, comprise ici entre 0,01 et 0,03  $\mu\text{m}$  approximativement. Ceci s'avère plus faible que ce qui a été observé par microscopie à force atomique (de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ). Il semble donc que les cristallites présentes au cœur du matériau possèdent une taille plus faible que celle des cristallites superficielles, ce qui peut se justifier par la différence de degré de liberté existant entre cœur et surface d'un matériau.

### III-1-1-c. Détermination du taux de cristallinité

Dans le cas d'un système biphasique, la détermination du taux de cristallinité consiste à séparer sur le diffractogramme la contribution des phases cristalline et amorphe. Le taux de cristallinité ( $\tau_{\text{Cr}}$ ) est ensuite défini comme le rapport de l'aire diffractée par la structure cristalline sur l'aire totale du diffractogramme<sup>158</sup> :

$$\tau_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Cr}} + A_{\text{Am}}}$$

où  $A_{\text{Cr}}$  est l'aire relative à la diffraction liée aux zones cristallines et  $A_{\text{Am}}$ , l'aire correspondant à la diffusion induite par les zones amorphes.

D'un point de vue pratique, la séparation entre les réflexions et le fond continu nécessite de prendre comme référence un matériau totalement amorphe<sup>167</sup>. Or le polyéthylène amorphe est un matériau très difficile à obtenir expérimentalement, sa cristallisation est instantanée et

même l'utilisation d'un broyeur mécanique ne nous a pas permis de caractériser de façon correcte la partie amorphe de notre matériau.

Nichols<sup>168</sup> propose une relation de calcul du taux d'amorphe ( $\tau_{Am}$ ) après avoir corrigé les intensités mesurées par les facteurs de diffusion atomique, d'absorption et de diffraction angulaire.

$$\tau_{Am} = \frac{0,69 \times I_{Am}}{(0,69 \times I_{Am}) + I_{110} + (1,43 \times I_{200})}$$

avec  $I_{Am}$  : l'intensité de la bande amorphe;  $I_{110}$ : l'intensité de la raie 110;  $I_{200}$ : l'intensité de la raie 200.

Nous avons déterminé, à partir de cette relation, un taux de cristallinité qui n'est pas en accord avec les données du fournisseur ( $\tau_{cr} = 0,35$  contre 0,75 indiqué par le fournisseur). En effet, une cause d'erreur très importante est l'orientation préférentielle des cristallites présentes au sein du polymère. Le rapport des deux principaux pics de réflexion (110 et 200) doit normalement être de 2,4 en cas de non-orientation préférentielle, or il s'avère que ce rapport atteint ici 10 voire 12 pour certains échantillons suggérant donc une très forte orientation dans notre matériau due, sans aucun doute, au mode de fabrication adopté (film étiré). Il ne nous est donc pas possible de déterminer de façon absolue le taux de cristallinité de notre échantillon à partir d'analyse par diffraction des rayons X.

### III-1-2. CARACTERISATION DE DEFANTS CRISTALLINS PAR ANALYSE ENTHALPIMETRIQUE

Si la DSC permet de mesurer les caractéristiques thermiques d'un polymère telles que les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ), elle donne également accès aux grandeurs physiques d'enthalpie et d'entropie. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes seulement intéressés aux transitions du premier ordre, relatives aux processus de cristallisation et de fusion, afin de préciser l'état morphologique du PEhd témoin et soumis au traitement plasma froid.

Le thermogramme de l'échantillon témoin (figure II-21) présente, outre le pic de cristallisation à 110°C, un pic endothermique inattendu dont le maximum se situe aux environs de 50°C qui s'avère correspondre à une transition notée  $\alpha$ <sup>169,170</sup>.

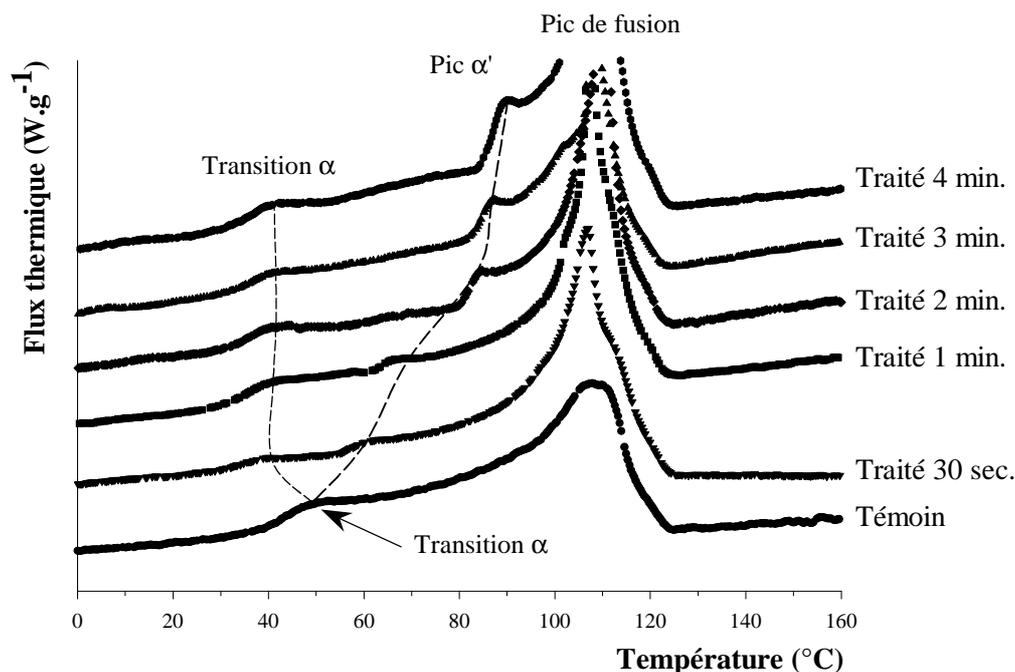


Figure II-21 : Evolution des thermogrammes du polyéthylène traité plasma CO<sub>2</sub> en fonction du temps de traitement (P = 40 W, d = 5 cm, D(CO<sub>2</sub>) = 10 sccm).

Il existe à propos de cette transition de très nombreuses incertitudes<sup>171,172</sup> concernant les origines structurales et moléculaires. Il s'avère cependant que cette transition est liée à la présence de défauts au cœur des zones cristallines<sup>173,174</sup>, plus précisément à l'existence de conformations *gauche* au sein de chaînes de type *trans* (...TTTGTTT...).

Consécutivement au traitement plasma, un second pic apparaît (noté  $\alpha'$ ). Il est issu du pic relatif à la transition  $\alpha$  et à mesure que le temps de traitement augmente, il se déplace rapidement vers les hautes températures et conduit à la formation d'un épaulement du pic de fusion dans un domaine de température compris entre 80 et 100°C.

Le déplacement vers les hautes températures de cette transition est interprété par Ashcraft et coll.<sup>175</sup> en termes de rotation de chaînes dans les parties cristallines (où l'énergie libre d'activation dépend de l'épaisseur des cristallites). Certains auteurs<sup>176,177</sup> ont décrit ce mouvement cristallin comme étant la combinaison d'une rotation de 180° autour de l'axe c et d'une translation d'un demi paramètre de maille dans le plan (a, b), d'autres<sup>178</sup> ont considéré que la translation se fait d'une unité suivant l'axe c.

Le traitement par plasma froid semble ainsi autoriser un mouvement de torsion (*twisting*) le long de la chaîne permettant ainsi la propagation des défauts (conformations *gauche*) et conduisant par conséquent, à une structure d'organisation plus élevée. Par ailleurs, les

résultats indiquent que cette transformation n'est que partielle car il subsiste toujours une transition  $\alpha$  même pour de longs temps de traitement.

La détermination du taux de cristallinité s'est avérée difficile en raison de la présence de l'épaule lié au déplacement du pic  $\alpha'$ . Il est en effet nécessaire de déplacer, suivant les spectres obtenus, les limites d'intégration pour le calcul de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ), ce qui engendre une erreur importante pour un calcul rigoureux de la fraction cristalline.

### III-1-3. DETERMINATION DU TAUX DE CRISTALLINITE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L'analyse Infrarouge en transmission n'ayant pu être exploitée en raison de la saturation en intensité des bandes étudiées, nous avons effectué cette étude en mode ATR ("*Attenuated Total Reflection*"). L'étude de la cristallisation se limite par conséquent, à l'extrême surface du matériau (de l'ordre du micron).

Le spectre du polyéthylène en réflexion laisse apparaître entre autres deux bandes<sup>179</sup>, dues d'une part, à la phase cristalline du polymère  $\delta_{cr}(CH_2)$  ( $1894\text{ cm}^{-1}$ ) et d'autre part, à la phase amorphe de ce dernier  $\delta_{am}(CH_2)$  ( $1303\text{ cm}^{-1}$ ), mais elles apparaissent trop faibles pour une étude quantitative par spectroscopie ATR. Des bandes plus intenses  $\nu(CH_2)$  à  $1474$  et  $1464\text{ cm}^{-1}$  et/ou  $\delta(CH_2)$  ( $730$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ ) peuvent cependant être employées. Les bandes à  $1474$  et  $730\text{ cm}^{-1}$  caractérisent la phase cristalline tandis que les bandes à  $1464$  et  $720\text{ cm}^{-1}$  représentent la phase amorphe mais avec une contribution cristalline<sup>180</sup>. Récemment, il a été montré par Zerbi et coll.<sup>181</sup>, que ces bandes permettaient la détermination de la fraction amorphe ( $\tau_{Am}$ ) dans le polyéthylène et ceci d'après la relation suivante :

$$\tau_{Am} = \frac{(I_b - (I_a/1,233))}{I_a + I_b}$$

où  $I_a$  et  $I_b$  sont respectivement les intensités des bandes à  $730$  et  $720\text{ cm}^{-1}$  (ou  $1474$  et  $1464\text{ cm}^{-1}$ ). La constante (1,233) dans l'équation représente le rapport des intensités de ces bandes dans le spectre du polyéthylène purement cristallin. Le détail du calcul de la relation est donné en annexe F.

- **Algorithme KKT (Kramers-Kronigs Transform)**

En spectroscopie Infrarouge ATR, les spectres mesurés sont des fonctions complexes de l'indice d'absorption ( $k$ ) et de l'indice de réfraction ( $n$ )<sup>182</sup>. Ces spectres en réflexion sont affectés par les conditions opératoires, en particulier des distorsions spectrales apparaissent, entraînant une dérive des mesures quantitatives.

Dans le but de comparer les résultats obtenus sous différentes conditions, les spectres ATR doivent être convertis en spectres de conditions optiques identiques. Pour cela, la correction numérique de Kramers-Konig (KKT) couplée aux équation de Fresnel est employée<sup>183,184</sup>, elle autorise ainsi l'utilisation de la loi de Beer-Lambert laquelle est indépendante de l'indice de réfraction de l'échantillon et du cristal ainsi que de l'angle d'incidence du faisceau.

La figure II-22 montre que le plasma de dioxyde de carbone peut entraîner une hausse notable de la cristallinité de surface du polyéthylène qui atteint une valeur limite de 86 % après 2 minutes de traitement contre 79 % pour le témoin.

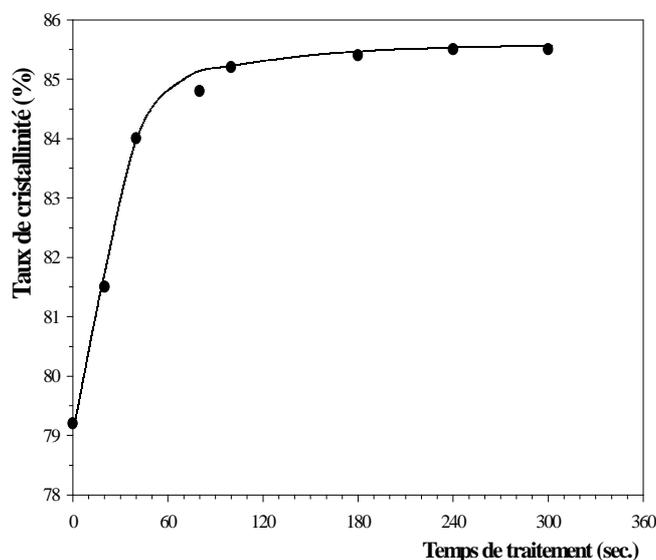


Figure II-22 : Evolution de la fraction cristalline superficielle du polymère soumis à un plasma de CO<sub>2</sub> en fonction du temps de traitement.

Vis-à-vis d'un polymère, un milieu plasma est un réactif qui peut être considéré comme une source d'énergie<sup>125,157</sup>. Quelle que soit la nature du gaz, un polymère exposé à un plasma subit un transfert radiatif comprenant des rayonnements de forte énergie<sup>185</sup>. D'après Holländer<sup>185</sup>, il existe pour les plasmas He, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, une dépendance entre les modifications

crystallines et le flux d'énergie radiative arrivant en surface du matériau, ce qui tend à montrer la contribution importante des rayonnements U.V. à la modification structurale des polymères.

Parallèlement à notre étude, nous avons soumis nos échantillons à des températures de 100°C quelques minutes (1 à 10 minutes) sous des vides de quelques centaines de millibars. Une évolution cristalline similaire à celle obtenue par plasma froid a été montrée.

Ainsi, dans le cas de polymères, les émissions U.V. d'un plasma à l'origine de mouvement des chaînes dans la matrice polymère conduisent à une cristallisation identique à celle observée par effet thermique. Ce phénomène ne semble pas particulier aux traitements par plasma car il a été également constaté après exposition à un rayonnement  $\gamma$  de faible dose ( $< 25 \text{ kGy}$ )<sup>186</sup>.

Finalement, l'augmentation du taux de cristallinité provient, dans le cas d'un traitement plasma, à la fois du processus de dégradation hétérogène laissant apparaître une surface majoritairement constituée de cristallites mais également de processus de réorganisation des chaînes polymères au sein du matériau due à l'action de radiations U.V.

### **III-2. ETUDE DES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES EN TERMES DE RETICULATION**

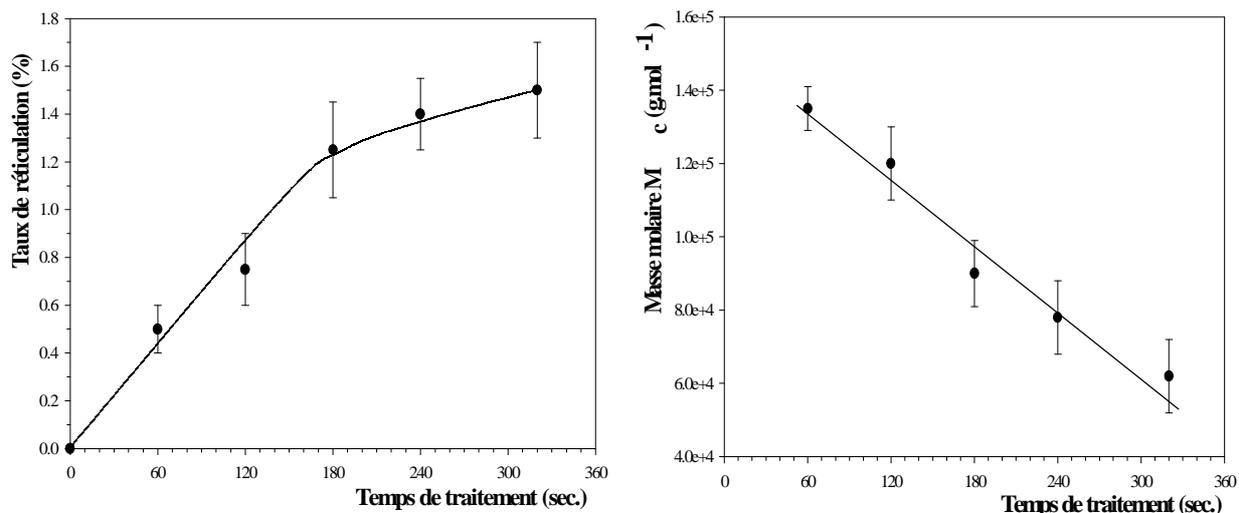
Le processus de réticulation se produit lors de la formation de radicaux suite à l'activation par traitement plasma d'une surface polymère. Les sites radicalaires induits peuvent se recombiner et créer des ramifications de chaînes pour former un réseau tridimensionnel. Nous étudions dans cette partie, son évolution au cours du temps de traitement. Pour cela, deux types d'analyses sont employés : les mesures de solubilité à chaud ainsi que les analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

#### **III-2-1. ESTIMATION DU TAUX DE RETICULATION ET DE LA MASSE MOLAIRE ENTRE POINTS DE RETICULATION PAR MESURE DE SOLUBILITE**

Alors que la presque totalité des matériaux polymères sont solubles à froid dans certains solvants usuels (polystyrène dans le benzène, polychlorure de vinyle dans le tétrahydrofurane, polyamide (6,6) dans le phénol, ...) <sup>187</sup>, le polyéthylène haute densité se caractérise par une

solubilité uniquement à chaud et ce, dans un nombre très restreint de solvants (toluène, xylène par exemple)<sup>187</sup>.

L'extraction à chaud par le xylène permet, par différence de solubilité, d'isoler la phase réticulée de la phase linéaire et ainsi d'évaluer les différentes proportions présentes. Il est en outre possible d'estimer via la détermination du taux de gonflement et l'équation de Flory-Rehner<sup>188</sup> (annexe G), la masse molaire moyenne entre points de réticulation ( $M_c$ ). Cette dernière valeur permet une bonne estimation de la densité de réticulation.



Figures II-23 et II-24 : Evolution du taux de réticulation et de la masse molaire entre points de réticulation ( $M_c$ ) d'un film de polyéthylène traité par plasma  $\text{CO}_2$ .

Les résultats (figures II-23 et II-24) confirment qu'une réticulation se produit suite au traitement plasma mais celle-ci reste relativement faible (inférieure à 1,6 %) et ce, même pour de longs temps de traitement.

Dès les premières secondes, le processus de réticulation subit une importante évolution puis tend à s'atténuer au-delà de 2 à 3 minutes de traitement. Par ailleurs, une diminution linéaire de la masse molaire  $M_c$  est observée, traduisant une augmentation régulière de la densité de réticulation. Ces résultats sont complétés par l'étude SIMS de l'évolution de la réticulation superficielle.

### III-2-2. ETUDE DE LA RETICULATION SUPERFICIELLE PAR ANALYSE SIMS

La modification de la structure du polymère en termes de réticulation peut être estimée lors d'une analyse SIMS, à partir de l'étude des variations de la somme des ions positifs du cluster  $\text{C}_8$  normalisée par la somme des ions positifs du cluster  $\text{C}_2$  (figure II-25).

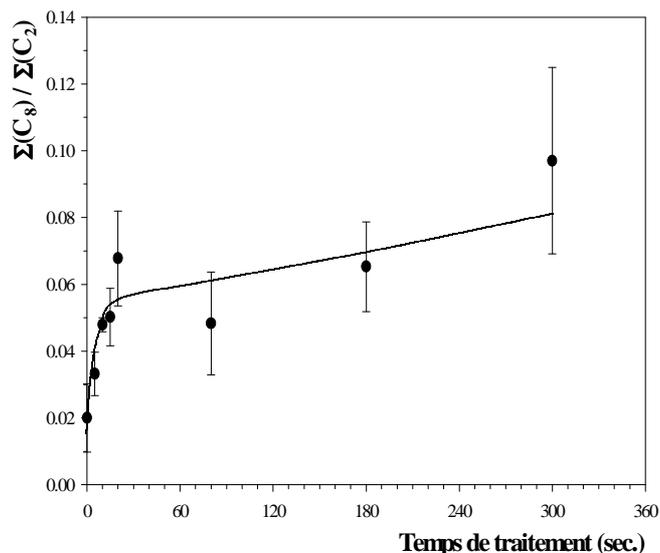


Figure II-25 : Evolution du taux de réticulation superficielle d'un film de polyéthylène traité par plasma CO<sub>2</sub> en fonction du temps de traitement.

Les valeurs indiquent à nouveau l'existence de deux domaines distincts : une augmentation initiale rapide puis une stabilisation lente de la réticulation superficielle.

Selon Yao et coll.<sup>189</sup>, l'évolution rapide de la réticulation au début du traitement est principalement due à l'action des ions, des espèces métastables et des radiations U.V. Dans notre cas, il apparaît que l'action de ces derniers est très rapide puisqu'au-delà de quelques dizaines de secondes, la réticulation superficielle se stabilise.

Au cours du traitement, les radicaux libres formés à la surface migrent à l'intérieur du matériau et induisent une réticulation<sup>190</sup>. A partir d'une épaisseur critique, la vitesse du processus diminue en raison de la seule contribution des radiations U.V., les autres espèces ne pouvant accéder qu'à des profondeurs maximales d'environ 10 Å (annexe A).

Le polyéthylène ne contenant pas de sites chromophores, une grande énergie est donc nécessaire pour son excitation électronique. Patridge<sup>191</sup> et George<sup>192</sup> ont étudié l'absorption des radiations U.V. par le polyéthylène, il est montré qu'il existe deux régions d'absorption distinctes. L'absorption à 185 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) est attribuée aux insaturations résiduelles du polymère tandis qu'une région d'absorption non ionisante ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) est présente à 130 nm. Corbin<sup>193</sup> lors d'une étude des effets des radiations sur les polymères, précise que seules les radiations U.V. de longueur d'onde inférieure à 160 nm sont efficaces pour parvenir à une cassure de liaison C-H. Or le plasma de dioxyde de carbone ne présente que très peu de

radiations de ce type (chapitre II § VI-1), ce qui explique en grande partie le faible taux de réticulation observé.

## **CONCLUSION**

Cette première partie a permis de caractériser les différentes modifications engendrées par un traitement plasma froid CO<sub>2</sub> sur un film de polyéthylène. Au regard d'études réalisées précédemment au Laboratoire<sup>138</sup>, la fonctionnalisation s'est avérée satisfaisante (3,0 groupements carboxyliques par nm<sup>-2</sup>). Afin d'améliorer encore le rendement catalytique, nous avons tenté d'optimiser les résultats de la fonctionnalisation. Pour cela, l'emploi de mélanges de gaz est un voie particulièrement intéressante<sup>194</sup>.

Une étude effectuée par Poncin-Epaillard et coll.<sup>195</sup> indique que l'ajout d'hydrogène (H<sub>2</sub>) dans un plasma d'azote (N<sub>2</sub>) permet une augmentation très sensible de la densité d'amines superficielles (NH<sub>2</sub>) sur un film de polypropylène (de 3,1 sites amines.nm<sup>-2</sup> pour un plasma N<sub>2</sub> à 6,4 sites amine.nm<sup>-2</sup> pour un mélange plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:2)).

En comparant la nature de la fonction à fixer superficiellement (COOH) et la nature des espèces formées par un plasma froid CO<sub>2</sub> (majoritairement CO<sub>2</sub> et CO), nous avons conclu que la présence d'espèces H ou OH permettrait peut être d'augmenter la proportion d'acides en surface du matériau d'où le choix de l'eau (H<sub>2</sub>O) comme second gaz.

## **IV. ETUDE DES MODIFICATIONS SUPERFICIELLES DU POLYETHYLENE TRAITÉ PAR PLASMA FROID CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O**

Dans cette partie, notre propos est donc d'étudier l'influence de H<sub>2</sub>O sur la densité superficielle d'acides carboxyliques. Pour cela, une étude est réalisée en faisant varier la proportion d'H<sub>2</sub>O dans un mélange plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. A l'issue du traitement, nous disposons d'un matériau dont les propriétés ont été modifiées. Seules sont étudiées la fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques et la dégradation par mesures gravimétriques.

Sauf indication contraire, les conditions de traitement plasma retenues pour la suite de cette étude sont les suivantes :

- Pi variable, Pr < 0,02 Watt, t = 1 min, d = 8 cm, D(H<sub>2</sub>O) = 3 sccm, D(CO<sub>2</sub>) variable.

Le débit gazeux d'H<sub>2</sub>O ne pouvant être facilement modifié, il sera fixé pour la suite de cette étude. Le débit de CO<sub>2</sub> sera ajusté en conséquence (dans le cas d'un traitement plasma CO<sub>2</sub> seul, le débit D(CO<sub>2</sub>) est fixé à 10 sccm).

#### IV-1. ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION DU POLYETHYLENE PAR LE PLASMA CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

##### IV-1-1. ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION PAR DOSAGE SPECTROCHIMIQUE

Au regard de la courbe présentée figure II-26, les résultats montrent nettement que l'ajout d'H<sub>2</sub>O dans la composition de la phase plasma ne permet pas d'améliorer le taux de fixation des espèces carboxyliques en surface du matériau. Au contraire, la diminution brutale de la quantité d'acides fixés pour de faibles proportions en H<sub>2</sub>O met en évidence son caractère inhibiteur, cet effet est d'autant plus marqué que la puissance de traitement est importante.

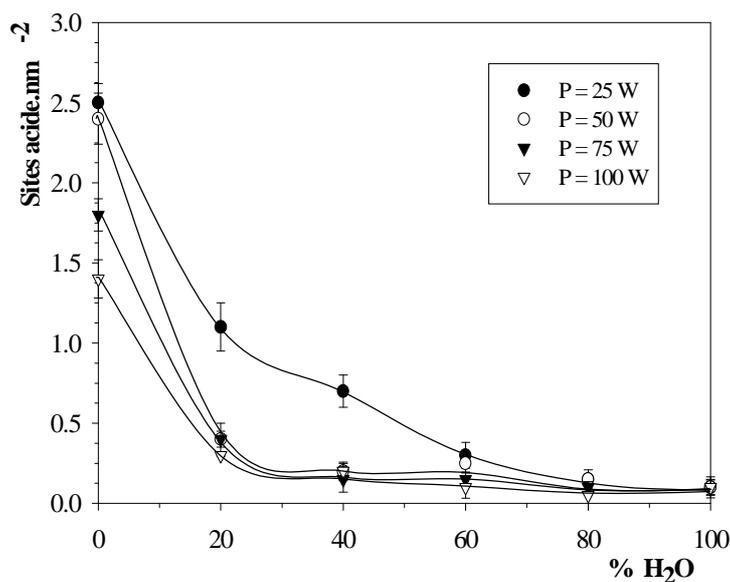


Figure II-26 :Variation de la fonctionnalisation du polyéthylène traité par un mélange plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pour différentes puissances de traitement.

Il semble donc que contrairement à ce que l'on supposait précédemment, il n'existe pas ou peu de réactions de recombinaison entre les différentes espèces du mélange plasma permettant l'augmentation de sites acide carboxylique superficiels. Une analyse XPS est réalisée afin de caractériser les fonctions chimiques induites par ce type de traitement.

IV-1-2. CARACTERISATION DE LA FONCTIONNALISATION PAR XPS

L’XPS ("*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*", V.Fernandez, B.Groleau, Institut des Matériaux de Nantes) est une technique parmi les plus performantes pour l’analyse des surfaces et s’applique tout particulièrement à l’étude des modifications chimiques induites par un traitement plasma. Grâce à cette technique, il est possible de mettre en évidence les espèces chimiques présentes ou introduites sur quelques monocouches (0,5 à 15 nm) de la surface analysée.

IV-1-2-a. Composition chimique de la surface vierge<sup>135</sup>

Le spectre large et le pic haute résolution C1s du témoin font respectivement l’objet des figures II-27 et II-28. Le spectre large de l’échantillon vierge révèle la présence d’environ 6 % d’oxygène en surface (tableau II-5). Toutefois, cet oxygène vraisemblablement incorporé lors de la mise en œuvre du film ne se trouve pas en quantité suffisante pour affecter l’allure fine et gaussienne du pic haute résolution C1s.

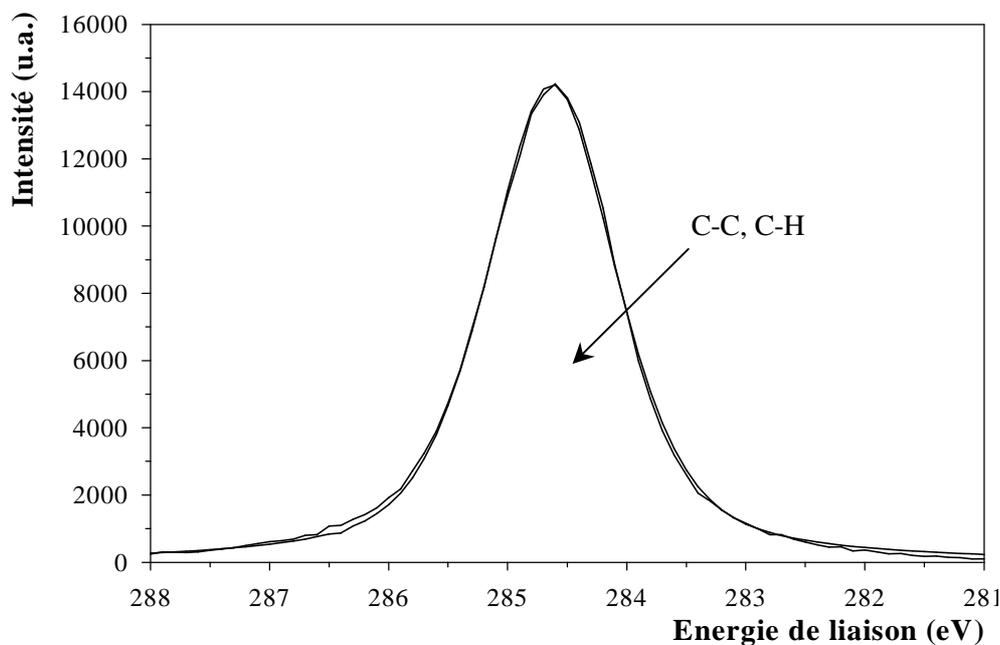
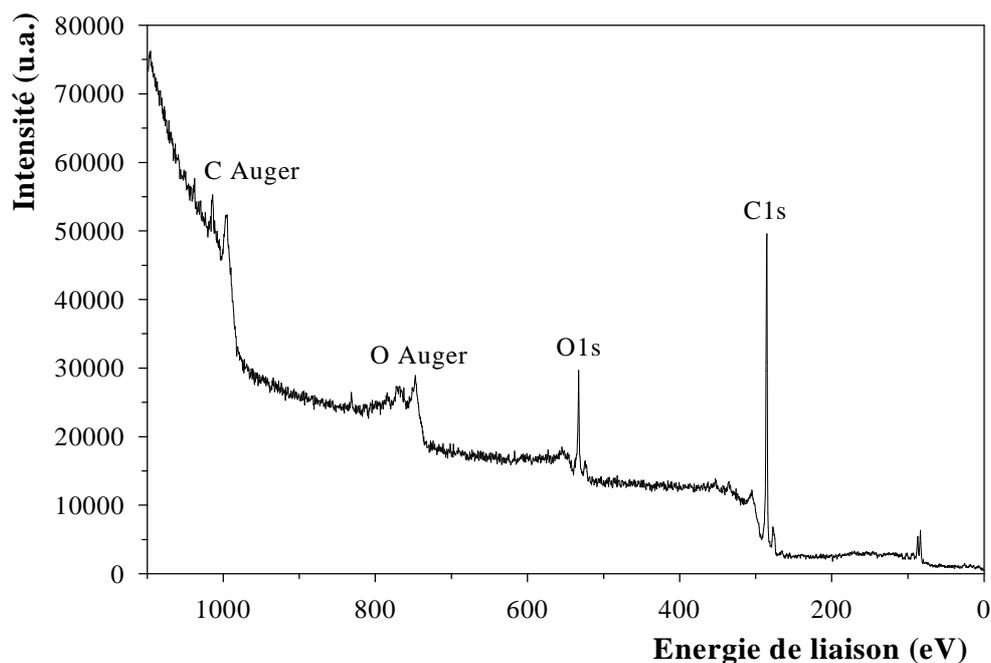
Niveau de cœur	% atomique	Energie de liaison (eV)	Attribution(s)	$\sigma$ (eV)*	$R\left(\frac{\text{Gaussien}}{\text{Lorentzien}}\right)$
C1s	94	284,6	C-C, C-H	1,31	0,37
O1s	6	531,9	–	1,40	0,37

\*  $\sigma$  correspond à la largeur à mi-hauteur des pics

Tableau II-5: Résultats de l’analyse XPS de polyéthylène témoin.

IV-1-2-b. Composition chimique de la surface modifiée

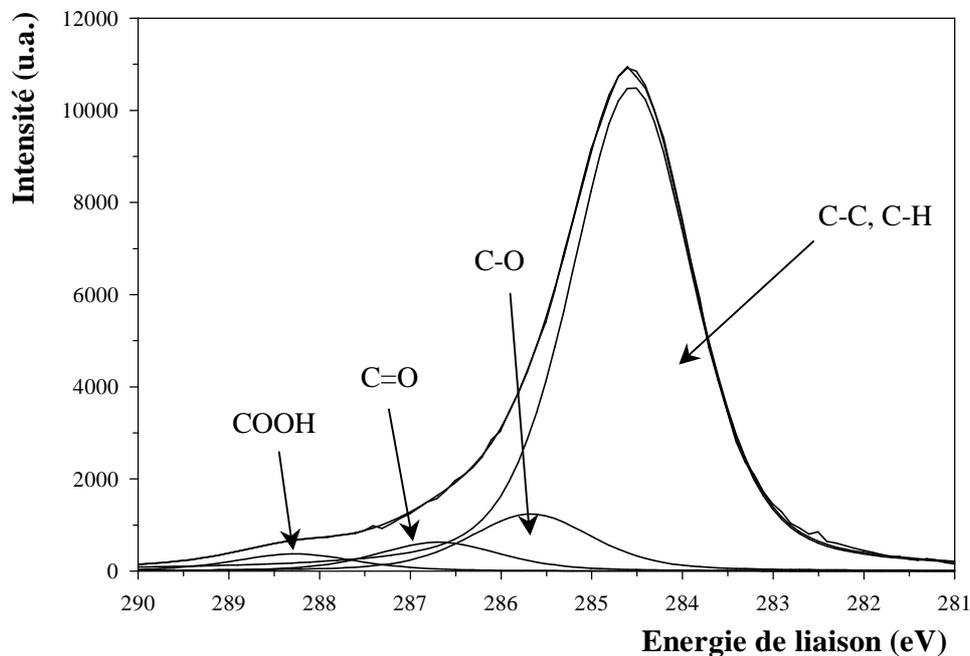
Le traitement du polyéthylène par un plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1:1) se traduit par une incorporation atomique superficielle à hauteur de 37 % d’oxygène (figure II-29). L’examen du pic haute résolution C1s de cet échantillon, plus large que celui du témoin (2,00 contre 1,31 eV), montre l’existence de quatre composantes correspondant à différents types de carbone<sup>196</sup> (figure II-30).



Figures II-27 et II-28 : Spectre large et décomposition du pic haute résolution C1s du polyéthylène vierge.

La contribution majoritaire fixée à 284,6 eV est liée à la structure hydrocarbonée du polymère et représente les liaisons C-C, C-H. La seconde composante située à 286,1 eV témoigne de la présence de liaisons de type C-O (alcool, éther, (hydro)peroxyde). La composante centrée à 287,6 eV révèle la présence de liaisons C=O attribuables aux aldéhydes et cétones. Enfin, le pic de décomposition à 288,4 eV est attribué à la présence de groupements acide carboxylique<sup>197</sup>. Nous considérons que, dans notre cas, la présence de

fonctions ester (COOR : 288,6 eV) est négligeable car leur formation nécessite la présence de groupements alkyle R du type C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Or, comme nous le verrons par la suite, ni la phase plasma, ni les produits de dégradation ne prouvent l'existence de tels groupements.



Figures II-29 : Spectre large et décomposition du pic haute résolution C1s du polyéthylène traité par plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (P = 50 W, D(CO<sub>2</sub>) = (H<sub>2</sub>O) = 3 sccm).

Nature du traitement plasma	Energie de liaison (eV)	Attribution	$\sigma$ (eV)*	$R \left( \frac{\text{Gaussien}}{\text{Lorentzien}} \right)$	Intensité relative (%)**
<b>CO<sub>2</sub></b> <i>D(CO<sub>2</sub>) = 6 sccm</i>	284,6	C-C, C-H	1,65	0,542	78,2
	285,8	C-O	1,65	0,542	10,0 (45,9)
	286,8	C=O	1,65	0,542	7,5 (34,4)
	288,4	COOH	1,65	0,542	4,3 (19,7)
<b>CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</b> <i>D(CO<sub>2</sub>) = D(H<sub>2</sub>O) = 3 sccm</i>	284,6	C-C, C-H	1,60	0,536	88,2
	285,8	C-O	1,60	0,536	8,9 (75,4)
	286,8	C=O	1,60	0,536	1,7 (14,4)
	288,4	COOH	1,60	0,536	1,2 (10,2)

\*  $\sigma$  correspond à la largeur à mi-hauteur des pics

\*\* entre parenthèses sont données les valeurs des intensités relatives en considérant seulement les espèces oxygénées.

Tableau II-6 : Résultats de la décomposition du pic haute résolution C1s du polyéthylène modifié suivant différentes conditions de traitement plasma (P = 50 W).

Afin d'évaluer l'efficacité du traitement plasma  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur la fonctionnalisation superficielle sous forme d'acide, une analyse XPS est réalisée sur un échantillon traité par plasma de  $\text{CO}_2$  dans de mêmes conditions de traitement. Le tableau II-6 présente pour chacun des cas, l'analyse de la décomposition du pic C1s.

Les résultats vont dans le même sens que ceux déterminés précédemment lors du dosage spectrochimique, c'est-à-dire une fonctionnalisation sous forme acide plus importante lors d'un traitement par un plasma de dioxyde de carbone pur. Le traitement par le mélange plasma semble davantage favoriser la formation de liaisons de type C-O (alcool, éther, (hydro)peroxyde). Son comportement se rapproche donc plus fortement de celui d'un plasma d' $\text{H}_2\text{O}$  qui seul engendre majoritairement la fixation superficielle de groupements alcool<sup>198</sup>.

#### IV-1-3. ETUDE DE LA DEGRADATION PAR MESURES GRAVIMETRIQUES

L'évolution de la dégradation superficielle du polyéthylène en fonction de la composition de la phase plasma a été étudiée par mesures gravimétriques, les résultats sont présentés sur la figure II-30.

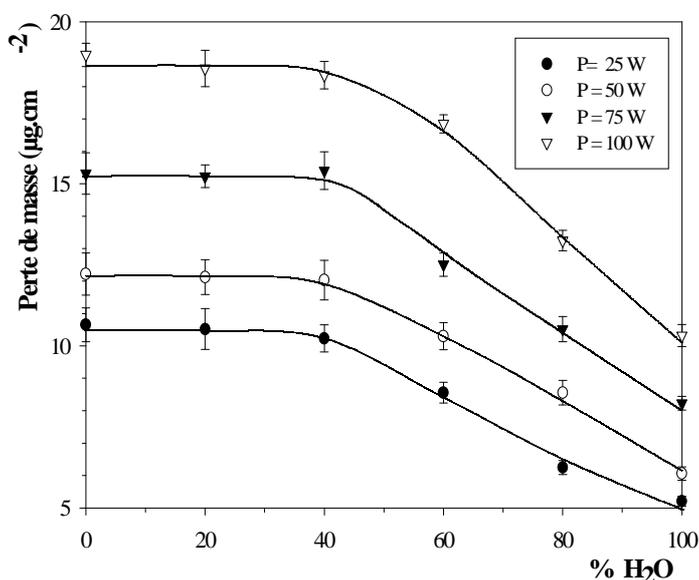


Figure II-30 : Variation de la perte de masse du support polyéthylène traité par un mélange plasmagène  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  pour différentes puissances de traitement.

Il apparaît très nettement que le taux de dégradation du support polyéthylène tend à diminuer lorsque la proportion en  $\text{H}_2\text{O}$  dans le mélange plasmagène augmente et ce, quelle que soit la puissance de traitement imposée. On constate que cette diminution n'est pas

linéaire, la présence d'un plateau pour de faibles fractions en H<sub>2</sub>O (< 40%) confirme le pouvoir dégradant des espèces oxygénées issues du plasma de CO<sub>2</sub> par rapport à celles issues du plasma d'H<sub>2</sub>O.

Ces résultats sont en accord avec les travaux d'Ihara et coll.<sup>199</sup> qui constatent que les plasmas d'H<sub>2</sub>O sont beaucoup moins dégradants que les plasmas oxygénés tels O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ... Ils contiennent en effet un nombre important d'espèces neutres oxydantes peu dégradantes ayant pour principal effet la création de fonctions oxygénées et augmentant l'énergie de surface des matériaux<sup>200,201</sup>.

## CONCLUSION

Cette étude nous a permis d'observer les effets des espèces actives issues d'un plasma froid CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O sur un film de polyéthylène haute densité.

Concernant la dégradation, les résultats montrent que l'ajout d'H<sub>2</sub>O dans la phase plasma permet de limiter la perte de masse de façon assez significative, ce qui, pour nous, constitue une préoccupation importante. La fonctionnalisation s'avère cependant plus décevante, l'analyse XPS ainsi que le dosage spectrochimique par l'acétate de thionine ont montré la faible incorporation de groupements acide superficiels lors de l'ajout d'H<sub>2</sub>O dans la phase plasma. Ainsi et contrairement à toute attente, nous avons mis en évidence que les espèces actives formées par un plasma froid de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ne conduisaient pas à des groupements acide ou à des précurseurs de groupements acide. Il semble en fait que la présence d'H<sub>2</sub>O provoque une forte diminution des espèces actives issues du plasma de CO<sub>2</sub> à l'origine de la création d'acides superficiels.

Des analyses *in situ* de la composition de la phase plasma (spectrométrie de masse, spectroscopie d'émission optique) vont permettre de compléter cette étude ; il sera en particulier intéressant de tenter d'attribuer à chacun des phénomènes observés (fonctionnalisation et dégradation), les espèces du plasma qui y sont associées.

## **V. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE LA PHASE PLASMA ET DES PRODUITS DE REACTION A L'INTERFACE PLASMA-POLYMERE**

Si la spectrométrie de masse est largement utilisée pour l'analyse de structures chimiques des composés organiques, elle constitue aussi une méthode très performante de diagnostic de produits de réaction aussi bien dans la phase plasma qu'à l'interface plasma-polymère. Suivant le mode opératoire retenu, elle permet de déterminer, souvent avec une grande sensibilité, la composition chimique des neutres (neutres stables et radicaux) et des ions chargés positivement ou négativement. Dans cette partie, les résultats présentés concernent uniquement l'analyse des neutres. En effet, la détection des ions n'a pu être réalisée en raison de leurs faibles proportions dans la phase plasma (1 ion pour environ  $10^5$ - $10^6$  neutres).

Ce travail portera dans un premier temps, sur l'étude des deux gaz pris séparément ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) puis, dans un deuxième temps, sur leur mélange. On s'attachera, en outre, à caractériser dans chacun des cas l'influence des paramètres puissance et débit sur la nature et la densité des espèces plasmagènes détectées.

Toutes les analyses ont été réalisées sur un domaine de masse de  $m/z = 0$  à 542 u.m.a. Aucun signal n'ayant été détecté au-delà de 80 u.m.a., les résultats sont, par conséquent présentés sur un gamme de 0 à 80 u.m.a.

### **V-1. CARACTERISATION DE LA PHASE PLASMA $\text{CO}_2$**

Avant d'aborder l'étude spectrométrique du plasma de dioxyde de carbone en présence ou non de polyéthylène, nous avons choisi de caractériser préalablement la composition initiale du gaz.

#### **V-1-1. COMPOSITION INITIALE DU GAZ**

Le spectre de masse montre la présence d'un signal unique relativement intense à  $m/z = 44$  attribuable au dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2^+$ )<sup>202,203</sup>. L'obtention d'un milieu gazeux aussi pur n'a pu être effective qu'après une procédure de pompage jusqu'à des vides poussés ( $10^{-5}$  mbar) et par l'application pendant plusieurs dizaines de minutes du plasma à des puissances élevées

(supérieures à 100 Watts). Par ce procédé, nous avons ainsi permis une désorption quasi totale des espèces initialement présentes sur les parois du réacteur. En effet, les premiers spectres réalisés sans purification préalable avaient laissé apparaître des traces de vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}^+$  : 18 u.m.a.,  $\text{OH}^+$  : 17 u.m.a.,  $\text{O}^+$  : 16 u.m.a. et  $\text{H}_2^+$  : 2 u.m.a.) mais également des pics relatifs à la présence d'azote ( $\text{N}_2^+$  : 28 u.m.a. et  $\text{N}^+$  : 14 u.m.a.).

#### V-1-2. ANALYSE DU PLASMA $\text{CO}_2$

La distance entre le surfatron et l'extracteur du spectromètre ne pouvant être fixée au minimum qu'à 25,5 cm, nous avons choisi de travailler à une puissance de 100 Watts avec un débit gazeux de 10 sccm de manière à ce que la tête d'extraction se situe dans la phase plasma lors de l'analyse.

Le spectre du plasma seul (figure II-31) révèle l'apparition de nouvelles espèces par rapport à celle détectée dans le courant gazeux de dioxyde de carbone ( $\text{O}^+$  : 16 u.m.a.,  $\text{CO}_2^{++}$  : 22 u.m.a.,  $\text{CO}^+$  : 28 u.m.a. et  $\text{O}_2^+$  : 32 u.m.a.).

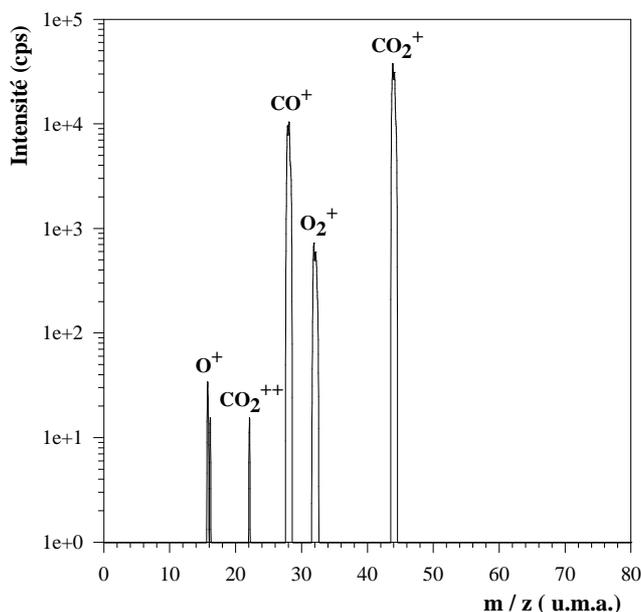
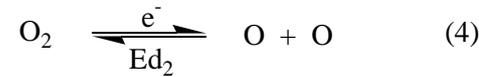
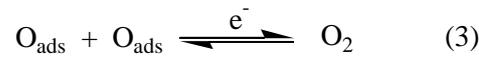
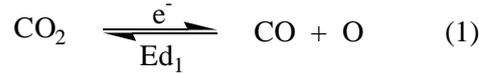


Figure II-31: Spectre de masse des neutres présents dans le plasma  $\text{CO}_2$

(P = 100 W, D( $\text{CO}_2$ ) = 10 sccm,  $E_i$  = 70 eV).

Outre la diionisation de la molécule de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2^{++}$ ) provoquée par le bombardement électronique dans la chambre d'ionisation, la présence de ces nouvelles espèces oxygénées est issue de réactions de dissociation et recombinaison selon les équations suivantes<sup>204</sup> :



avec Ed : Energie de dissociation de la molécule (Ed<sub>1</sub> = 5,5 eV et Ed<sub>2</sub> = 5,2 eV).

Une partie de l'oxygène moléculaire formé provient selon Wu<sup>204</sup>, d'une recombinaison d'oxygène atomique produit par la dissociation de CO<sub>2</sub> et d'oxygène atomique adsorbé sur les parois du réacteur (O<sub>ads</sub>) lors de la décharge.

#### V-1-2-a. Influence du débit de gaz

Il apparaît que, sous l'effet de l'augmentation du débit gazeux, la phase plasma tend à s'homogénéiser (figure II-32). A partir d'un débit de 10 sccm, un certain équilibre s'établit et le système paraît stable.

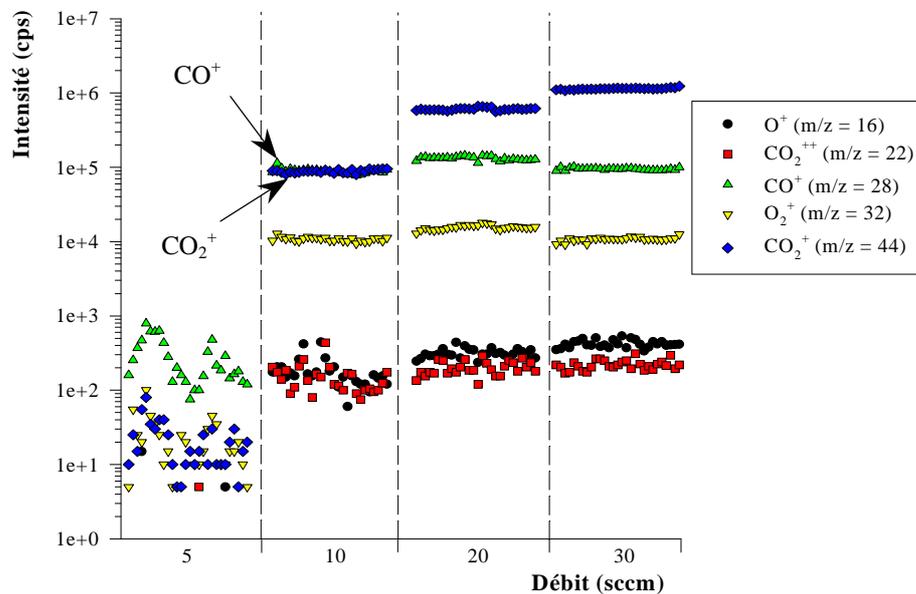


Figure II-32 : Evolution de la composition du plasma CO<sub>2</sub> en fonction du débit (P = 100 W, d = 25,5 cm, Ei = 70 eV).

L'influence du débit est loin d'être négligeable sur les processus de dissociation et recombinaison, les différentes évolutions des espèces présentes peuvent s'expliquer de la façon suivante.

A une puissance donnée, correspond une quantité d'électrons induite entre autres, par le processus d'ionisation de la molécule de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2^{*+} + e^-$ ). Ces électrons vont être à l'origine de la dissociation de la molécule de dioxyde de carbone dans la phase plasma.



A faible débit gazeux de dioxyde de carbone, la quantité d'électrons présents est suffisamment élevée pour entraîner une importante dissociation du gaz initialement introduit. Ainsi à un débit de 5 sccm, la concentration en monoxyde de carbone (CO) est supérieure à celle du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). L'augmentation du débit a pour effet d'augmenter la proportion de  $\text{CO}_2$  dans le milieu plasma. A partir de 10 sccm, les pressions partielles en CO,  $\text{O}_2$  et O restent quasi constantes. La réaction de dissociation (1) a alors atteint son maximum de rendement car elle se trouve limitée par la quantité d'électrons fournis. A partir de là, l'augmentation du débit entraîne uniquement un accroissement de la proportion en  $\text{CO}_2$  dans le milieu plasmagène.

Une seconde constatation est effectuée concernant les espèces mono et dioxygénées (O et  $\text{O}_2$ ). Quel que soit le débit imposé, la proportion en oxygène moléculaire est toujours nettement majoritaire vis-à-vis de son homologue monoatomique. Ceci conduit à penser que les réactions de recombinaison de l'oxygène atomique (réactions 2 et 3) sont quasi totales et par conséquent, que la réactivité des espèces monoxygénées est très élevée, ce qui avait été déjà constaté par quelques auteurs<sup>205,206</sup>.

#### V-1-2-b. Influence de la puissance de la décharge

Contrairement au cas précédent, le débit en dioxyde de carbone est fixé et la puissance et par conséquent la quantité d'électrons induits augmentent. L'évolution de la composition du plasma en fonction de la puissance pour un débit de 10 sccm est présentée figure II-33.

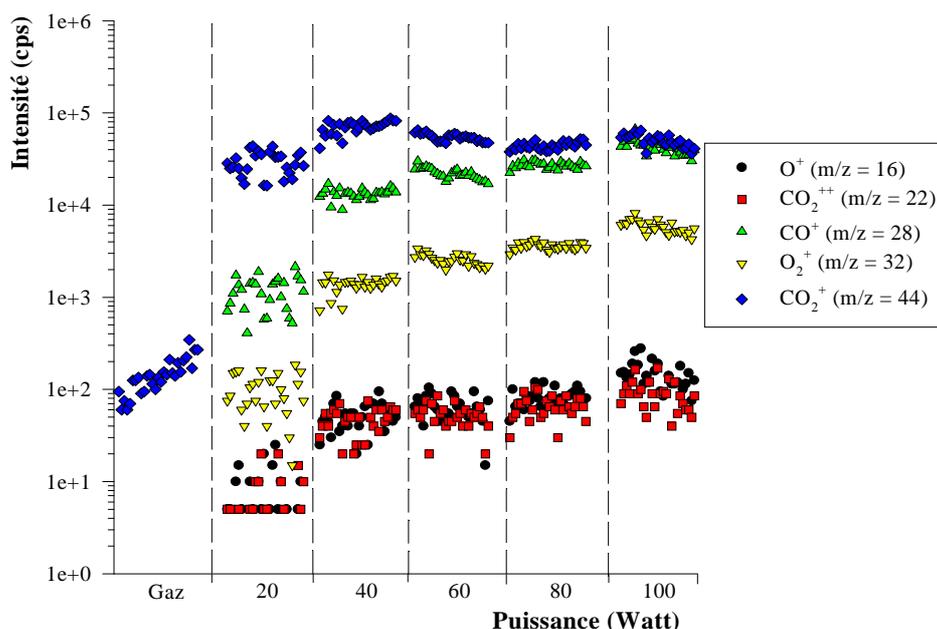


Figure II-33 : Evolution de la composition du plasma de CO<sub>2</sub> en fonction de la puissance de la décharge (d = 25,5 cm, D = 10 sccm, Ei = 70 eV).

Mis à part pour le dioxyde de carbone, l'ensemble des pressions partielles des espèces oxygénées augmentent avec la puissance de décharge. En effet, cette dernière en favorisant l'ionisation de la molécule de dioxyde de carbone, conduit à un accroissement de la quantité d'électrons étant à l'origine de réactions de dissociation moléculaire.

Une bonne approche pour traduire ce phénomène est d'employer le paramètre  $P/DM^{207}$  où P représente la puissance de la décharge, D le débit de gaz et M sa masse molaire. Ce paramètre universel représente l'énergie fournie par unité de masse de gaz et permet la caractérisation du phénomène de dissociation. Le tracé présenté pour le dioxyde de carbone (figure II-34), a été établi à partir des études réalisées en fonction de la puissance de traitement et en fonction du débit de gaz.

Il apparaît très nettement que le dioxyde de carbone suit un processus de dissociation variant de façon linéaire avec la puissance et de manière inversement proportionnelle au débit de gaz appliqué. Par ailleurs, ce tracé confirme la forte dépendance existant entre ces deux paramètres. Cette même étude sera réalisée pour le plasma d'eau et pour le mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O afin de comparer les différents processus de dissociation.

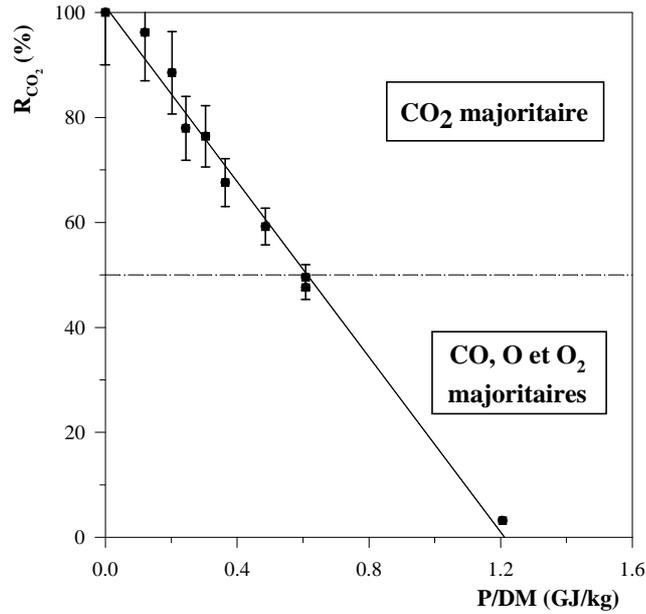


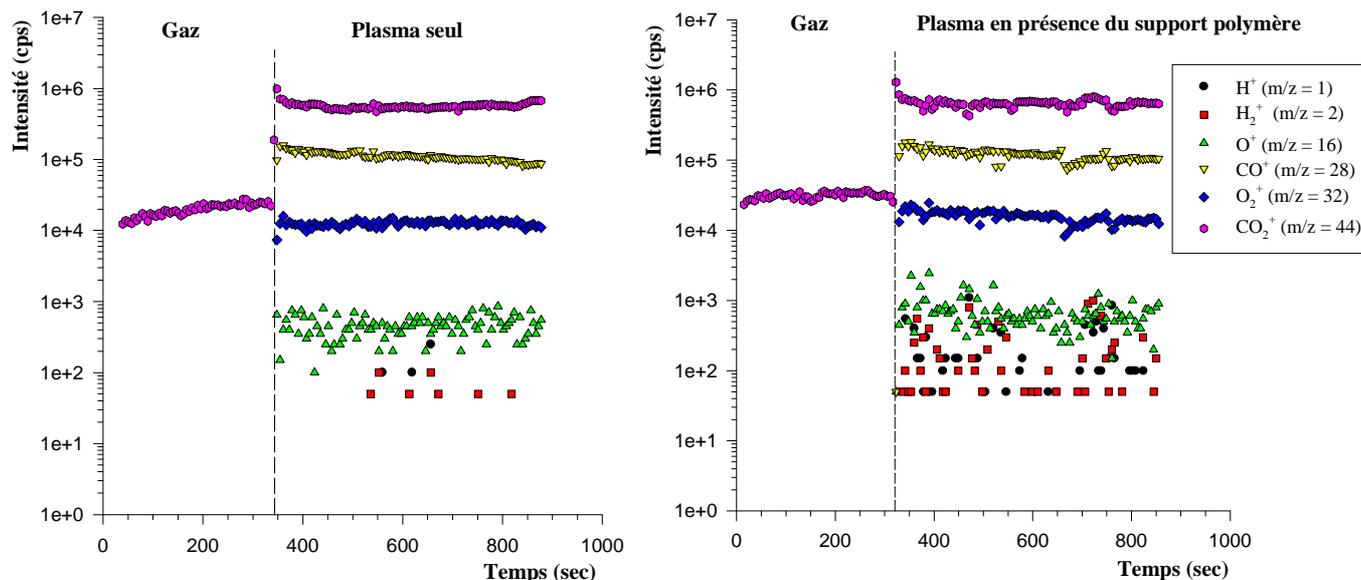
Figure II-34 : Evolution du taux de CO<sub>2</sub> dans la phase plasma en fonction du paramètre P/DM ( $R_x = 100 \times I_x / I_{totale}$ ).

### V-1-3. ETUDE DES REACTIONS A L'INTERFACE PLASMA-POLYMERE

Cette étude a été effectuée pour tenter de comprendre les phénomènes se déroulant à l'interface plasma-polymère. Pour cela, une procédure d'analyse a été mise au point et une étude comparative a permis de conclure sur les réactions interfaciales.

Dans le cas d'une étude plasma-polymère, la spectrométrie de masse fournit des informations sur les espèces neutres du plasma et sur celles éjectées au cours du traitement. Or, la concentration relative de ces dernières au voisinage de la surface résulte de la compétition entre leur vitesse de formation et leur vitesse d'élimination par le flux de gaz. Ainsi, une puissance et un débit élevés, qui ont respectivement pour effet d'accroître la vitesse de dégradation et la stabilité de la phase plasma, constituent des conditions favorables à la détection de produits de dégradation. Ceci nous a conduits à retenir les paramètres suivants : P = 100 Watts, D = 20 sccm. Les résultats de l'évolution temporelle des différentes espèces plasmagènes en présence ou non du support sont présentés sur les figures II-35 et II-36.

Le support est initialement placé dans le courant gazeux au niveau de la tête d'extraction (d = 25,5 cm), le plasma est amorcé environ 5 à 6 minutes après le début de l'analyse.



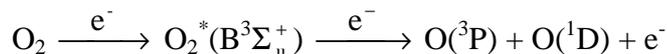
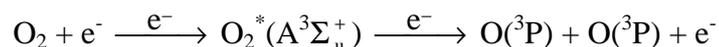
Figures II-35 et II-36 : Evolution temporelle de la composition du plasma de CO<sub>2</sub> seul et en présence du polyéthylène (P = 100 Watts, D = 20 sccm, Ei = 70 eV).

On observe consécutivement à l'amorçage du plasma, une dissociation rapide de la molécule de dioxyde de carbone se caractérisant par la présence des espèces oxygénées précédemment citées. Cependant, le spectre obtenu en présence du film polymère (figure II-36) montre nettement l'apparition d'hydrogène sous formes atomique (H<sup>+</sup>) et moléculaire (H<sub>2</sub><sup>+</sup>). La formation de ces espèces peut s'expliquer par le processus de dégradation superficielle. En effet, la dégradation du polyéthylène se traduit initialement, via la coupure de liaisons, par l'élimination d'atomes d'hydrogène qui peuvent ensuite se recombinaer dans la phase gazeuse et conduire à la formation d'hydrogène moléculaire. Ce mécanisme conduisant à la création de sites radicalaires constitue la voie principale de dégradation du polyéthylène par traitement plasma. S'il se forme d'autres fragments stables dans le domaine de masse analysé (0 à 542 u.m.a.), ils sont en trop faible quantité pour pouvoir être détectés.

#### V-1-4. ESPECE PLASMAGENE RESPONSABLE DE LA DEGRADATION

Le processus de dégradation est très souvent associé pour les plasmas oxygénés à la présence d'oxygène atomique issu en particulier de la dissociation du dioxyde de carbone et/ou de l'oxygène moléculaire<sup>208</sup> :





où  $\text{O}(^3P)$  et  $\text{O}(^1D)$  représentent respectivement les états de base et métastable de l'oxygène atomique et  $\text{O}_2^*(A^3\Sigma_u^+)$  et  $\text{O}_2^*(B^3\Sigma_u^+)$ , les deux états excités de la molécule d'oxygène.

La figure II-37 présente la dépendance entre la quantité d'oxygène atomique détectée par spectrométrie de masse et la perte de masse estimée par les mesures gravimétriques.

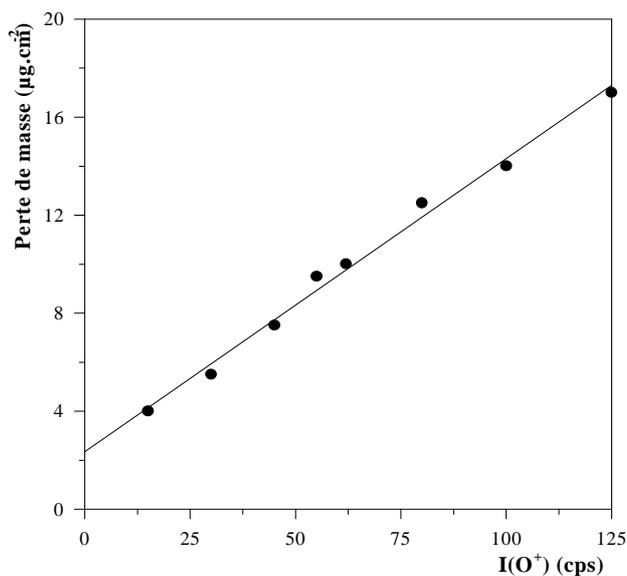


Figure II-37 : Corrélation entre la perte de masse et l'intensité de l'oxygène atomique présent dans la phase plasma  $\text{CO}_2$  ( $D(\text{CO}_2) = 10$  sccm,  $E_i = 70\text{eV}$ ).

Une corrélation linéaire inattendue ( $r^2 = 0,991$ ) entre ces deux paramètres est observée qui semble confirmer le rôle important de l'oxygène atomique sur le processus de dégradation, d'autant que seule cette espèce suit une telle évolution. A noter que d'autres études telles que le dosage en phase gazeuse<sup>209</sup> et la RPE<sup>210</sup> ont également montré l'existence d'une corrélation entre densité d'oxygène atomique et dégradation des polymères.

## V-2. CARACTERISATION DE LA PHASE PLASMA $\text{H}_2\text{O}$

Suivant le même principe, le plasma d' $\text{H}_2\text{O}$  est étudié. Cependant, la difficulté à contrôler le débit gazeux ne nous permet pas d'étudier son influence.

V-2-1. COMPOSITION INITIALE DU GAZ

Le spectre de masse (figure II-38) montre, outre la présence du pic principal de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}^+$  : 18 u.m.a.), trois signaux ( $\text{HO}^+$  : 17 u.m.a.,  $\text{O}^+$  : 16 u.m.a. et  $\text{H}_2^+$  : 2 u.m.a.) relatifs à sa décomposition dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse (énergie de dissociation de la molécule d'eau  $E_{\text{diss}} = 5,1 \text{ eV}$  contre  $5,5 \text{ eV}$  pour la molécule de  $\text{CO}_2$ )<sup>211</sup>.

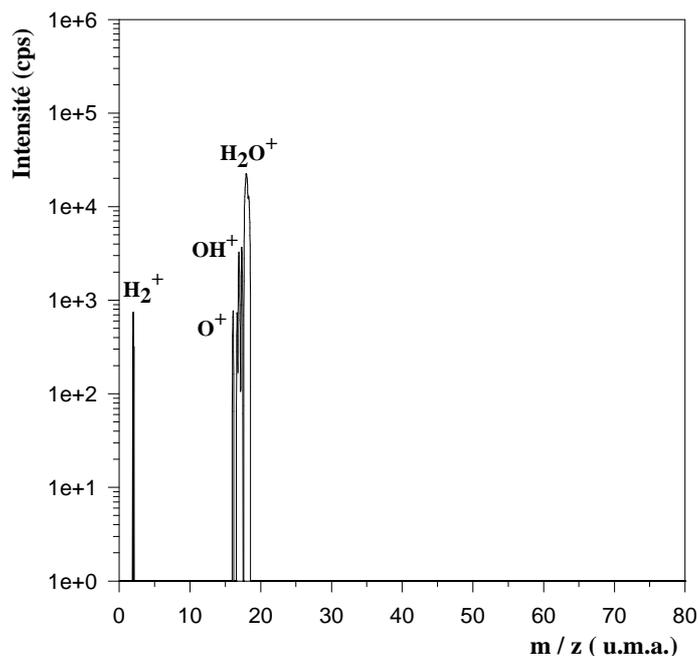


Figure II-38 : Spectre de masse des neutres détectés dans la vapeur d'eau ( $D(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ sccm}$ ,  $E_i = 70 \text{ eV}$ ).

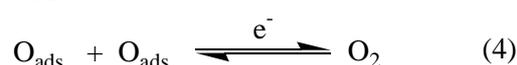
V-2-2. ANALYSE DU PLASMA  $\text{H}_2\text{O}$

Par rapport au courant gazeux sans plasma, le spectre de masse du plasma d'eau ne présente qu'un pic supplémentaire ( $\text{O}_2^+$  : 32 u.m.a.). Cependant, il est à noter une nette évolution des pressions partielles des différentes espèces initialement présentes (tableau II-7).

Molécule	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{OH}^+$	$\text{O}^+$	$\text{H}_2^+$	$\text{O}_2^+$
$I_v$ (%)	100	12	4	4	0
$I_p$ (%)	100	82	82	182	82

Tableau II-7 : Intensités normalisées des pics relatifs aux espèces détectées dans le courant de vapeur d'eau ( $I_v$ ) et dans le plasma d'eau ( $I_p$ ).

Ces résultats montrent que le phénomène de fragmentation de la vapeur d'eau dans la chambre d'ionisation s'avère négligeable lors de l'étude de la phase plasma. Il est ainsi possible de décrire les réactions se déroulant dans la phase plasma de la façon suivante :



$O_{\text{ads}}$  : Oxygène atomique adsorbé sur les parois du réacteur.

Enfin, l'absence d'hydrogène atomique révèle son importante réactivité dans la réaction de recombinaison suivante :



#### V-2-2-a. Influence de la puissance de la décharge

Sous l'effet de la puissance, on constate une augmentation de la proportion des espèces dans la phase plasma (figure II-39) mais la dissociation semble peu évoluer. L'une des raisons invoquées est la facile fragmentation de la molécule d'eau.

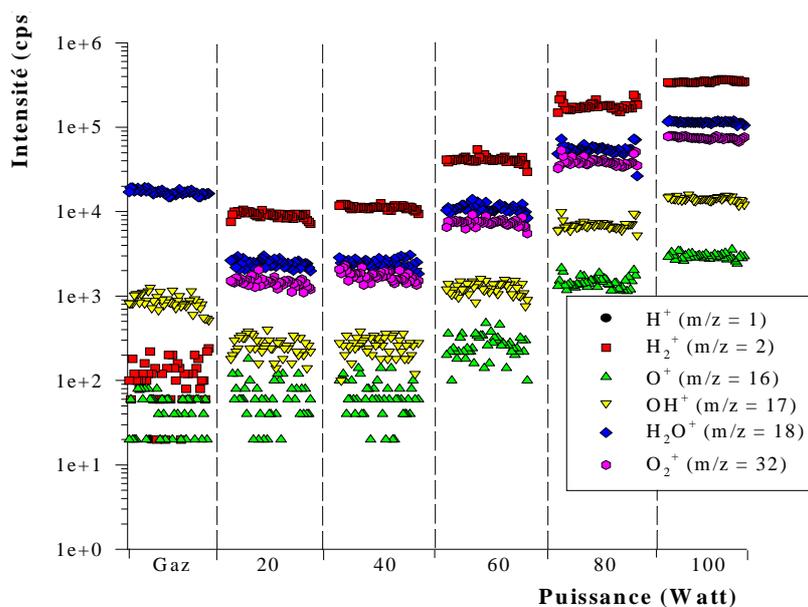


Figure II-39 : Evolution de la composition du plasma d'eau en fonction de la puissance de la décharge ( $D(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ sccm}$ ,  $E_i = 70 \text{ eV}$ ).

Le tracé du taux de présence de molécules d'H<sub>2</sub>O dans la phase plasma en fonction du paramètre P/DM est représenté sur la figure II-40.

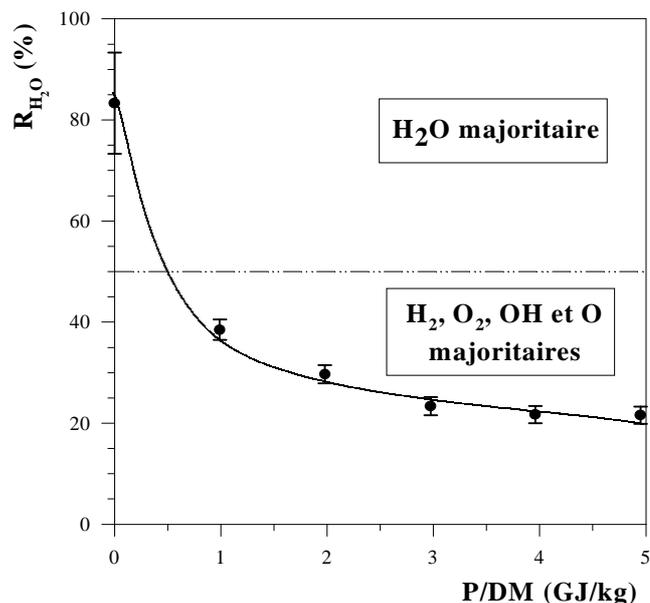


Figure II-40 : Evolution du taux de H<sub>2</sub>O dans la phase plasma en fonction du paramètre P/DM ( $R_x = 100 \times I_x / I_{\text{totale}}$ ).

Contrairement à ce qui a été observé pour le dioxyde de carbone, la fragmentation de la molécule d'H<sub>2</sub>O s'opère rapidement lors de l'augmentation de la puissance et ce, quel que soit le débit. Une évolution similaire est également indiquée par Ihara et coll.<sup>212</sup>. Les différences d'énergies de dissociation et de recombinaison sont très certainement à l'origine de cette observation.

### V-2-3. ETUDE DES REACTIONS A L'INTERFACE PLASMA-POLYMERE

Le plasma d'H<sub>2</sub>O entraînant la formation d'hydrogène moléculaire en forte quantité, seule la détection d'hydrogène atomique peut caractériser l'existence d'un processus de dégradation. Or aucune trace de celui-ci n'apparaît lors de l'analyse. Le faible pouvoir dégradant du plasma d'H<sub>2</sub>O associé à une importante réactivité de l'hydrogène atomique issu du plasma est certainement à l'origine de cette observation. S'appuyant sur ces constatations, on peut envisager une réaction de recombinaison rapide de la forme :



avec H<sub>plasma</sub> et H<sub>deg</sub> représentant les atomes d'hydrogènes issus respectivement de la phase plasma et du processus de dégradation du polymère.

La faible contribution de cette réaction (estimée d'après les résultats précédents à environ  $10^1 - 10^2$  cps) ne permet pas, d'observer une augmentation significative de la quantité d'hydrogène moléculaire présent (dont l'intensité avoisine  $10^5 - 10^6$  cps).

### V-3. MELANGE GAZEUX CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

#### V-3-1. COMPOSITION INITIALE DU MELANGE

Les études ont révélé l'apparition de pics non attendus. Par rapport aux résultats obtenus antérieurement en milieu monogazeux, les espèces à 28, 29 et 30 u.m.a. ont pu être mis en évidence (figure II-41).

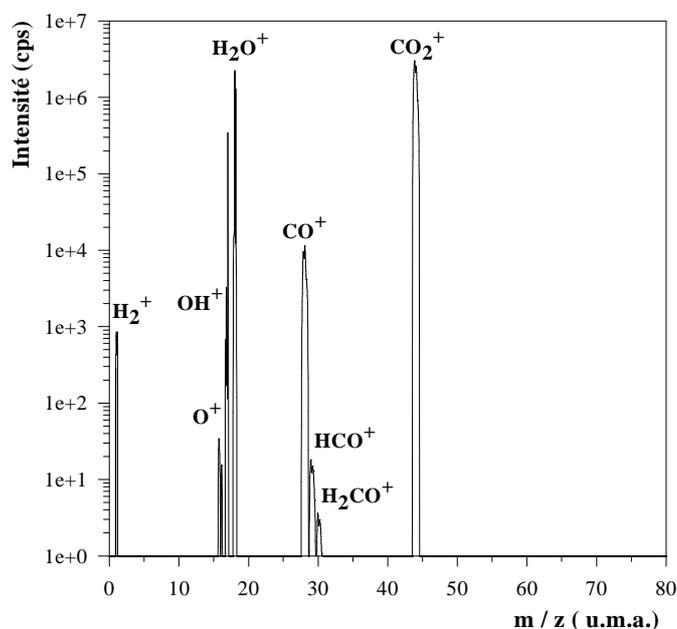


Figure II-41 : Spectre de masse des neutres détectés dans le mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
(D(CO<sub>2</sub>) = 3 sccm, D(H<sub>2</sub>O) = 3 sccm, E<sub>i</sub> = 70 eV).

La formation de l'espèce à 28 u.m.a. (CO<sup>+</sup>) est probablement liée à une fragmentation de la molécule de dioxyde de carbone combinée à celle de la molécule d'eau lors du bombardement électronique dans la chambre d'ionisation.

La présence des espèces à 29 et 30 u.m.a. est plus difficile à expliquer. Ihara et coll.<sup>213</sup> ont prouvé par spectrométrie de masse, la formation dans un mélange plasmagène CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, de méthanol (32 u.m.a.) mais également dans une moindre proportion de formaldéhyde (30

u.m.a.). La présence de peroxyde d'hydrogène (34 u.m.a.) et d'acide oxalique (90 u.m.a.) a par ailleurs été caractérisée par analyse chromatographique des produits gazeux formés<sup>213</sup>.

Dans notre cas, seule l'existence de formaldéhyde (29 et 30 u.m.a.) a pu être prouvée. La formation d'un tel produit est indiquée ci-dessous :

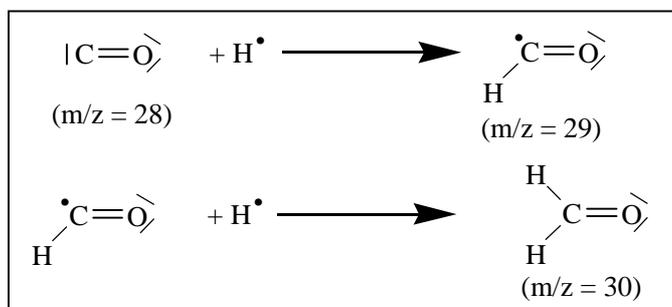


Figure II-42 : Réactions de formation du formaldéhyde dans le mélange plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

La présence de formaldéhyde dans le milieu gazeux est surprenante (Ihara<sup>213</sup> l'ayant uniquement caractérisée en phase plasma), nous pensons, en fait, que celui-ci se forme au sein même de la chambre d'ionisation suite à la dissociation des molécules d'eau et de dioxyde de carbone. Une recombinaison très rapide semble donc avoir lieu.

### V-3-2. ANALYSE DU MELANGE PLASMA CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Par rapport au milieu gazeux, on observe l'apparition de deux pics supplémentaires : CO<sub>2</sub><sup>++</sup> (22 u.m.a.), O<sub>2</sub><sup>+</sup> (32 u.m.a.). L'importante augmentation des pics relatifs à la présence de formaldéhyde (29 et 30 u.m.a.) suggère que ce dernier est ici majoritairement formé dans la phase plasma. Deux études faisant part de l'influence de la composition du mélange gazeux et de la puissance ont été réalisées.

#### V-3-2-a. Influence de la composition du mélange gazeux

A mesure que la proportion en dioxyde de carbone augmente dans le mélange gazeux (figure II-43), on constate que la quantité de formaldéhyde formé est de plus en plus importante. Ceci tend à prouver que la proportion en CO<sub>2</sub>, et surtout en CO, contrôle la formation de ce dérivé aldéhydique. Par ailleurs, on note toujours l'absence d'hydrogène atomique qui témoigne à nouveau de son importante réactivité.

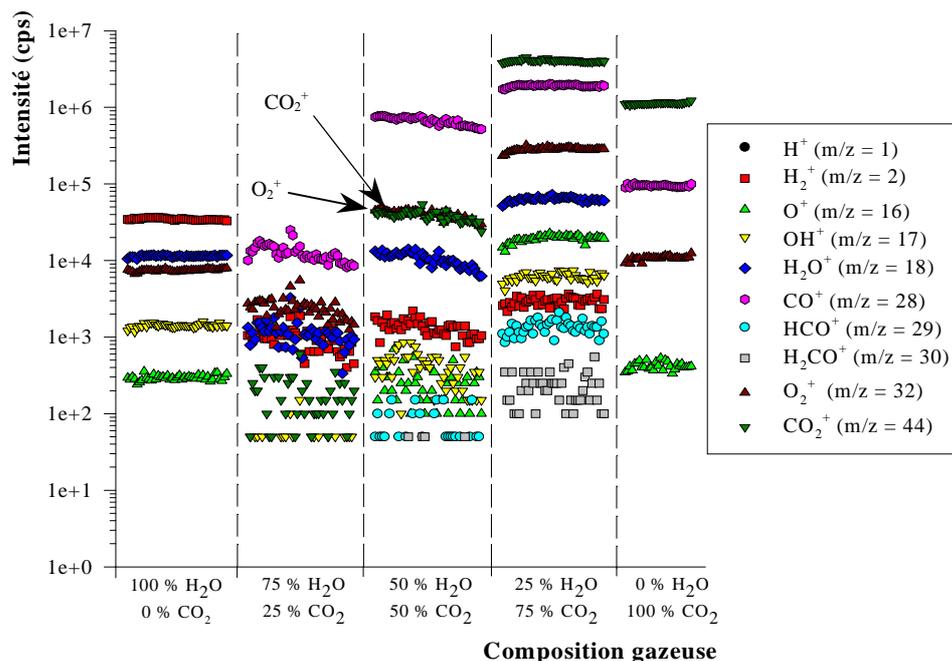


Figure II-43 : Evolution de la dissociation des gaz en fonction de leurs pourcentages respectifs (P = 100 W, D(H<sub>2</sub>O) = 3 sccm, D(CO<sub>2</sub>) variable).

#### V-3-2-b. Influence de la puissance de la décharge

Les analyses ont été réalisées à des puissances variant de 0 à 100 Watts et suivant trois compositions gazeuses données.

1. Majoritaire en eau (75 % H<sub>2</sub>O - 25 % CO<sub>2</sub>)
2. Intermédiaire (50 % H<sub>2</sub>O - 50 % CO<sub>2</sub>)
3. Majoritaire en dioxyde de carbone (25 % H<sub>2</sub>O - 75 % CO<sub>2</sub>)

Le seul résultat notable et commun aux trois spectres obtenus est que la formation de formaldéhyde se trouve favorisée pour de fortes proportions en dioxyde de carbone dans le plasma et pour des puissances élevées, la présence de monoxyde de carbone étant dans chaque cas, de plus en plus importante.

Le tracé du taux de CO<sub>2</sub> dans le mélange plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en fonction du paramètre P/DM est donné figure II-44.

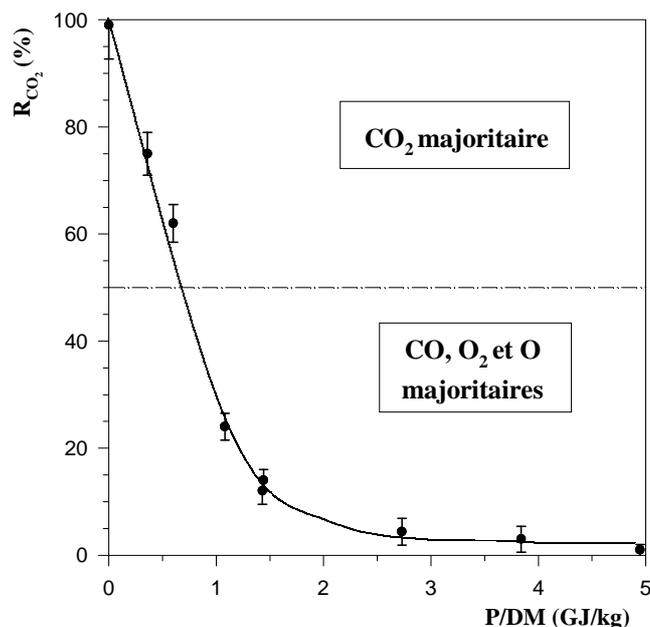
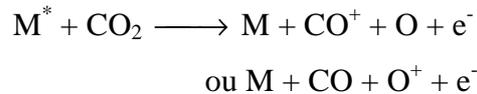


Figure II-44 : Evolution du taux de CO<sub>2</sub> dans le plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en fonction du paramètre P/DM ( $R_x = 100 \times I_x / I_{\text{totale}}$ ).

D'après les figures II-34 et II-40, on constate que le processus de dissociation du CO<sub>2</sub> est ici largement influencé par celui de l'H<sub>2</sub>O. Il semble ainsi que la dissociation de la molécule d'H<sub>2</sub>O entraîne la fragmentation de la molécule de CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'évolution observée ici n'est pas sans rappeler celle obtenue lors de l'étude de l'influence de la proportion d'H<sub>2</sub>O dans le mélange plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, sur la quantité d'acides superficiels (§ IV-1-1). L'espèce moléculaire CO<sub>2</sub> semble ainsi jouer un rôle important dans le processus de fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques.

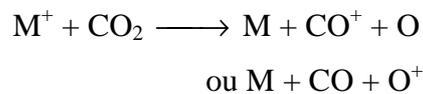
Le processus de dissociation du dioxyde de carbone par l'eau s'apparente à celui d'un mécanisme de transfert d'excitation<sup>214</sup>. En effet, dans les mélanges de gaz réactifs, il convient de considérer les transferts d'excitation entre espèces actives du plasma. Ces mécanismes s'ajoutent aux collisions électroniques dans la décharge et deviennent prépondérants en post-décharge où il n'y a plus de champ électrique pour donner de l'énergie aux électrons. Parmi tous les transferts d'excitation observables, on retrouve des transferts ionisants et des réactions sans ionisation. L'intérêt présenté par ce type de phénomène est généralement de rendre le milieu plasma plus fortement ionisé et/ou réactif, pour cela des mélanges type gaz rare (Ar-He) - gaz moléculaire (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) sont généralement employés. Dans notre cas, l'eau joue le même rôle que celui du gaz rare en transférant son énergie pour dissocier la molécule de CO<sub>2</sub>. Il nous est difficile de connaître la nature exacte du type de transfert, nous présentons ci-après les différents types de transferts possibles<sup>214</sup>.

- L'ionisation de Penning (transfert ionisant) :



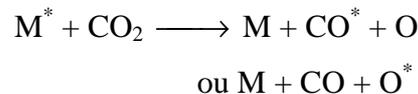
où M et M\* sont respectivement des espèces stable et métastable dérivées de l'eau (H<sub>2</sub>O\*, OH\*, ...). Il est nécessaire que l'espèce métastable possède une énergie proche de celle de l'espèce à ioniser (généralement 10 à 20 eV).

- Le transfert de charge (transfert ionisant) :



Ce type de transfert peut également être non dissociatif. Il possède généralement une constante de vitesse beaucoup plus importante que les réactions de type Penning.

- Enfin le transfert non ionisant :



Cette réaction se produit lorsque l'énergie de l'état métastable est beaucoup plus basse que l'énergie d'ionisation du gaz.

### V-3-3. ETUDE DES REACTIONS A L'INTERFACE PLASMA-POLYMERE

Aucune différence n'est à nouveau visible entre les spectres enregistrés sans et en présence du polyéthylène. On peut invoquer à cela des raisons identiques à celles données lors de cette même étude réalisée dans le plasma de vapeur d'eau (§ V-2-3).

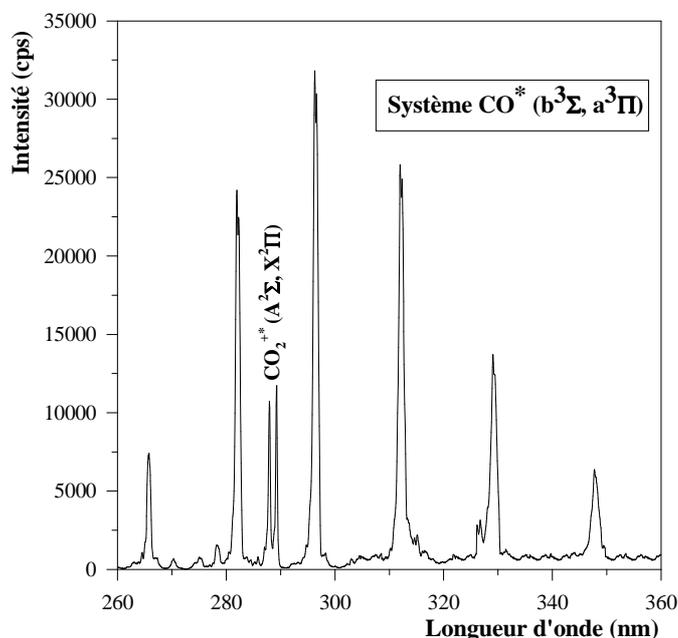
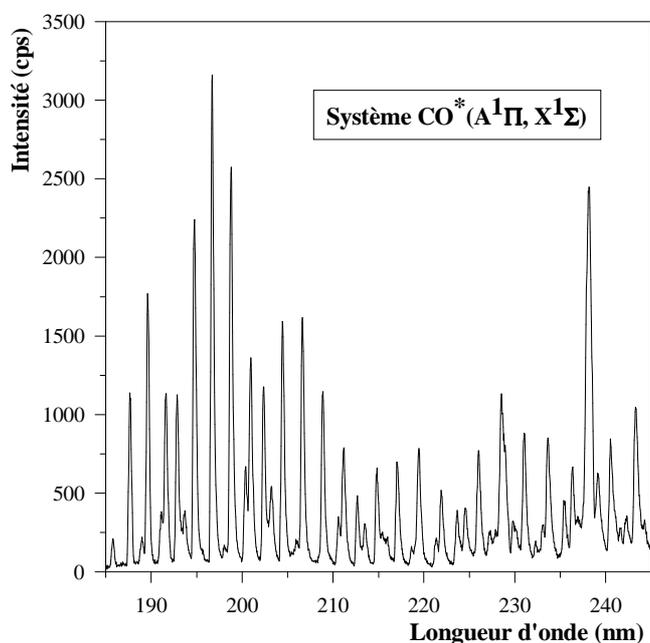
## VI. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE DE LA PHASE PLASMA ET DES INTERACTIONS PLASMA-POLYMERE

La spectroscopie d'émission optique constitue une technique très puissante d'analyse *in situ* des caractéristiques du plasma, elle permet l'obtention d'informations sur les espèces à

l'état excité dans la décharge micro-onde. Son application a ici pour but de confirmer mais également de compléter les résultats précédemment obtenus par spectrométrie de masse. Nous nous sommes en particulier intéressés aux interactions entre espèces excitées et surface du polymère.

## VI-1. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU PLASMA CO<sub>2</sub>

L'analyse a été réalisée sur une gamme de longueurs d'onde allant de 180 à 600 nm. Trois systèmes de la molécule CO ont pu être identifiés<sup>215,216</sup> : le 4<sup>ème</sup> système positif CO\* (A<sup>1</sup>Π→X<sup>1</sup>Σ) entre 186 et 240 nm, le 3<sup>ème</sup> système positif CO\* (b<sup>3</sup>Σ→a<sup>3</sup>Π) entre 260 et 360 nm et enfin le système "Angström" CO\* (B<sup>1</sup>Σ→A<sup>1</sup>Π) entre 400 et 570 nm. X<sup>1</sup>Σ correspond à l'état électronique fondamental de CO, tandis que A<sup>1</sup>Π et B<sup>1</sup>Σ représentent les états radiatifs. Les différences énergétiques de ces niveaux par rapport au niveau fondamental sont les suivantes : ΔE (X<sup>1</sup>Σ→A<sup>1</sup>Π) = 8,1 eV et ΔE (X<sup>1</sup>Σ→B<sup>1</sup>Σ) = 10,9 eV. b<sup>3</sup>Σ et a<sup>3</sup>Π sont associés à des états métastables avec des énergies respectivement de 10 et 6 eV par rapport au niveau fondamental. Les doublets à 288,3 et 289,6 nm sont attribués à la molécule ionisée CO<sub>2</sub><sup>+\*</sup> (A<sup>2</sup>Σ→X<sup>2</sup>Π). Les attributions des raies sont présentées dans les travaux d'Aouinti<sup>217</sup>.



Figures II-45 et II-46 : Spectres d'émission optique (185 – 245 nm, 260 – 360 nm)  
du plasma CO<sub>2</sub> (P = 100 W, D(CO<sub>2</sub>) = 10 sccm)

Les figures II-45 et II-46 présentent deux des trois systèmes  $\text{CO}^*$  décrits précédemment ( $\text{CO}^*$  ( $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ ) et  $\text{CO}^*$  ( $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ )) ainsi que le doublet de la molécule ionisée excitée  $\text{CO}_2^{+*}$  ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ). La phase plasma semble largement constituée d'espèces  $\text{CO}^*$ , cette molécule peut être produite, selon Butylkin<sup>218</sup>, soit par dissociation directe par impact électronique de la molécule de  $\text{CO}_2$  soit, indirectement à partir d'un état vibrationnel antisymétrique de  $\text{CO}_2$  (état intermédiaire avant la dissociation de  $\text{CO}_2$ ).

#### VI-1-1. ETUDE DES INTERACTIONS PLASMA-POLYMERE

Nous nous sommes attachés dans cette partie à l'étude des variations des intensités des bandes caractéristiques du dioxyde de carbone en présence ou non de polyéthylène. Parmi les nombreuses raies d'émission présentes, seules celles correspondant aux raies les plus intenses de chaque système ont été retenues. Leurs systèmes et positions sont rassemblés dans le tableau II-8.

Espèce	Système	Position (nm)
$\text{CO}^*$	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$	196,4
$\text{CO}^*$	$b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$	297,7
$\text{CO}^*$	$B^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$	451,1
$\text{CO}_2^{+*}$	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	288,3
$\text{CO}_2^{+*}$	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	289,6

Tableau II-8 : Systèmes et caractéristiques des raies retenues du plasma  $\text{CO}_2$ .

VI-1-1-a. Etude des variations temporelles des raies  $\text{CO}^*$  et  $\text{CO}_2^{+*}$  lors du traitement par plasma  $\text{CO}_2$  du polyéthylène

Les études (figure II-47) révèlent que, quelle que soit la nature des systèmes étudiés, l'intensité des raies en présence du polyéthylène est toujours plus faible, il existe donc un phénomène de consommation des espèces correspondantes. Cependant, ce phénomène apparaît nettement plus marqué pour les raies représentatives de l'espèce ionisée excitée  $\text{CO}_2^{+*}$ .

Ces résultats tendent à démontrer que cette dernière interagit avec la surface du matériau de façon plus importante que l'espèce excitée  $\text{CO}^*$ . Les espèces ionisées telle  $\text{CO}_2^{+*}$  sont en effet très énergétiques. Elles sont fortement réactives vis-à-vis d'une surface et paraissent contribuer de façon importante aux modifications observées, en particulier à la fonctionnalisation sous forme d'acide.

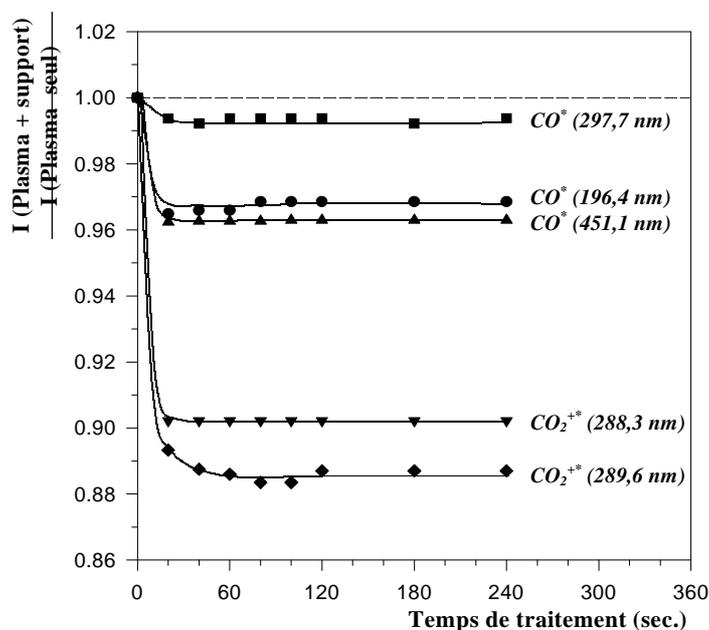


Figure II-47 : Evolution temporelle des rapports d'intensités normalisées des raies  $\text{CO}^*$  et  $\text{CO}_2^{+*}$  lors d'un traitement plasma de  $\text{CO}_2$  en présence du support polymère.

#### VI-1-1-b. Etude des variations temporelles des raies $\text{H}\alpha^*$ et $\text{H}\beta^*$ lors du traitement par plasma $\text{CO}_2$ du polyéthylène

Le spectre large effectué en présence du polyéthylène ne montre que peu de différences vis-à-vis du spectre enregistré pour le plasma seul. Néanmoins, l'apparition d'une raie de faible intensité à 485,7 nm caractérise l'apparition d'hydrogène atomique  $\text{H}\beta^*$  ( $\lambda = 485,7 \text{ nm}$ ) dans le milieu plasma (figure II-48). Concernant la raie  $\text{H}\alpha$  ( $\lambda = 655,9 \text{ nm}$ ), son intensité est trop faible pour détecter une évolution significative.

Cette observation confirme ainsi les résultats précédemment obtenus par spectrométrie de masse indiquant l'apparition d'hydrogène atomique et moléculaire lors du traitement plasma  $\text{CO}_2$  (chapitre II § V-1-3). L'inexistence en spectroscopie d'émission optique de raies  $\text{H}_2^*$  ne permet pas de confirmer la réaction de recombinaison rapide décrite précédemment entre atomes d'hydrogène.

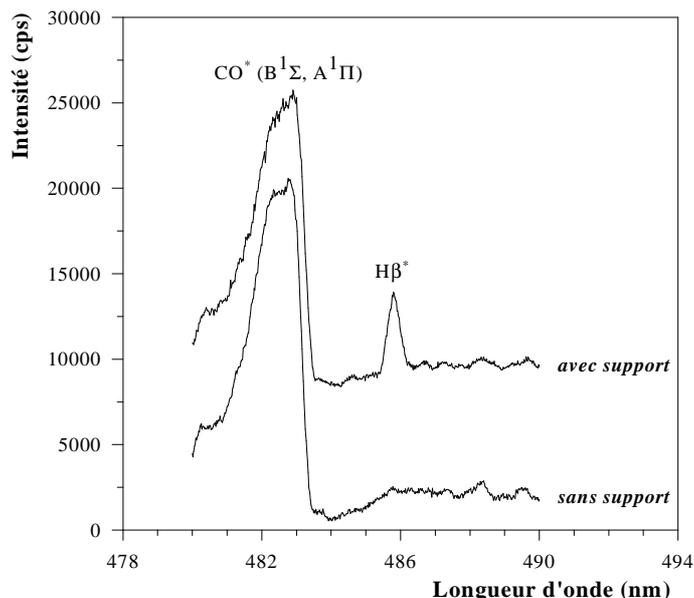


Figure II- 48: Spectre d'émission optique (478 – 494 nm) du plasma CO<sub>2</sub> sans et en présence du support polyéthylène (P = 100 W, D(CO<sub>2</sub>) = 3 sccm).

Son évolution (figure II-49) permet de remarquer que la décomposition de la surface avec émission d'atomes d'hydrogène est quasi immédiate et qu'elle atteint un maximum après une à deux minutes de traitement. Par la suite, le dégagement d'hydrogène est moins marqué, dû sans doute aux processus de réticulation et de cristallisation qui tendent à limiter la dégradation du polymère.

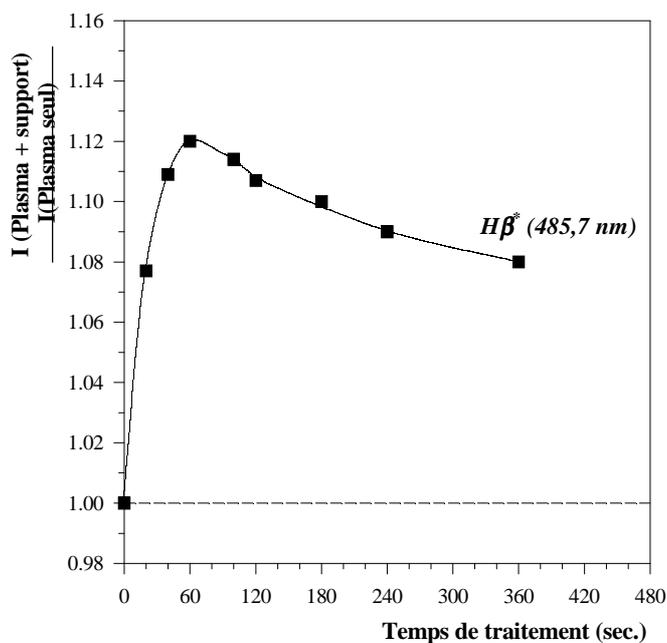
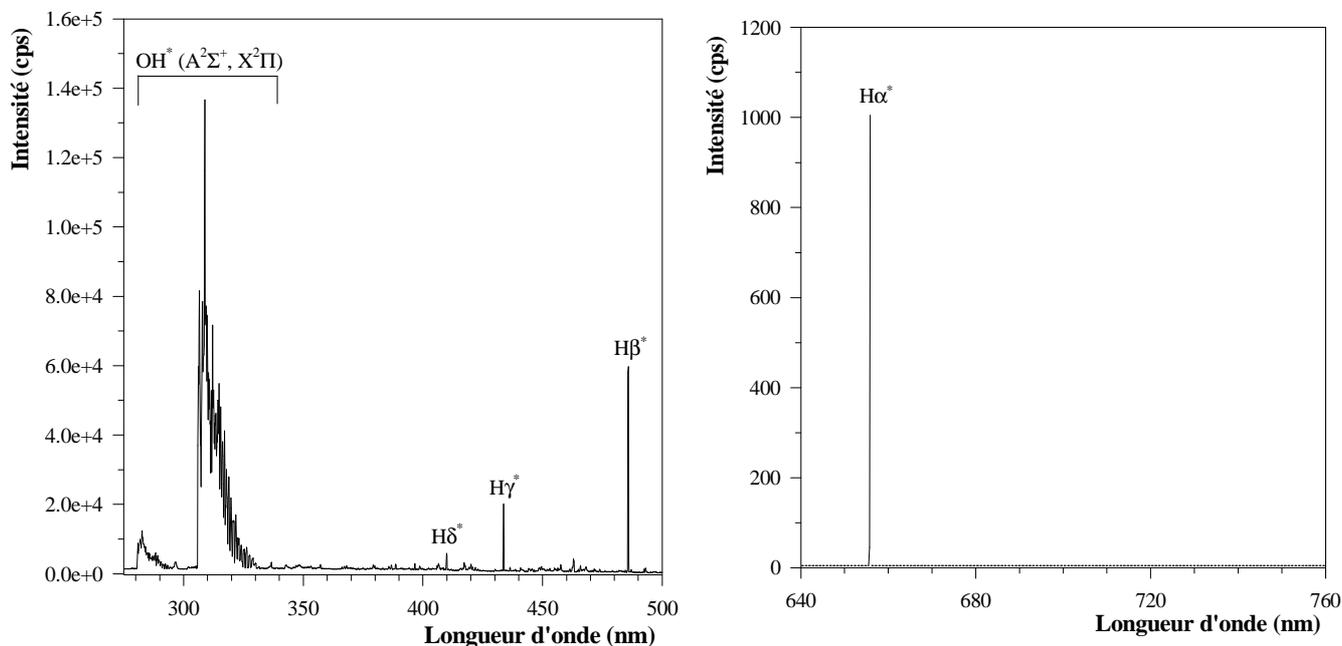


Figure II-49 : Evolution temporelle des rapports de l'intensité normalisée de la raie Hβ\* lors d'un traitement plasma de CO<sub>2</sub> en présence du support polymère.

## VI-2. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU PLASMA H<sub>2</sub>O

Les spectres suivants (figure II-50 et II-51) présentent les différentes espèces excitées d'un plasma d'eau.



Figures II-50 et II-51 : Spectre d'émission optique (275 –500 nm, 640 – 760 nm) du plasma d'eau (P = 100 W, D(H<sub>2</sub>O) = 3 sccm).

Les attributions révèlent la présence des espèces OH\* et H\*, aucune autre espèce oxygénée ou hydrogénée n'apparaît. Le tableau II-9 rend compte de l'attribution des différentes raies (ou bandes) présentes<sup>219,220,221</sup>.

Espèce	Système	Position (nm)
OH*	(A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> → X <sup>2</sup> Π)	260-297 306-324
Hδ*	(H, n= 6 → n =2)	409,9
Hγ*	(H, n= 5 → n =2)	433,6
Hβ*	(H, n= 4 → n =2)	485,8
Hα*	(H, n= 3 → n =2)	655,9

Tableau II-9 : Systèmes et caractéristiques des raies du plasma d'eau.

### VI-2-1. ETUDE DES INTERACTIONS PLASMA-POLYMERE

Nous avons retenu pour cette étude deux raies d'émission caractéristiques : la raie à 308,9 nm de la bande  $\text{OH}^*$  et la raie  $\text{H}\beta^*$  à 485,8 nm. Les résultats sont présentés figure II-52.

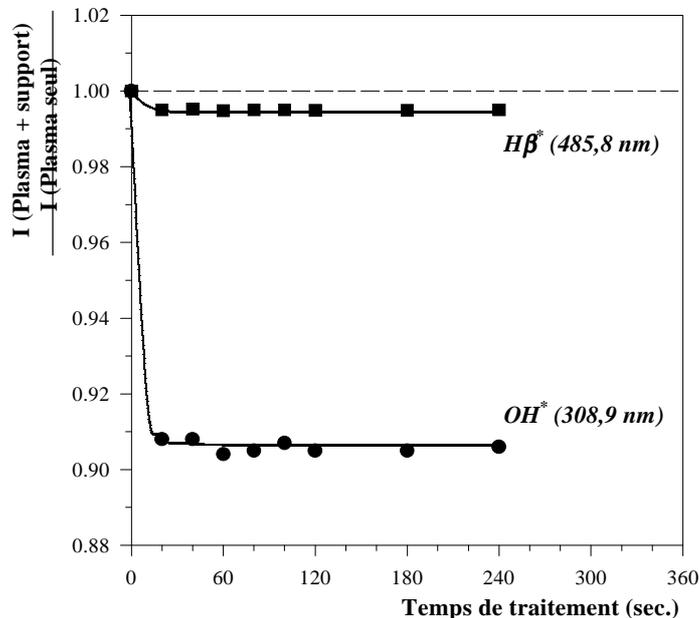


Figure II-52 : Evolution des rapports d'intensités normalisées des raies  $\text{OH}^*$  et  $\text{H}\beta^*$  lors d'un traitement plasma de  $\text{H}_2\text{O}$  en présence du polyéthylène.

Comme précédemment, la consommation des deux espèces est différente. Les espèces excitées  $\text{OH}^*$  sont plus fortement consommées donc interagissent de façon plus importante avec la surface du support. Les plasmas d'eau sont caractérisés par leur capacité à incorporer en surface majoritairement des fonctions type alcool<sup>222</sup>. L'intensité du pic  $\text{H}\beta^*$  évolue plus faiblement, une compétition à l'interface entre incorporation et élimination peut être à l'origine de cette observation.

### VI-3. LE MELANGE PLASMAGENE $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Après avoir effectué l'étude du mélange plasmagène  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  par spectrométrie de masse, nous avons complété celle-ci par une étude par spectroscopie d'émission optique.

Il n'y a, à notre connaissance, aucune étude spectroscopique relative à ce sujet. Notre but n'est en aucun cas une caractérisation complète de ce mélange mais concerne uniquement l'observation de nouveaux pics par rapport aux spectres d'émission optique du dioxyde de

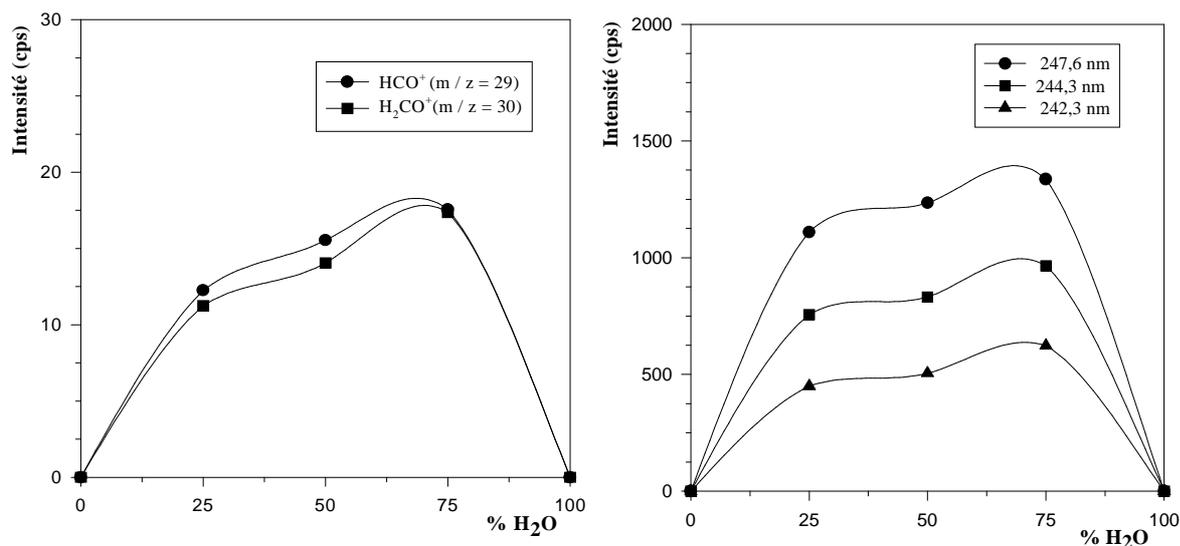
carbone ou de l'eau purs. Nous avons pu caractériser la présence de nouvelles bandes dont la liste est donnée tableau II-10.

Longueur d'onde $\lambda$ (nm)	Intensités
218,7	++
227,3	++
229,8	+
239,2	+
241,6	+
242,3	+

Tableau II-10 : Liste des nouvelles raies détectées lors de l'analyse du plasma CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O  
(++ : forte intensité, + : intensité moyenne).

Après avoir vérifié que ces bandes ne provenaient pas de molécules d'azote résiduel<sup>138</sup>, nous avons cherché à connaître leur provenance. Logiquement, nous avons pensé à la présence des espèces neutres H-C=O et H<sub>2</sub>C=O que nous avons précédemment caractérisées par spectrométrie de masse.

Nous avons réalisé une étude visant à conforter cette hypothèse. Nous avons pour cela comparé l'évolution en fonction de la composition du plasma des intensités des signaux des espèces neutres H-C=O et H<sub>2</sub>C=O mesurées en spectrométrie de masse avec les intensités des raies précédemment détectées par spectroscopie d'émission optique (figures II-53 et II-54).



Figures II-53 et II-54 : Comparaison de l'évolution des intensités des espèces neutres H-C=O et H<sub>2</sub>C=O détectées par spectrométrie de masse avec les intensités des nouvelles raies détectées par spectroscopie d'émission optique en fonction de la composition du plasma.

Les résultats montrent des évolutions relativement similaires. Cependant, ces observations ne permettent pas d'affirmer avec certitude que ces raies sont attribuables à la présence de  $\text{H-C=O}^*$  et/ou  $\text{H}_2\text{-C=O}^*$ . Seule une étude spectroscopique du plasma froid de formaldéhyde permettrait de conclure définitivement sur la présence de ces nouvelles raies.

## **VII. CONCLUSION**

La surface irradiée du support subit un certain nombre de modifications physico-chimiques qu'il est indispensable de caractériser afin d'évaluer leurs incidences sur les réactions de post-fixation ultérieures. Parmi ces modifications, la plus importante est évidemment la fonctionnalisation superficielle du matériau puisque c'est à partir des fonctions créées par le traitement plasma que la fixation covalente du catalyseur s'opérera.

Les conditions retenues doivent ainsi permettre l'incorporation d'une proportion importante d'acides carboxyliques superficiels mais il faut également limiter les phénomènes annexes tels que dégradation, cristallisation et réticulation, afin de conserver les propriétés initiales pour lequel le matériau a été choisi.

Tous ces aspects de la modification physico-chimique du matériau ont donc été étudiés, leurs influences sur les propriétés physico-chimiques du polyéthylène sont présentées ci-après.

### **1. La fonctionnalisation**

L'objectif essentiel de ce chapitre consistait en la création d'un maximum de sites carboxyliques superficiels dans le but d'optimiser le rendement catalytique de notre complexe métallocène supporté. Pour les conditions de traitement plasma retenues ( $P = 40 \text{ W}$ ,  $t = 1 \text{ min}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $D(\text{CO}_2) = 10 \text{ sccm}$ ), la densité de fonctions acide atteint  $3,0 \text{ sites par nm}^2$  (soit en moyenne un site tous les  $5,8 \text{ \AA}$ ). Ce résultat s'avère satisfaisant en comparaison d'études menées au Laboratoire. Afin d'optimiser encore ce résultat, nous avons étudié l'efficacité d'un mélange plasma  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats de cette étude ont montré que contrairement à ce que l'on avait supposé initialement, l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}$  dans la phase plasma ne contribuait pas à améliorer la proportion d'acides en surface du polyéthylène. Des études *in situ* de la phase plasma ont été réalisées afin d'appréhender le rôle des différentes espèces actives.

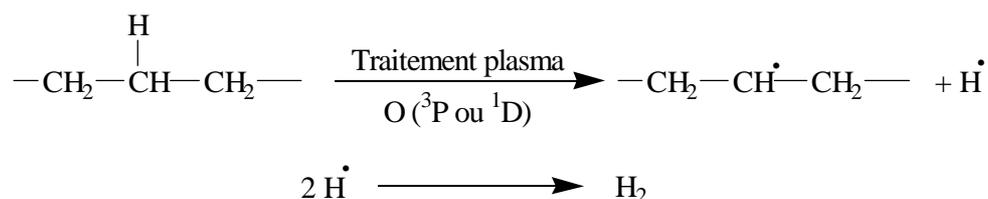
Les analyses ont ainsi révélé que les espèces  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{CO}_2^{+*}$  semblaient être à l'origine de la création d'acides. Or, il est montré que l'addition d' $\text{H}_2\text{O}$  favorise de façon très nette leurs dissociations sous forme d'espèces  $\text{CO}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{O}_2$  via un mécanisme de transfert d'excitation. De plus, une réaction de recombinaison s'opérant dans le milieu plasma entre les atomes d'hydrogène issus du plasma d' $\text{H}_2\text{O}$  et les molécules de  $\text{CO}$  provenant de la dissociation de  $\text{CO}_2$ , conduit à la formation de formaldéhyde dont la proportion peut atteindre de 6 à 8 % suivant les conditions de traitement.

Ces observations permettent ainsi de mieux comprendre le rôle inhibiteur de l' $\text{H}_2\text{O}$ , dans le mélange  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , sur la fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques.

## 2. La dégradation

Les études réalisées par mesures gravimétriques ont indiqué que, pour les conditions de traitement plasma retenues ( $t = 1$  min.), la perte de masse s'avère relativement limitée (environ  $8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Ceci est confirmé l'observation de la surface par microscopie à force atomique.

Parallèlement à ces observations, l'apparition d'hydrogène atomique et/ou moléculaire lors de l'étude des interactions plasma  $\text{CO}_2/\text{polyéthylène}$  est prouvée par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique. Par corrélation avec les mesures gravimétriques, il est par ailleurs montré que l'oxygène atomique de niveau excité  $\text{O}^3\text{P}$  et/ou  $\text{O}^1\text{D}$  créé par la décharge plasma  $\text{CO}_2$  semble largement responsable de ce processus. D'un point de vue chimique, la perte de fragments hydrogénés suggère le mécanisme suivant :



Par la suite, le radical formé sur la chaîne pourra conduire soit par élimination d'un second hydrogène vicinal à la formation d'une double liaison (insaturation), soit par recombinaison avec un radical d'une autre chaîne hydrocarbonée, à une réticulation. Mais au vue des résultats, il apparaît qu'il se produit majoritairement une addition atomique ou moléculaire d'espèces plasmagènes contribuant ainsi à la fonctionnalisation superficielle.

### 3. La cristallisation

Les radiations U.V. du plasma provoquent une augmentation de la cristallisation superficielle (environ 5 %) sans changement structural. Une réorganisation spatiale est par ailleurs, observée par migration des défauts *gauche* dans les zones cristallines (de conformations *trans*). Pour les conditions retenues, ces modifications restent négligeables et n'affecteront ainsi que très faiblement les réactions de post-fixation.

### 4. La réticulation

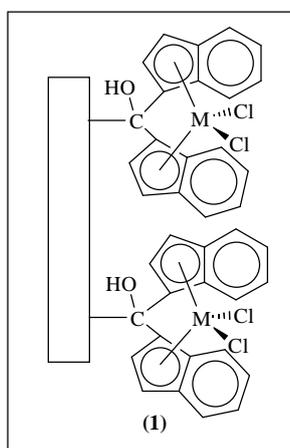
Le traitement plasma CO<sub>2</sub> sur un film de polyéthylène n'entraîne pas de hausse notable du processus de réticulation. Ceci semble dû entre autres, à l'absence de radiations U.V. de longueurs d'onde inférieures à 160 nm et de sites chromophores au sein du polyéthylène.

Finalement, une faible puissance de décharge (40 W) associée à un faible temps de traitement (1 min.) sont des conditions propices pour une fonctionnalisation sous forme d'acides carboxyliques sans grandes modifications physico-chimiques. Même s'il se produit une légère réticulation et cristallisation superficielles, leurs conséquences restent positives. En effet, ces deux processus par effet "barrière" limitent les échanges d'espèces entre surface et cœur du matériau<sup>152</sup>, en particulier, lors des réactions de post-fixation, ils empêchent toute exsudation des charges vers la surface du polymère (cf. analyse SIMS) et toute migration des réactifs vers la masse du matériau.

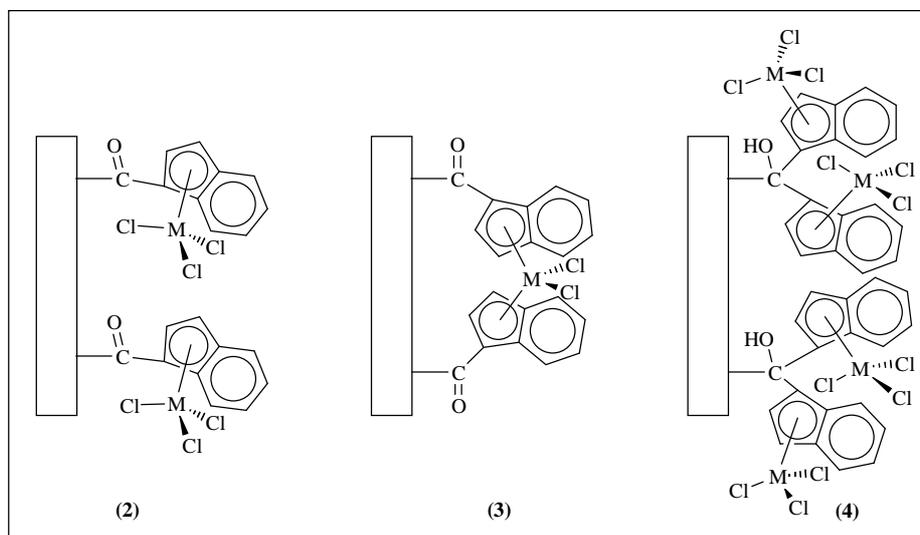
L'étude de la post-fixation peut donc être entreprise sans restriction, d'autant que l'accessibilité des fonctions a été prouvée grâce aux dosages spectrochimiques. Les fonctions dosées constituent donc toutes des sites potentiellement actifs.

Après l'étude des interactions physico-chimiques entre le plasma CO<sub>2</sub> et le support de polyéthylène haute densité, nous nous attachons maintenant à l'exploitation des sites carboxyliques créés superficiellement en vue de la fixation du catalyseur métallocène.

La méthode de synthèse retenue fait appel à une élaboration par étapes du catalyseur métallocène supporté. En effet, lors de la synthèse de catalyseurs ansés, la première étape consiste à établir le pontage entre les deux ligands. Cette opération ne peut être réalisée une fois le catalyseur formé de par la faible activité des ligands possédant alors un caractère aromatique. Ainsi, après la phase de fonctionnalisation par le traitement plasma, une première étape conduit à la fixation covalente des cycles indényle sur la surface du support. Le centre métallique catalytique est, dans une deuxième étape, incorporé au sein du système par l'établissement de liaisons métalliques. La structure catalytique pontée (1) présentée ci-après est attendue.



La synthèse entreprise peut cependant conduire, suivant la réactivité des différents constituants, à l'apparition d'autres structures catalytiques (notées 2, 3 et 4) pouvant entraîner la formation de chaînes polymères de structures et surtout de masses différentes.



Une caractérisation complète du système catalytique est, par conséquent, indispensable pour la détermination de la (ou des) structure(s) obtenue(s).

La suite de notre étude sera ensuite orientée vers l'évaluation des capacités catalytiques de notre complexe supporté. Nous nous attacherons tout particulièrement à étudier l'influence des conditions de polymérisation sur l'activité catalytique de notre système ainsi que sur la masse molaire des polymères synthétisés. Des essais de réutilisation du catalyseur supporté seront également effectués afin d'estimer sa stabilité dans le temps.

Enfin, technique prometteuse pour la compréhension des effets électroniques et stériques intervenant lors des processus de polymérisation, une modélisation moléculaire de notre système sera entreprise. Elle aura principalement pour but, d'une part, de déterminer la structure catalytique la plus stable d'un point de vue énergétique et, d'autre part, de décrire en détail les mécanismes de polymérisation en vue d'une corrélation avec les résultats expérimentaux.

## **I. SYNTHÈSE DU CATALYSEUR METALLOCÈNE SUPPORTÉ**

Tous les supports utilisés lors de cette étude ont été traités sur les deux faces dans les conditions plasma précédemment établies pour la création d'un maximum de sites acide carboxylique superficiels :  $P_i = 40 \text{ W}$ ,  $P_r < 0,02 \text{ W}$ ,  $t = 1 \text{ min.}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $D(\text{CO}_2) = 10 \text{ sccm}$ .

La fixation de molécules sur des surfaces étant très peu décrite dans la littérature, nous avons transposé, dans certains cas, les résultats de chimie en solution au milieu hétérogène. Les réactions ont fait, par conséquence, l'objet d'adaptations, en particulier les températures et durées des synthèses ainsi que les concentrations en réactifs ont été augmentées. En effet, les études précédemment réalisées au Laboratoire<sup>138,157,223</sup> ont montré l'importance de ces paramètres sur la fixation de molécules.

Les résultats présentés concernent la caractérisation du catalyseur supporté mais rendent également compte de la caractérisation de la fixation des ligands indényle seuls.

## I-1. PRETRAITEMENT DU SUPPORT FONCTIONNALISE

La réactivité des acides carboxyliques étant limitée, nous avons choisi d'opérer la fixation des ligands indényle via les chlorures d'acyle correspondants. Pour cela, les groupements carboxyliques du support prétraité plasma sont, dans un premier temps, mis à réagir en présence de chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ). Le film est ensuite lavé trois fois au tétrahydrofurane sec et séché sous vide à l'abri de la lumière et de l'humidité.

## I-2. FIXATION DES LIGANDS INDENYLE

Nous avons choisi de fixer l'indène en surface du support en nous inspirant des travaux de Nifant'ev et coll.<sup>224</sup> qui utilisent une base forte (KOH) pour activer l'indène dans le cadre d'une étude portant sur la préparation de bis(indényle)méthane.

Après avoir porté le mélange KOH/indène à reflux, celui-ci est refroidi et mis à réagir avec le support polymère prétraité et modifié, l'ensemble est porté à reflux pendant 16 heures (figure III-1).

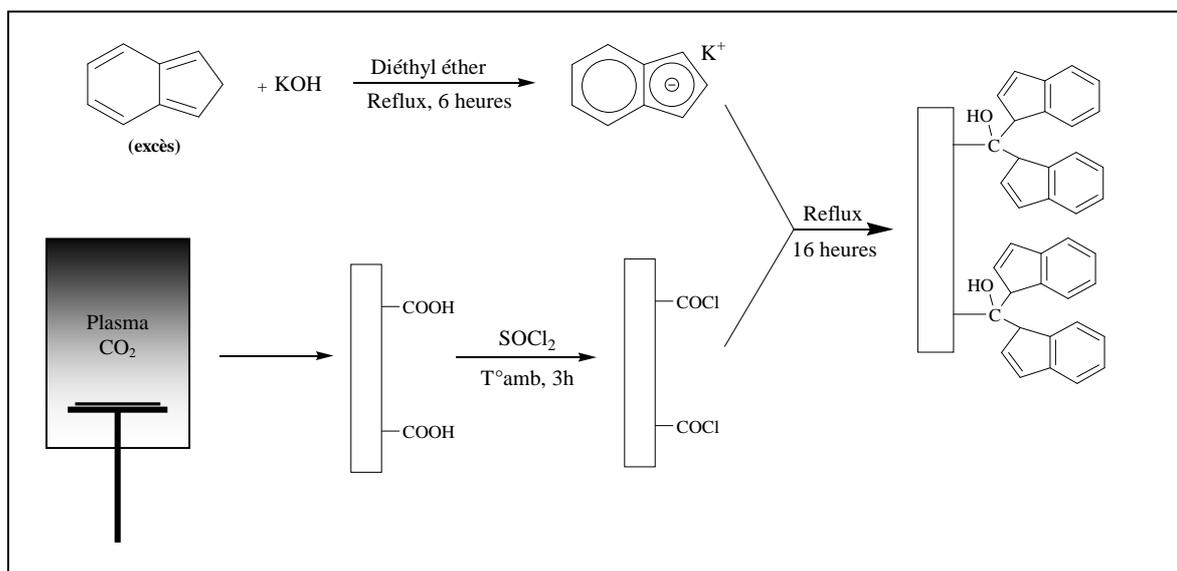


Figure III-1 : Schéma réactionnel de la fixation des ligands indényle.

Le mélange est ensuite refroidi et différents lavages sont effectués en vue d'éliminer toute trace de réactif adsorbé sur la surface. La formation du centre métallique catalytique est ensuite entreprise.

### I-3. REACTION AVEC LE TETRACHLORURE METALLIQUE<sup>12,112</sup>

Cette réaction se déroule en deux étapes. Dans une première étape, le film greffé indène est traité avec du n-butyllithium à température ambiante pendant 16 heures afin d'obtenir le dérivé aromatique correspondant (figure III-2). Après extraction du film de la solution, celui-ci est lavé plusieurs fois avec du tétrahydrofurane sec.

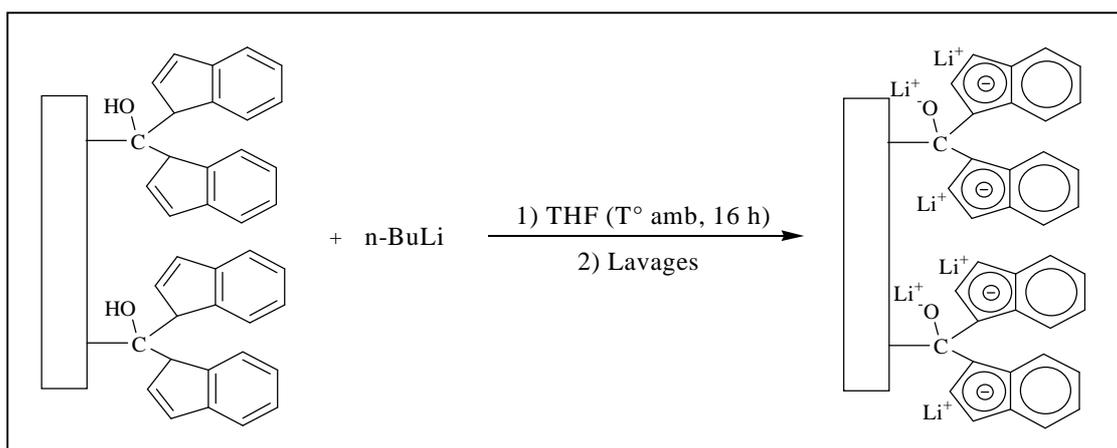


Figure III-2 : Schéma réactionnel d'activation des ligands indényle.

Dans la seconde étape, le film encore humide est mis en suspension dans une solution de tétrachlorure métallique  $MCl_4 \cdot 2THF$  ( $M = Zr$  ou  $Ti$ ) dans le tétrahydrofurane (THF) suivi d'une réaction à reflux de 18 heures (figure III-3). A nouveau des opérations de lavages sont réalisées et le support catalytique est placé sous vide 48 heures.

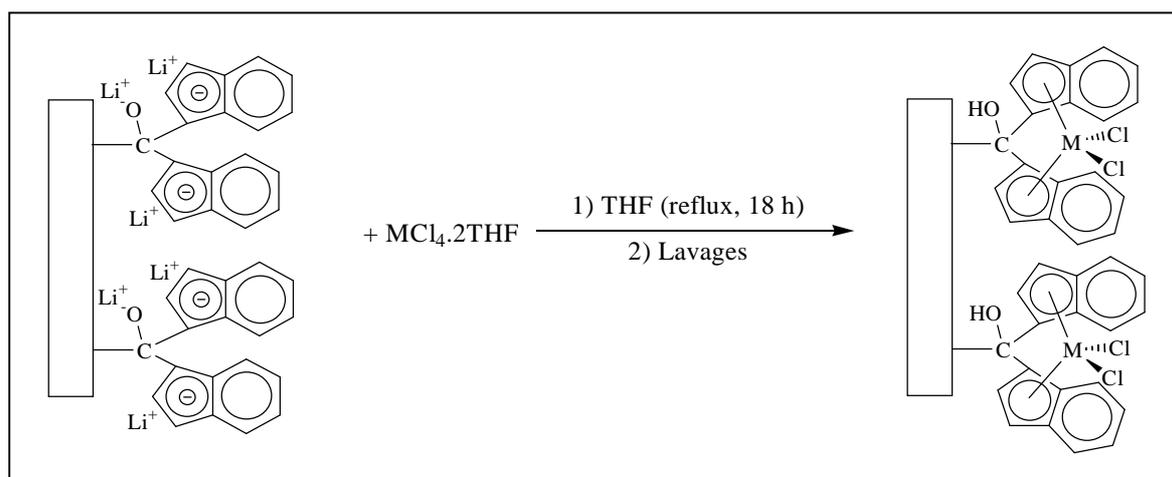


Figure III-3 : Schéma de la réaction du tétrachlorure métallique ( $MCl_4 \cdot 2THF$ ) sur le support polymère greffé indényle.

## II. CARACTERISATION DU SUPPORT CATALYTIQUE

### II-1. CARACTERISATION INFRAROUGE DU SUPPORT CATALYTIQUE

La caractérisation Infrarouge du support catalytique a été réalisée à l'aide d'une cellule à angle rasant (IR-RAS) permettant une analyse sur une profondeur de l'ordre de 0,7  $\mu\text{m}$ .

Les analyses Infrarouge effectuées sur le support catalytique ont permis de confirmer la fixation des cycles indényle mais n'ont pas révélé l'existence de bandes caractéristiques des liaisons M-Cl qui n'absorbent que très peu dans l'Infrarouge.

La présence de bandes relatives à la présence de ligands indényle a pu être mise en évidence de façon significative aux faibles nombres d'onde comme le montre le spectre suivant (figure III-4).

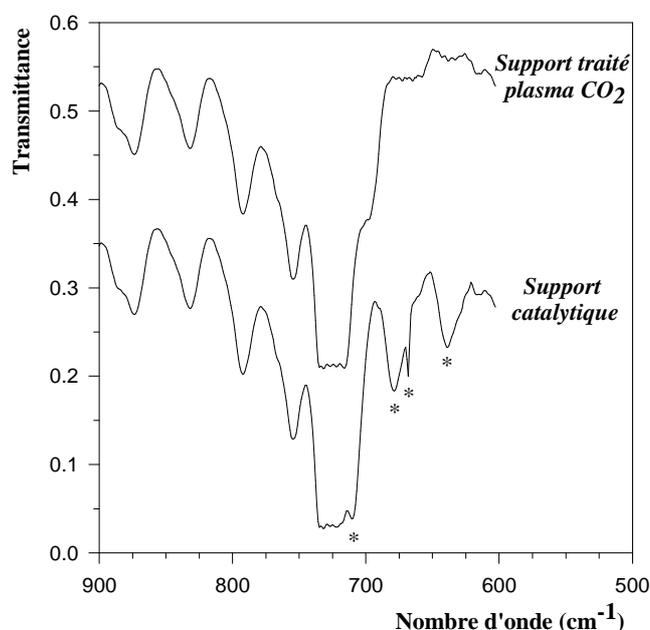
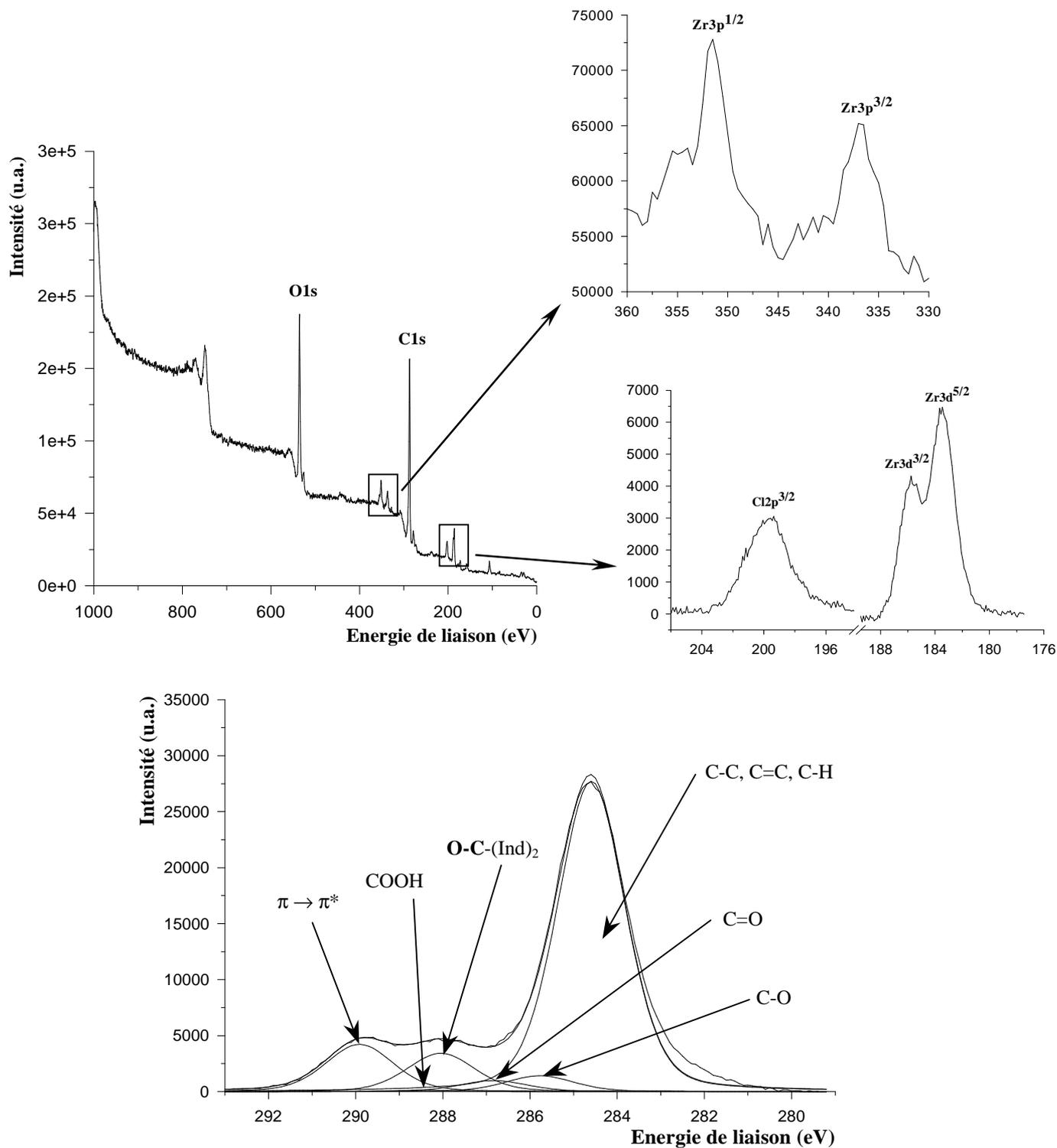


Figure III-4 : Spectres Infrarouge (600-900  $\text{cm}^{-1}$ ) du support traité plasma  $\text{CO}_2$  et du support catalytique (les astérisques indiquent les pics relatifs à la présence d'indène).

Afin de caractériser la présence du centre métallique catalytique ( $\text{MCl}_x$ ), nous avons eu recours à une technique d'analyse de surface beaucoup plus sensible : la spectroscopie XPS.

### II-2. CARACTERISATION XPS DU SUPPORT CATALYTIQUE

Les spectres large et haute résolution C1s du support catalytique font respectivement l'objet des figures III-5 et III-6.



Figures III-5 et III-6 : Spectre XPS large et décomposition du pic haute résolution C1s du support catalytique à base de zirconium.

Par rapport au support traité plasma CO<sub>2</sub> (chapitre II § II-1-2-b), le spectre large du support catalytique révèle la présence de nouveaux pics attribuables à la présence de chlore

sous forme  $\text{Cl}2\text{p}^{3/2}$  et à la présence de zirconium sous forme  $\text{Zr}3\text{p}^{1/2}$ ,  $\text{Zr}3\text{p}^{3/2}$ ,  $\text{Zr}3\text{d}^{3/2}$  et  $\text{Zr}3\text{d}^{5/2}$ . L'allure du pic haute résolution C1s manifeste également l'apparition de nouvelles contributions liées à la présence de cycles indényle. En effet, ces ligands présentent comme toute structure aromatique, des pics dit "satellites" provenant de transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle<sup>225</sup> (EI = 289,9 eV). De telles transitions sont issues d'un phénomène de réorganisation électronique (*en anglais* : "Shake-up phenomena"). Ainsi, le déplacement des électrons de cœur provoqué par le rayonnement X du faisceau incident est accompagné d'une réorganisation substantielle des électrons de valence. Cette perturbation donne naissance à un phénomène de photoionisation qui se caractérise par l'apparition d'un (ou de) nouveau(x) pic(s) se situant à des énergies de liaison d'environ 289-292 eV<sup>196</sup>.

Il est important de noter que contrairement aux autres sous-structures, l'aire mesurée sous le pic  $\pi \rightarrow \pi^*$  n'est pas représentative du pourcentage de liaisons aromatiques car les orientations et interactions entre cycles modifient fortement l'aire des pics.

A titre d'exemple, une série de mesures effectuées par Clark et coll.<sup>226</sup> sur des copolymères alcane-styrène (figure III-7) indique que plus la distance entre les deux cycles aromatiques est faible, plus l'intensité du pic satellite  $\pi \rightarrow \pi^*$  augmente, et ce de par l'existence de fortes interactions électroniques entre cycles. Par ailleurs, ce même auteur<sup>227</sup> observe que l'orientation relative des cycles modifie également de façon significative le profil ainsi que l'énergie de liaison de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

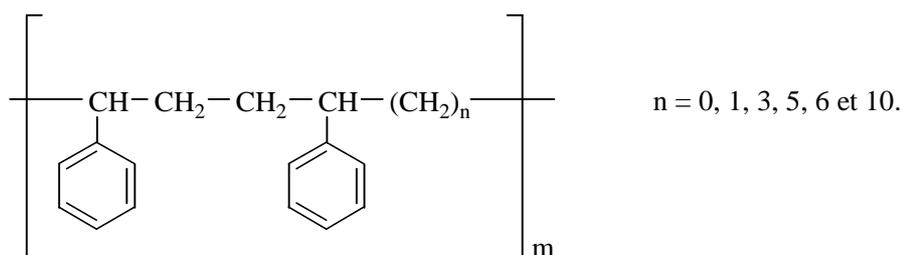


Figure III-7 : Structure générale de copolymères alcane-styrène étudiés par Clark et coll.<sup>226</sup>.

Concernant le pic situé à une énergie de liaison de 288,0 eV, son attribution est moins certaine ; nous suggérons néanmoins que ce signal est associé à la présence de liaisons C-O voisines des deux ligands indényle (notées **O-C-(Ind)<sub>2</sub>**). En effet, les effets attracteurs conjugués des deux ligands sur la liaison alcool font qu'un déplacement d'environ 2 eV par rapport au signal C-O libre semble tout à fait justifiable. N'ayant pu trouver à partir de la littérature, la valeur exacte de l'énergie de ce type de liaison, nous avons répertorié ci-après

quelques exemples visant à illustrer l'influence de l'environnement électronique sur l'énergie d'une liaison C-O (tableau III-1).

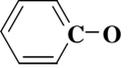
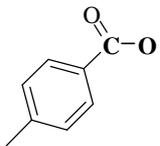
Structure	$E_L$ (C-O)
	288,9 eV
	286,5 eV
	286,2 eV

Tableau III-1 : Exemples d'énergies de liaison  $E_L$ (C-O) de différentes structures en fonction de leur environnement<sup>196</sup>.

Le tableau III-2 rassemble les différents résultats de cette étude ; seule la décomposition du pic C1s a été réalisée.

Niveau de cœur	% atomique	Energie de liaison (eV)	Attribution(s)	$\sigma$ (eV)*	$R\left(\frac{\text{Gaussien}}{\text{Lorentzien}}\right)$	Intensité relative (%)
C1s	72,6	284,6	C-C, C=C, C-H	1,90	0,553	75,3
		285,8	C-O	1,90	0,553	5,5
		286,8	C=O	1,90	0,553	3,8
		288,0	O-C-(Ind) <sub>2</sub>	1,90	0,553	7,3
		288,4	O=C-OH	1,90	0,553	0,2
		289,9	$\pi \rightarrow \pi^*$	1,90	0,553	7,9
O1s	22,9	534,5	O=C, O-C	2,55	0,91	100
Cl2p <sup>3/2</sup>	3,1	199,6	Cl-Zr	3,26	0,56	100
Zr3d <sup>5/2</sup>	1,4	183,5	Zr-Cl, Zr-C	1,99	0,72	100

\*  $\sigma$  correspond à la largeur à mi-hauteur.

Tableau III-2 : Résultats de l'analyse XPS du support catalytique.

La disparition quasi-totale des sites acide superficiels ( $E_L = 288,4$  eV) confirme l'existence des réactions décrites précédemment. Une autre remarque importante concerne le rapport Cl / Zr qui donne aux incertitudes près une valeur proche de 2 ( $ZrCl_2$ ). Ce résultat indique que parmi les structures présentées précédemment, seules les géométries catalytiques notées (1) et (3) sont possibles, en effet, les structures (2) et (4) possèdent des centres métalliques du type  $MCl_3$  et ne sont, par conséquent, pas présentes de manière significative en surface du support. Ce résultat est complété par dosage élémentaire des différentes espèces.

### II-3. DOSAGE ATOMIQUE DES ESPECES CONSTITUANT LE CENTRE METALLIQUE CATALYTIQUE

Il est possible, après décrochage du centre métallique catalytique ( $MCl_x$ ) de la surface du support (cf. partie expérimentale), d'estimer la quantité de métal (Zr ou Ti) et de ligand non aromatique (Cl). Les résultats du dosage du titane, du zirconium et du chlore (SCA, CNRS, Vernaison) sont présentés dans le tableau III-3.

<i>Support*</i>	<i>Espèces</i>	<i>n (mol)</i>	<i>Cl / M</i>
1	Ti	$7,5 \cdot 10^{-9}$	2,13
	Cl	$1,6 \cdot 10^{-8}$	
2	Zr	$7,3 \cdot 10^{-9}$	2,05
	Cl	$1,5 \cdot 10^{-8}$	

\* le support possède une surface de  $16 \text{ cm}^2$  et est traité par plasma de  $CO_2$  sur une seule face.

Tableau III-3 : Résultats du dosage par analyse élémentaire des quantités molaires de métal (Ti, Zr) et de ligand halogéné (Cl) présents sur le support catalytique.

Le rapport molaire entre les deux espèces (M et Cl) donne à nouveau, aux incertitudes près une valeur proche de 2 (2,13 et 2,05 respectivement), ce qui confirme la structure de type  $MCl_2$ . Par ailleurs, si l'on compare les quantités molaires d'acides carboxyliques précédemment déterminées par dosage spectrochimique ( $n_{COOH} = 7,9 \cdot 10^{-9}$  mol) et de métal superficiel dosé ici ( $n_{Ti} = 7,5 \cdot 10^{-9}$  mol et  $n_{Zr} = 7,3 \cdot 10^{-9}$  mol), un rapport d'environ 1:1 est observé, ce qui confirme totalement la structure catalytique notée (1) (cf. page 111). Les structures (3) et (4) présentant respectivement des rapports acide/métal de 2:1 et 1:2, ne sont donc pas à retenir.

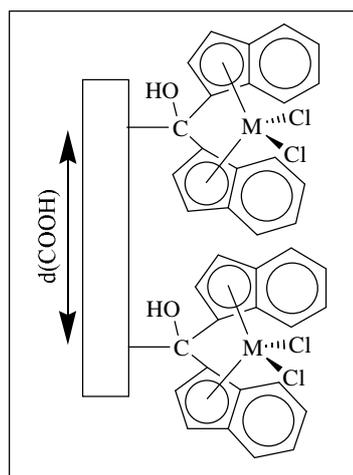


Figure III-8 : Structure du catalyseur métallocène supporté.

Supposant une répartition régulière des groupements carboxyliques et considérant une faible rugosité de la surface, ce qui est d'ailleurs observé par les analyses topographiques (Chap II § IV-1), il est possible de déterminer la distance moyenne  $d(\text{COOH})$  entre sites acide et donc entre sites catalytiques, cette dernière se situe aux incertitudes près entre 5,5 et 6 Å.

### III. ETUDE DE LA POLYMERISATION DU STYRENE

#### III-1. ETUDE PRELIMINAIRE

Avant de présenter les résultats complets de l'étude de la polymérisation par le catalyseur métallocène, nous avons effectué quelques essais préliminaires visant à démontrer que le polymère obtenu est généré uniquement par le catalyseur présent sur le support et non par une autre espèce telle que, par exemple, les radicaux superficiels incorporés suite à l'activation par traitement plasma. Pour cela, des essais de polymérisation ont été réalisés sur différents types de support.

Support 1 : Support traité par un plasma froid  $\text{CO}_2$ , sans réaction de fixation du catalyseur.

Support 2 : Support non traité par plasma ayant subi toutes les réactions de fixation du catalyseur.

Support 3 : Support traité par plasma ayant subi toutes les réactions de fixation sauf celle relative au greffage des ligands indényle.

Support 4 : Support ayant subi toutes les réactions de fixation mais dont la réaction de polymérisation est réalisée sans ajout de cocatalyseur (MAO).

Les essais ont été réalisés à deux températures (20 et 60°C), le tableau III-4 regroupe les conditions et résultats des essais de polymérisation.

<i>N° Support</i>	<i>Type de catalyseur</i>	<i>[Styrène] (mol.l<sup>-1</sup>)</i>	<i>[Al]/[Zr]</i>	<i>Température de polymérisation</i>	<i>m(polymère)</i>
1	–	0,86	532	20°C	0
				60°C	0
2	ZrCl <sub>4</sub>	0,86	532	20°C	< 5 mg
				60°C	< 5 mg
3	ZrCl <sub>4</sub>	0,86	532	20°C	< 5 mg
				60°C	< 5 mg
4	ZrCl <sub>4</sub>	0,86	–	20°C	0
				60°C	0

Tableau III-4 : Conditions et résultats des essais de polymérisation effectués avec différents types de supports catalytiques (t<sub>Polym.</sub> = 48 h).

Quelle que soit la nature du catalyseur supporté, les observations sont sensiblement les mêmes : seules quelques traces de polystyrène sont observées. Ces résultats entraînent les conclusions suivantes.

Support 1 : Les radicaux générés en surface du support suite au traitement plasma ne sont pas à l'origine de la polymérisation du styrène. Cela provient du fait qu'une fois incorporés sur la surface suite à l'activation, ces radicaux sont rapidement oxydés par l'oxygène de l'air (O<sub>2</sub>) et conduisent à la formation d'hydroperoxydes stables jusqu'à des températures de 80-90°C<sup>157</sup>. Au-delà de cette température, une scission homolytique provoque la réapparition de radicaux superficiels qui peuvent être à la base d'une réaction de polymérisation radicalaire<sup>138,157,223</sup>.

Toutes les réactions de polymérisation se dérouleront par conséquent à des températures maximales de 60°C (± 5°C) afin d'éviter toute éventuelle contribution à la polymérisation des radicaux superficiels.

Support 2 : Les résultats obtenus avec ce type de support indiquent l'absence de phénomène d'adsorption des réactifs sur la surface du support catalytique. La présence des sites acide carboxylique est donc indispensable pour la fixation des différents constituants du catalyseur.

Support 3 : Le tétrachlorure métallique  $MCl_4$  (apte à catalyser une réaction de polymérisation) ne se fixe pas directement sur le support traité par plasma  $CO_2$ . L'étape de fixation des ligands indényle est nécessaire pour son accroche superficielle.

Support 4 : Enfin, il apparaît que, sans cocatalyseur, aucune polymérisation ne se produit. L'ajout de MAO est donc indispensable pour observer la formation de polystyrène.

### III-2. ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

L'efficacité du catalyseur métallocène est exprimée en termes d'activité, ce paramètre couramment employé représente le rendement en polymère obtenu exprimé en fonction de la quantité de catalyseur et du temps de polymérisation. Les unités usuellement employées sont le (kilo)gramme de polymère synthétisé par mole de métal catalytique et par heure de polymérisation ( $kg(polymère).(mol(métal).h)^{-1}$ ). Pour la suite de cette étude, nous considérons la quantité molaire de métal M (Ti et Zr) fixe et égale à  $1,5.10^{-8}$  mol (le support étant toujours préparé dans les mêmes conditions de synthèse et traité sur les deux faces). L'ensemble des paramètres et résultats de polymérisations est présenté en annexe H.

De façon générale, les activités obtenues lors cette étude (jusqu'à environ 200  $kg(polystyrène).(mol(métal).h)^{-1}$ ) sont nettement inférieures à celles obtenues en milieu homogène (tableau III-5), ce qui constitue un résultat tout à fait normal dans la mesure où il existe une importante gêne stérique occasionnée par la proximité de la surface du support. L'approche du monomère lors de la réaction de polymérisation ne peut alors s'effectuer que par une seule direction (opposée à celle de la surface du support).

<i>Système catalytique</i>	<i>Monomère</i>	<i>[Al]/[M]</i>	<i>T° de Polym.</i>	<i>Activité (kg pol./(mol M.h))</i>	<i><math>\overline{Mn}</math> (Ip) (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Référence</i>
$Cp_2ZrCl_2/MAO$	Ethylène	11 100	60°C	20 000	384 000(-)	<b>228</b>
$Ind_2Zr(CH_3)_2/MAO$	Ethylène	22 320	50°C	198 500	395 000 (2,20)	<b>229</b>
$Me_2(Ind)_2ZrCl_2/MAO$	Propylène	15 000	70°C	190 000	36 000(-)	<b>54</b>
$PEhd/Ind_2TiCl_2/MAO$	Styrène	517	60°C	92,8	9072 (2,21)	*

Tableau III-5 : Comparaison des résultats de polymérisations de quelques systèmes homogènes avec ceux issus de notre système (\*).

Nos résultats sont cependant en bon accord avec les activités mesurées lors d'études sur des systèmes catalytiques supportés de nature différente (tableau III-6). L'établissement d'un pontage semble en particulier légèrement favoriser l'activité catalytique de notre système et ce, grâce sans doute à un espace de coordination du monomère plus important mais également peut être grâce à la compatibilité du système catalyseur supporté - monomère.

<i>Système catalytique</i>	<i>Monomère</i>	<i>[Al]/[M]</i>	<i>T° de Polym.</i>	<i>Activité (kg pol./(mol M.h))</i>	<i><math>\overline{Mn}</math> (Ip) (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Référence</i>
SiO <sub>2</sub> /CpIndZrCl <sub>2</sub> /MAO	Ethylène	500	40°C	32	–	<b>92</b>
		1000		68	91700 (4,7)	
		2000		79	79300 (4,6)	
		5000		130	77200 (3,9)	
SiO <sub>2</sub> /CpTiCl <sub>3</sub> /MAO	Styrène	225	50°C	1,36	–	<b>90</b>
		480		5,27	–	
		1000		12,25	–	
PE/Ind <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	Styrène	266	50°C	57,3	5361 (2,91)	*
		532		100,2	5612 (2,32)	
		882		135,2	6324 (2,42)	

**Tableau III-6 :** Comparaison de résultats de polymérisations de quelques systèmes hétérogènes avec ceux issus de notre système (\*).

### III-3. CARACTERISATIONS DES POLYMERES SYNTHETISES

Les masses molaires moyennes du polystyrène synthétisé ont été estimées par chromatographie d'exclusion stérique (S.E.C.) et la détermination de sa tacticité a, quant à elle, été obtenue à partir de deux techniques d'analyse : la résonance magnétique nucléaire (RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et la spectroscopie Infrarouge en mode transmission.

#### III-3-1. MASSES MOLAIRES MOYENNES ET INDICE DE POLYMOLECULARITE

Tous les spectres obtenus par analyse chromatographique présentent l'allure générale suivante (figure III-9).

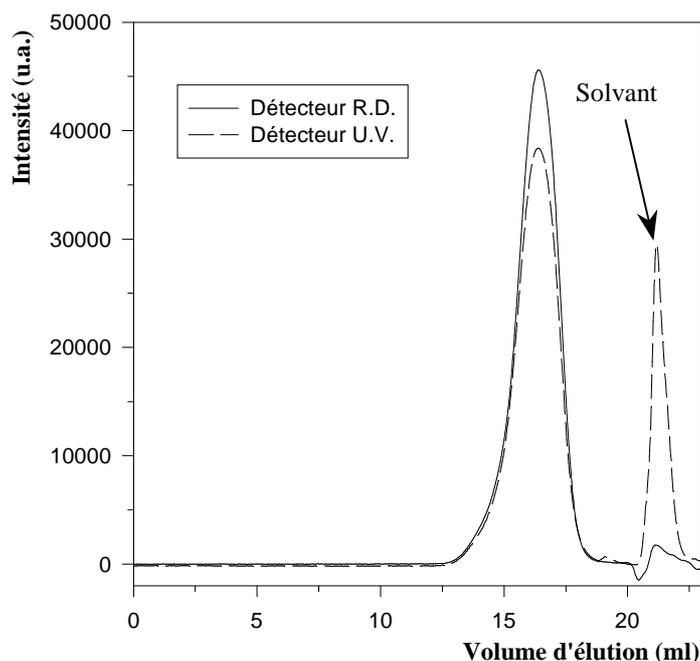


Figure III-9 : Chromatogramme d'un polystyrène synthétisé avec le système catalytique supporté (solvant : THF, débit : 1 ml.min.<sup>-1</sup>).

Quelles que soient les conditions de polymérisation du styrène, un seul pic et, par conséquent, une seule distribution en masse sont observés. Ce résultat est très important car il confirme qu'un seul type d'espèce catalytique est présent en surface du support. En effet, l'existence de plusieurs types de sites catalytiques superficiels aurait impliqué la formation de polymères de masses molaires, voire de tacticités différentes.

### III-3-2.STEREOSPECIFICITE DU POLYSTYRENE

#### III-3-2-a. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C)

La figure III-10 présente le résultat d'une étude RMN <sup>1</sup>H d'un polystyrène synthétisé. L'absence de doublet (CH<sub>2</sub>,  $\delta = 1,55$  ppm) et de triplet (CH,  $\delta = 2,05$  ppm) résolus est caractéristique d'un polystyrène purement atactique<sup>19</sup>. Cette conclusion est également confirmée par analyse RMN <sup>13</sup>C. Le spectre de nos échantillons indique la présence de cinq pics dans le domaine de déplacement chimique allant de 145 à 147 ppm correspondant à de multiples séquences conformationnelles. Des échantillons isotactique et syndiotactique ne montreraient la présence que d'un signal unique situé à 146,1 ppm pour le premier et 145,1 ppm pour le second.

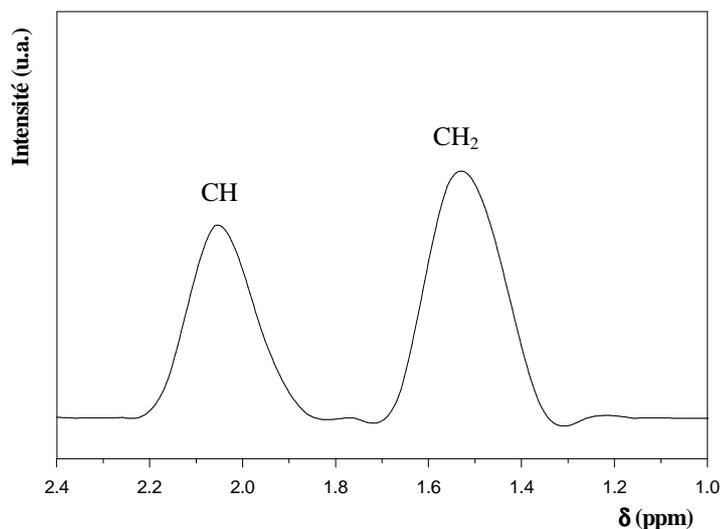


Figure III-10 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (1,0 à 2,4 ppm) du polystyrène synthétisé par le système catalytique supporté.

La modification des conditions de polymérisation ainsi que du centre métallique catalytique (Zr ou Ti) ne conduit à aucun changement dans l'allure des pics observés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Ainsi, seule l'obtention de polystyrène atactique a pu être mise en évidence.

### III-3-2-b. Analyse par spectroscopie Infrarouge en transmission

Une étude, menée par Kobayashi et coll.<sup>131</sup> sur la structure des polymères, présente la spectroscopie Infrarouge comme une technique permettant la détermination de leur stéréospécificité. Il constate, en particulier, qu'il est possible de conclure quant à la tacticité du polystyrène grâce au positionnement de la bande  $\delta(\text{C-H})$  du cycle aromatique (tableau III-7).

Tacticité du polystyrène	$\delta(\text{C-H})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
isotactique	1369
atactique	1374
syndiotactique	1381

Tableau III-7 : Nombre d'onde de la bande  $\delta(\text{C-H})$  du cycle aromatique du polystyrène en fonction de sa tacticité.

Nous avons pu constater la présence d'une bande unique à  $1374 \text{ cm}^{-1}$  (figure III-11) confirmant ainsi les résultats obtenus lors de l'étude précédente, c'est-à-dire la nature atactique du polystyrène synthétisé.

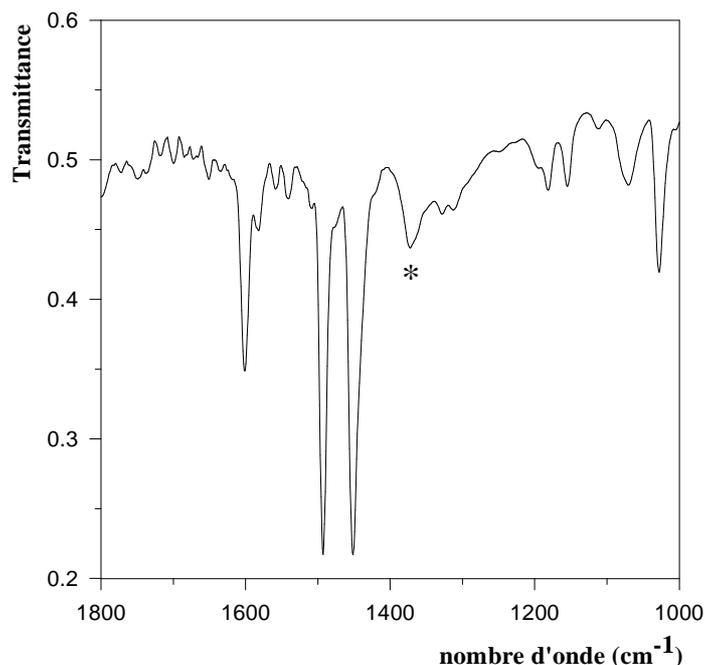


Figure III-11 : Spectre Infrarouge (1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) du polystyrène synthétisé avec le système catalytique supporté (l'astérisque indique la bande  $\delta(\text{C-H})$  à 1374  $\text{cm}^{-1}$ )

Ainsi et contrairement à ce que l'on pouvait envisager initialement, la suppression de la libre rotation des ligands par pontage n'a pas permis la synthèse d'un polymère stéréorégulier. Il est difficile d'expliquer un tel comportement avec le peu d'éléments dont nous disposons. Une étude de modélisation du processus de polymérisation sera ainsi une aide précieuse. Il sera en particulier intéressant de caractériser la conformation des ligands (mésos ou racémique) la plus stable d'un point de vue énergétique, celle-ci étant, dans la majorité des cas, directement responsable de la tacticité observée.

#### III-4. ETUDE DES RESULTATS DE LA POLYMERISATION

Pour une lecture plus aisée de nos résultats, nous présentons nos travaux en fonction des paramètres de la polymérisation. Ainsi, l'évolution de l'activité du catalyseur et de la masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ) des polymères synthétisés est reportée en fonction de la température de polymérisation, de la concentration en monomère et du rapport molaire cocatalyseur / catalyseur ( $[\text{Al}]/[\text{M}]$ ,  $\text{M} = \text{Ti}$  ou  $\text{Zr}$ ).

A noter que les temps de polymérisation sont fixés à 48 heures afin de synthétiser une quantité suffisante de polymère nécessaire à la réalisation de toutes les analyses physico-chimiques décrites précédemment.

III-4-1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE POLYMERISATION

Sous l'effet de l'augmentation de la température de polymérisation se manifeste un accroissement de l'activité catalytique qui s'accompagne d'une légère diminution de la masse molaire ( $\overline{Mn}$ ) du polymère (figure III-12).

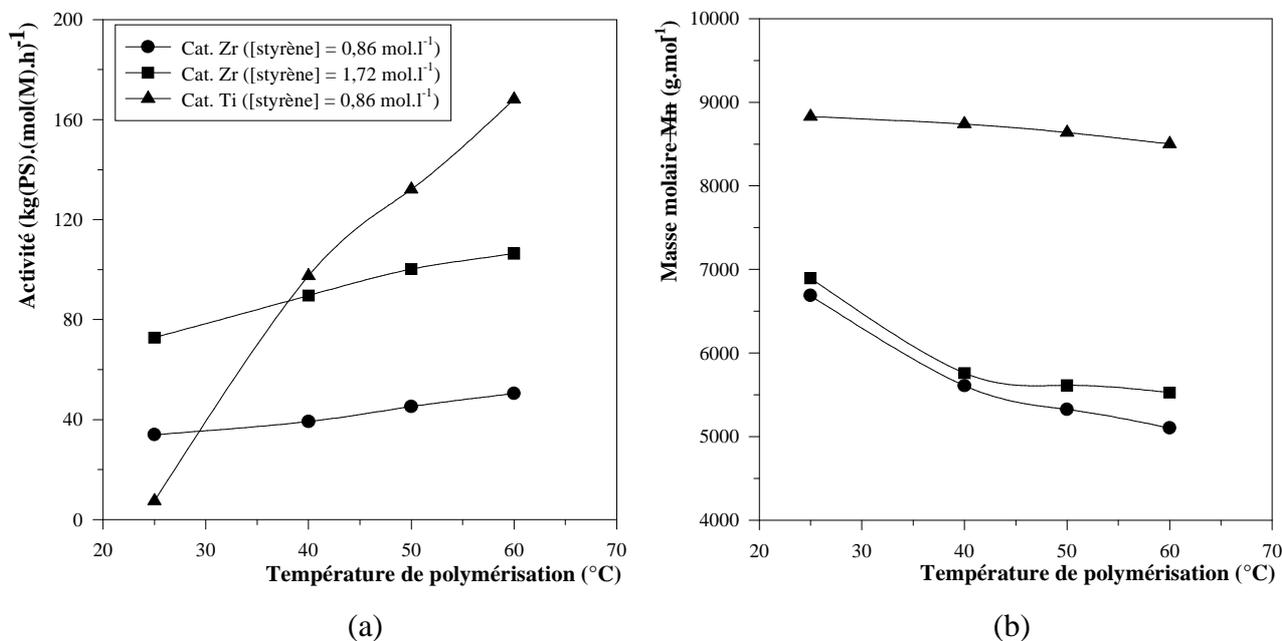


Figure III-12 : Evolution de l'activité du catalyseur supporté (a) et de la masse molaire moyenne en nombre du polystyrène(b) en fonction de la température de polymérisation

([Al]/[Zr] = 532 ou [Al]/[Ti] = 517,  $t_{\text{polym.}} = 48$  h).

Le support à base de titane montre une plus forte évolution de l'activité que le support à base de zirconium. Dans la plupart des cas<sup>112</sup>, une légère diminution de l'activité est généralement observée au-delà de 50°C. Ce n'est pas le cas ici, le catalyseur supporté présente une bonne stabilité à 60°C et aucune décomposition ou désactivation des centres actifs ne semble se produire.

La décroissance de la masse molaire ( $\overline{Mn}$ ) en fonction de la température indique l'accroissement des réactions de transfert de chaîne. Leur contribution semble assez conséquente au vu des faibles masses molaires obtenues ( $\overline{Mn} < 10\,000$  g.mol<sup>-1</sup>). Un exemple est donné ci-après (figure III-13)<sup>230</sup>. Le centre catalytique résultant reste actif et peut conduire à la formation d'une nouvelle chaîne polymère.

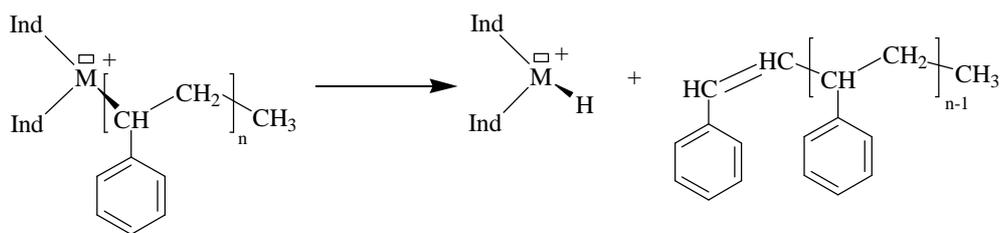


Figure III-13 : Exemple de réaction de transfert par élimination  $\beta$ -H

### III-4-2. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE [Al]/[M]

L'étude de l'influence de ce rapport molaire est importante car elle indique la proportion de cocatalyseur nécessaire pour une activation correcte. Dans le cas de polymérisations en catalyse homogène, ce rapport peut varier de quelques milliers à plusieurs dizaines de milliers (jusqu'à 50 000) ce qui, d'un point de vue économique, peut poser de sérieux problèmes. En milieu hétérogène, ce même rapport dépasse rarement 5000.

L'activité catalytique ainsi que la masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ) présentent toutes deux un maximum pour un rapport [Al]/[M] environ égal à 900 (figure III-14).

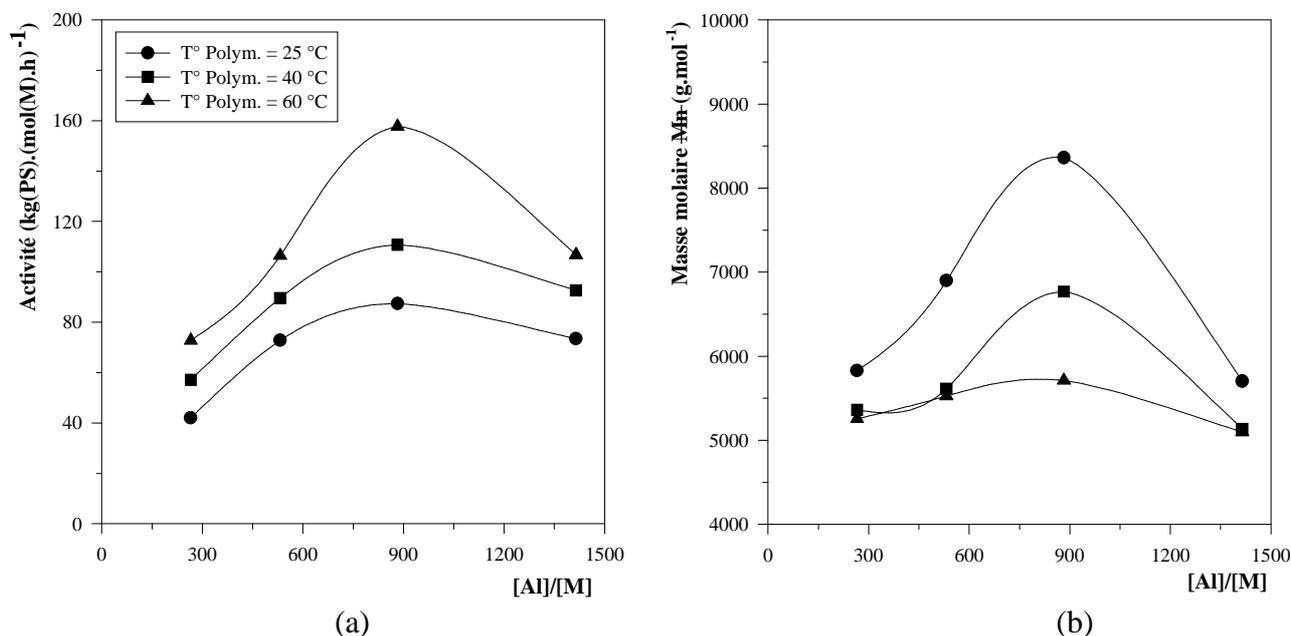


Figure III-14 : Evolution de l'activité du catalyseur supporté (a) et de la masse molaire moyenne en nombre du polystyrène (b) en fonction du rapport molaire [Al]/[M] ([styène] = 1,72 mol.l<sup>-1</sup>, t<sub>Polym.</sub> = 48 h.).

Pasquet et coll.<sup>231</sup> observent également une telle évolution et y apportent l'explication suivante. En deçà de ce maximum ([Al]/[M] < 900), la quantité de MAO s'avère ne pas être

suffisante pour activer et stabiliser de façon correcte les centres actifs catalytiques, ceci conduit alors à une faible activité et à la production de faibles masses molaires.

Au-delà de ce maximum ( $[Al]/[M] > 900$ ), une partie du MAO présent "en excès" joue alors le rôle d'agent de transfert et contribue à la diminution simultanée de l'activité et des masses molaires du polystyrène synthétisé.

La principale réaction de transfert semble être une réaction d'échange entre la chaîne en croissance et un des groupements méthyle du MAO (figure III-15)<sup>94</sup>. Ici également, l'espèce catalytique formée est active et peut conduire à la formation de nouvelles chaînes polymères.

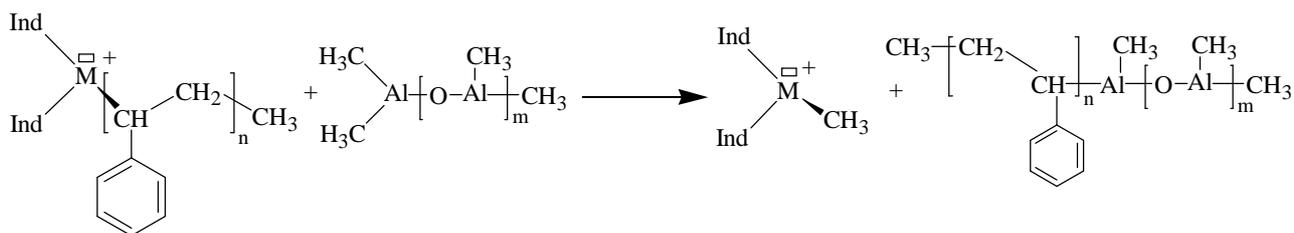


Figure III-15 : Exemple de réaction de transfert de chaîne au cocatalyseur (MAO).

### III-4-3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MONOMERE

L'influence de la concentration en monomère sur l'activité du catalyseur et sur la masse molaire des polymères est présentée sur la figure III-16.

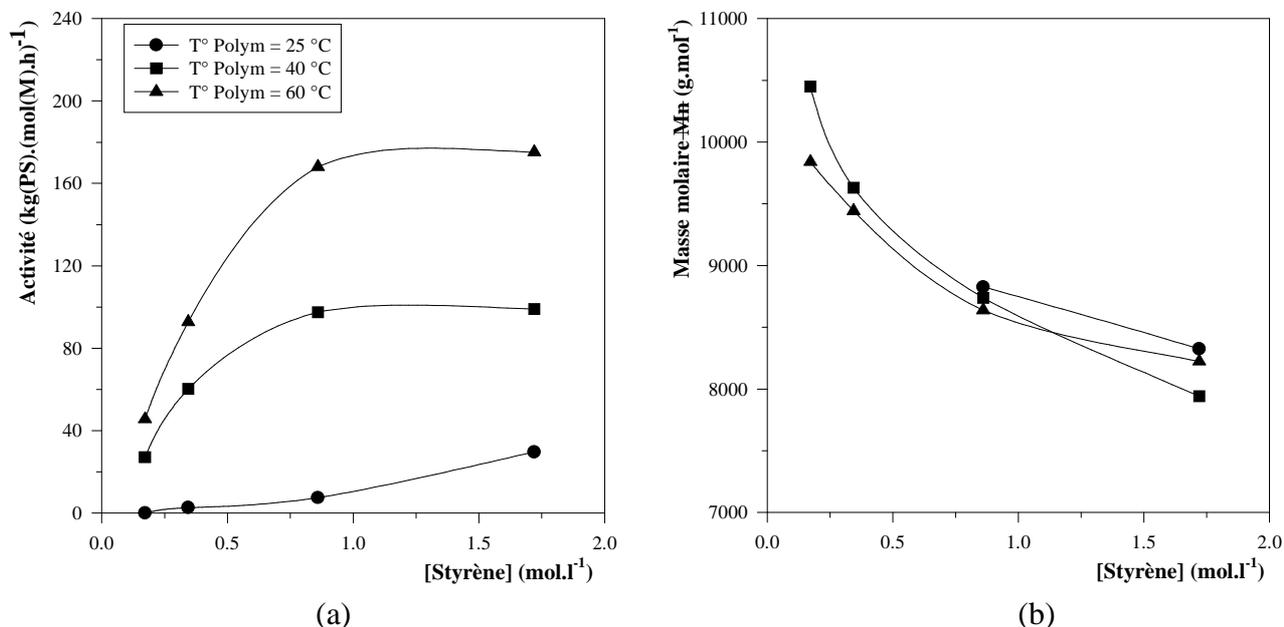


Figure III-16 : Evolution de l'activité du catalyseur supporté (a) et de la masse molaire moyenne en nombre du polystyrène (b) en fonction de la concentration en styrène ( $[Al]/[Ti] = 517$ ,  $t_{Polym.} = 48$  h).

Alors que l'activité catalytique tend à se stabiliser pour des concentrations supérieures à  $0,8 \text{ mol.l}^{-1}$ , les masses molaires moyennes en nombre manifestent une diminution progressive et quasi-indépendante de la température. Parmi les explications possibles à ces évolutions, il semble que la stabilisation de l'activité soit liée à la limitation de la quantité de sites catalytiques superficiels, les hautes températures semblent de plus autoriser une plus grande accessibilité vers ces sites actifs.

Quant à l'évolution de la masse molaire, elle paraît s'expliquer par l'existence d'une réaction de transfert mais, cette fois, entre le centre catalytique et le monomère comme le présente la figure III-17.

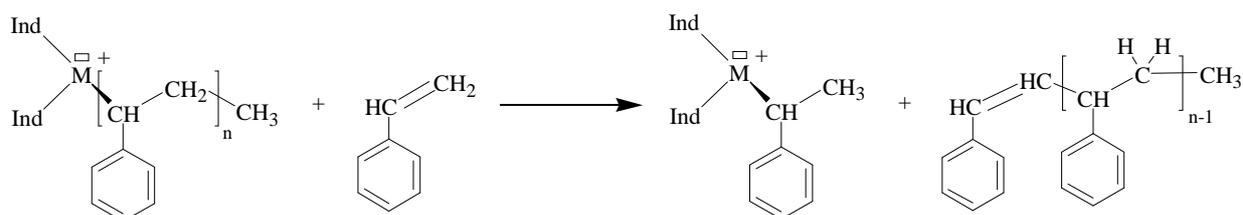


Figure III-17 : Exemple de réaction de transfert de chaîne au monomère

#### III-4-4. CINETIQUE DE POLYMERISATION

La cinétique de polymérisation est étudiée à partir du tracé de l'activité catalytique en fonction du temps de polymérisation. La courbe présentée dans la figure III-18 est caractéristique du profil cinétique des catalyseurs métallocène supportés<sup>39,232</sup>.

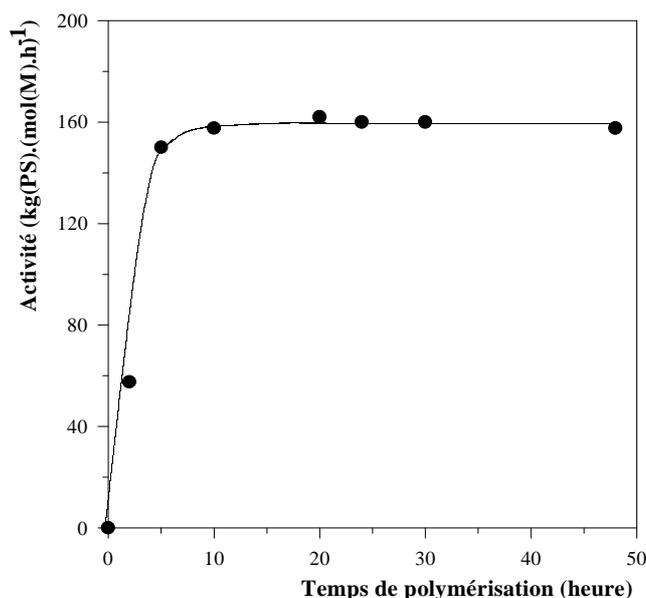


Figure III-18 : Cinétique de polymérisation du système catalytique supporté.

([Al]/[Zr] = 882, [styrène] =  $1,72 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $T^\circ(\text{Polym.}) = 60^\circ\text{C}$ ).

Contrairement à certains systèmes homogènes qui montrent l'existence de trois régimes distincts (accélération, décroissance et stabilisation de l'activité), les complexes supportés ne présentent que deux domaines d'évolution. Durant la période d'accélération de l'activité ( $t = 0$  à 5 h), se produit la formation des sites actifs catalytiques. Un tel processus peut prendre de quelques minutes à plusieurs heures suivant le type de catalyseur (homogène ou hétérogène), son encombrement stérique et les conditions de polymérisation (température, nature et concentration des réactifs, ...).

Suite à l'activation des sites catalytiques, un équilibre s'établit entre réactions de désactivation et de réactivation catalytique d'où l'observation d'un plateau pour des temps supérieurs à quelques heures.

### III-4-5. EFFICACITE DU CATALYSEUR SUPPORTE

Aucun auteur, à notre connaissance, n'a mis en évidence la capacité de son système catalytique à pouvoir être réutilisé. Il s'agit pourtant de l'une des principales qualités attendues d'un catalyseur supporté. Nous présentons ci-après les résultats de réutilisation de notre système supporté (figure III-19).

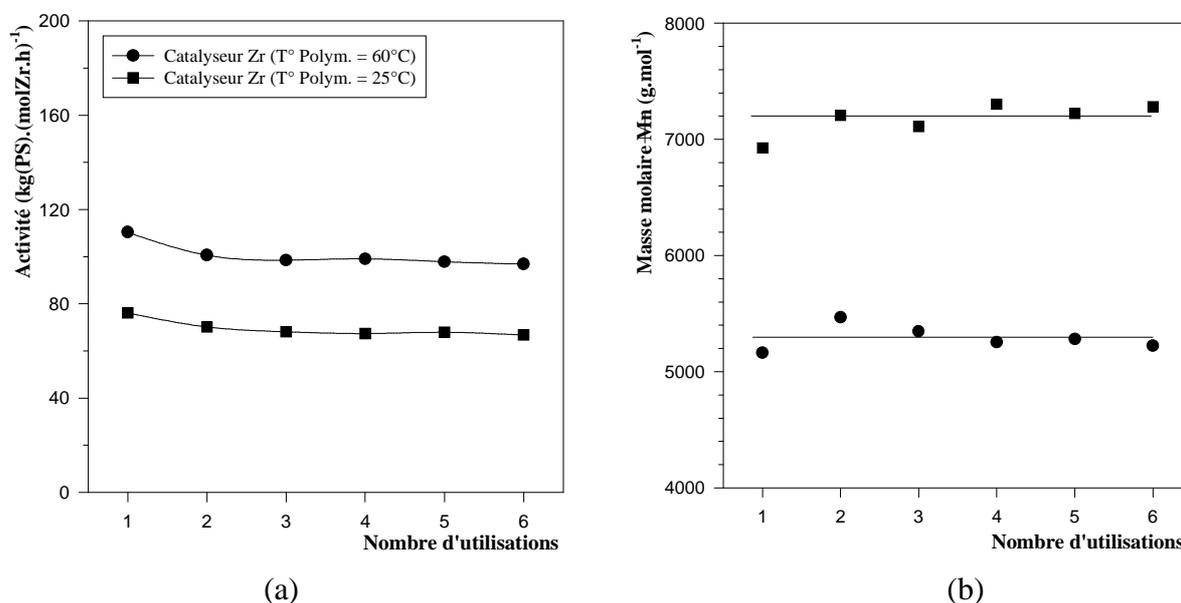


Figure III-19 : Evolution de l'activité du catalyseur supporté (a) et de la masse molaire ( $\overline{Mn}$ ) du polystyrène (b) en fonction du nombre d'utilisations ( $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 532$ ,  $[\text{styrène}] = 1,72 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{Polym.}} = 48 \text{ h}$ ).

Suite à la première utilisation, une légère baisse de l'activité se manifeste suggérant qu'une faible partie du catalyseur semble se désactiver de façon irréversible. Après trois utilisations, l'activité catalytique se stabilise, elle représente alors environ 90 % de l'activité initiale. La masse molaire moyenne en nombre n'évolue, quant à elle, que très faiblement, ce qui est une caractéristique importante pour les catalyseurs de nature hétérogène. Des essais ont été réalisés sans ajout de cocatalyseur après la première polymérisation (figure III-20).

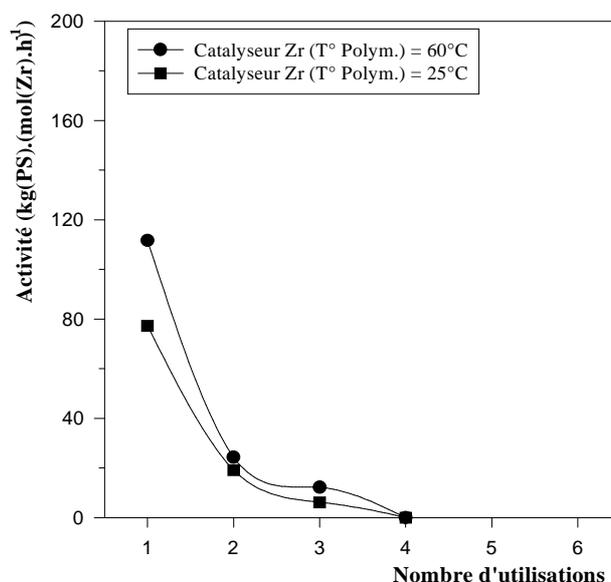


Figure III-20 : Evolution de l'activité catalytique du catalyseur supporté (sans ajout de MAO après la première polymérisation) en fonction du nombre d'utilisations.

Les résultats révèlent une brusque diminution dès la deuxième utilisation et l'obtention uniquement de quelques traces de polymère après quatre utilisations. De plus, l'augmentation de la température semble contribuer à accroître cette désactivation catalytique.

Il apparaît ainsi qu'en plus de la fixation covalente, l'apport de méthylaluminoxane à chaque réaction de polymérisation est indispensable.

### III-5. INFLUENCE DES INTERACTIONS SUR LA QUANTITE ET LA TACTICITE DU POLYMERE SYNTHETISE

L'influence des interactions entre cycles a été étudiée en modifiant l'espacement entre sites catalytiques. Pour cela, les conditions de traitement par plasma ont été modifiées en conséquence. Nous avons ainsi choisi de faire varier la puissance de la décharge en considérant les conditions de traitement décrites dans le chapitre précédent (§ II-1-1-a,  $P_i$  variable,  $d = 10$  cm,  $t = 2$  min.,  $D(\text{CO}_2) = 10$  sccm).

L'activité catalytique étant dépendante de la quantité de métal superficiel, seule est reportée la masse de polymère synthétisé. Les résultats sont présentés dans le tableau III-8.

<i>Puissance de la décharge (W)</i>	$\bar{d}_{(COOH)}$ (Å)	<i>masse (PS)</i> (mg)	<i>Tacticité</i>
40	6,0 <sub>3</sub>	70	Atactique
30	6,3 <sub>2</sub>	54	Atactique
20	7,4 <sub>9</sub>	38	Atactique
10	9,1 <sub>2</sub>	29	Atactique

**Tableau III-8 :** Influence de l'espacement entre sites catalytiques sur la quantité et la tacticité du polymère synthétisé ([Al]/[Zr] = 532, [styrène] = 1,72 mol.l<sup>-1</sup>, T°(Polym.) = 60 °C, t<sub>Polym.</sub> = 48 h)

L'éloignement des sites de fixation entre eux provoque une diminution de la quantité de polystyrène synthétisé, ce qui s'explique par la diminution de la densité catalytique superficielle.

Par ailleurs, la tacticité du polymère ne manifeste aucun changement, il semble que les interactions stériques et/ou électroniques entre catalyseurs soient relativement limitées et n'entraînent aucune modification dans l'orientation des cycles entre eux (méso ou racémique).

Les résultats présentés ici ne permettent pas de conclure quant à la conformation adoptée par le catalyseur (méso ou racémique) et quant aux mécanismes d'insertion du styrène au sein de la liaison métal-carbone. D'un point de vue pratique, aucune analyse de surface ne permet de répondre à de telles questions. Une étude de modélisation moléculaire est mise en place dans le but d'élucider les mécanismes mis en jeu et de permettre ainsi d'expliquer la nature de la tacticité du polymère synthétisé.

#### IV. ETUDE DE LA MODELISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE SUPPORTE ET DU PROCESSUS DE POLYMERISATION

Les processus de modélisation moléculaire sont apparus il y a une dizaine d'années comme une nouvelle possibilité pour la compréhension des mécanismes intervenant, par exemple, lors de réactions catalytiques. La modélisation de réactions de polymérisation catalysées par des systèmes de nature homogène (Ziegler-Natta ou métallocène) a été ainsi largement décrites<sup>233,234,235</sup>.

La modélisation des systèmes hétérogènes pose cependant quelques problèmes principalement liés au nombre important d'atomes mis en jeu. En effet, au fur et à mesure que la taille du système augmente, on multiplie les degrés de liberté et les configurations possibles et il devient de plus en plus difficile d'optimiser tous les paramètres en même temps. La modélisation de processus de polymérisation s'avère d'ailleurs dans certains cas, irréalisable.

Un autre problème qui se pose spécifiquement pour notre système est la nature de la surface. En effet, les surfaces polymères sont, contrairement aux surfaces de structures cristallines ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , ...), difficiles à définir. Elles ne sont en général pas bien connues, ce qui, là encore, complique un peu plus les calculs de modélisation.

Le processus de modélisation moléculaire consiste à déterminer la (ou les) conformation(s) stable(s) d'un système en minimisant son énergie globale. Lors de cette étude réalisée en collaboration avec F.Tsobnang, I.Lado et C.Esteyries (ISMANS, Le Mans), nous allons tenter dans un premier temps de définir la conformation majoritairement adoptée par les ligands indényle (mésos ou racémique). Les mécanismes d'approche du monomère au sein de la liaison métal-carbone seront, dans un second temps, décrits. Notre but est de déterminer la conformation la plus stable du catalyseur et d'estimer l'influence des effets stériques et électroniques sur la tacticité du polymère synthétisé.

#### **IV-1. MODELISATION DE LA SURFACE DU SUPPORT**

La modélisation de la surface du support catalytique est la première étape de cette étude. Nous devons décrire une surface catalytique la plus proche possible de la réalité. Les résultats expérimentaux obtenus lors du chapitre précédent seront, par conséquent, une aide précieuse.

Le premier point concerne la nature de la phase du support (amorphe ou cristalline) avec laquelle va être réalisée la modélisation moléculaire. Le polymère utilisé lors de ce travail se caractérisant par une haute cristallinité ( $\tau_{Cr} \approx 0,8$ ), la modélisation est, par conséquent, entreprise à partir d'une surface totalement ordonnée. Les paramètres décrits en annexe C sont ainsi appliqués (conformation zig-zag des chaînes, structure orthorombique, ...).

Plusieurs types de faces cristallines peuvent ensuite se présenter pour la description de la surface du support (110, 200, 020, ...). Les résultats de diffraction des rayons X (chapitre II § II-1-1) indiquent que la face cristalline majoritairement présente au sein de notre matériau est la face d'indice de Miller (110). Cela ne veut pas dire malgré tout que c'est ce type de face qui

est présent en surface, c'est néanmoins ce choix qui est retenu car une modélisation des différentes faces existantes (110, 200, 020, ...), basée uniquement sur des arguments géométriques, a permis de caractériser la face (110) comme étant la plus stable du point de vue énergétique.

Le deuxième point porte sur la description de la topographie de la surface. Les études réalisées par Microscopie à Force Atomique (chapitre II § II-2-2) n'indiquent après une minute de traitement par plasma CO<sub>2</sub>, aucune modification significative de la topographie de la surface. La modélisation est donc réalisée à partir d'une surface totalement plane et sans aucune aspérité.

Après la description de la surface, le dernier point à définir est le choix de la longueur des chaînes et de leur disposition dans l'espace pour figurer une surface dont les caractéristiques et surtout le comportement soient réalistes.

- *Description d'une première structure de surface polymère*

Un premier essai de modélisation est réalisé sur une surface représentée par cinq chaînes de dix motifs CH<sub>2</sub>, toutes parallèles entre elles et dont la position spatiale des atomes de carbone périphériques (26 au total) est fixe (figure III-21).

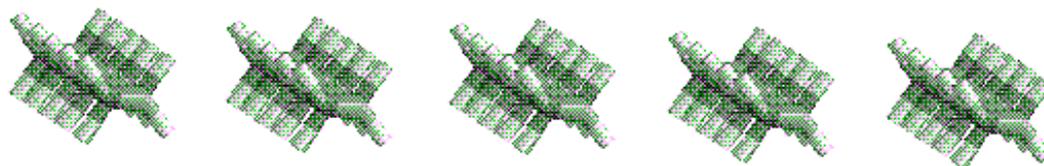


Figure III-21 : Structure moléculaire de la surface du polyéthylène.

Après fixation au centre de la surface du catalyseur métallocène via un site carboxylique, les résultats de la simulation laissent apparaître une surface ayant subi de fortes déformations suivant l'axe perpendiculaire au plan des chaînes (figure III-22). Une telle déformation ne pouvant être représentative de la réalité, une seconde structure de surface est alors développée.

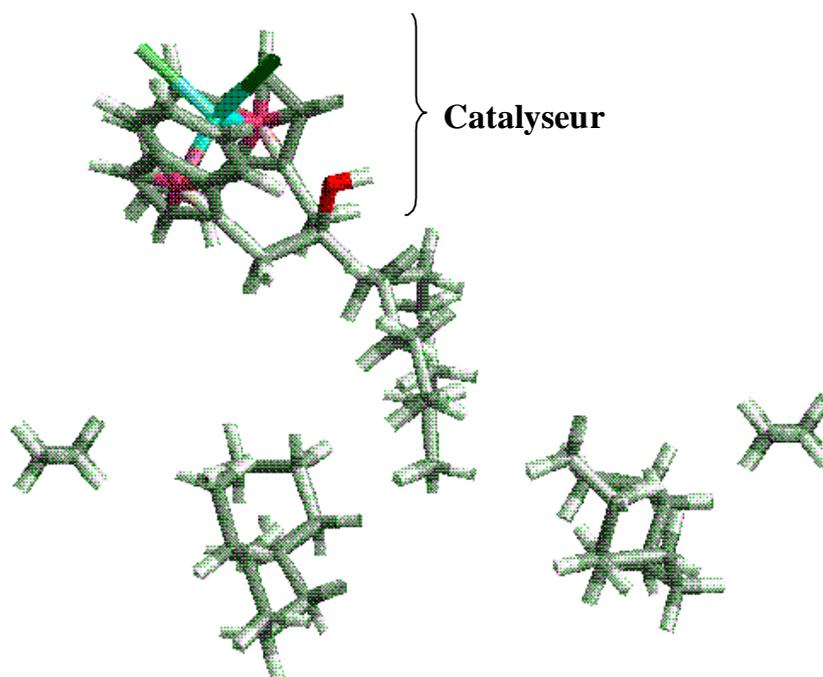


Figure III-22 : Déformation lors de la simulation de la surface du polyéthylène avec fixation du catalyseur métallocène.

- *Description d'une seconde structure de surface polymère*

La surface n'est alors plus représentée par un plan unique de chaînes mais par deux plans successifs (figure III-23).

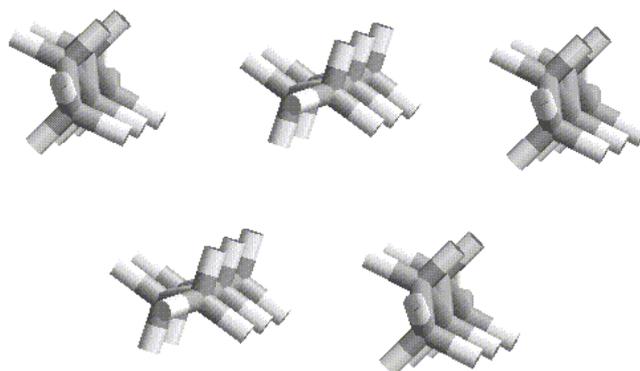


Figure III-23 : Structure moléculaire de la surface du polyéthylène.

Une rangée de deux chaînes est disposée sous une première rangée de trois chaînes dans le but de limiter les déformations décrites précédemment. Dans ce cas, les deux chaînes du niveau inférieur sont figées et seuls les atomes de carbone présents aux extrémités des chaînes

supérieures (6 au total) sont fixes. Par ailleurs, afin de limiter la complexité de la modélisation, le nombre de carbones par chaîne est fixé à cinq. Dans ce cas et comme nous le verrons par la suite, aucune déformation significative de la surface ne s'opère.

## IV-2. MODELISATION DU CATALYSEUR SUPPORTE

### IV-2-1. MODELISATION DU PRECURSEUR CATALYTIQUE

La modélisation du catalyseur métallocène supporté sur la surface polymère est réalisée dans l'esprit des conditions expérimentales c'est-à-dire par étapes successives. Dans un premier temps, la fixation des ligands indényle est opérée en surface du support.

L'étape de simulation effectuée ici est sans doute l'une des plus importantes car elle va permettre de déterminer la conformation des ligands entre eux (mésos ou racémiques) qui sera, par la suite, en grande partie à l'origine de la structure du polystyrène synthétisé (atactique, isotactique, syndiotactique ou hémisotactique). Les conformations méso et racémique du précurseur catalytique sont présentées sur la figure III-24.

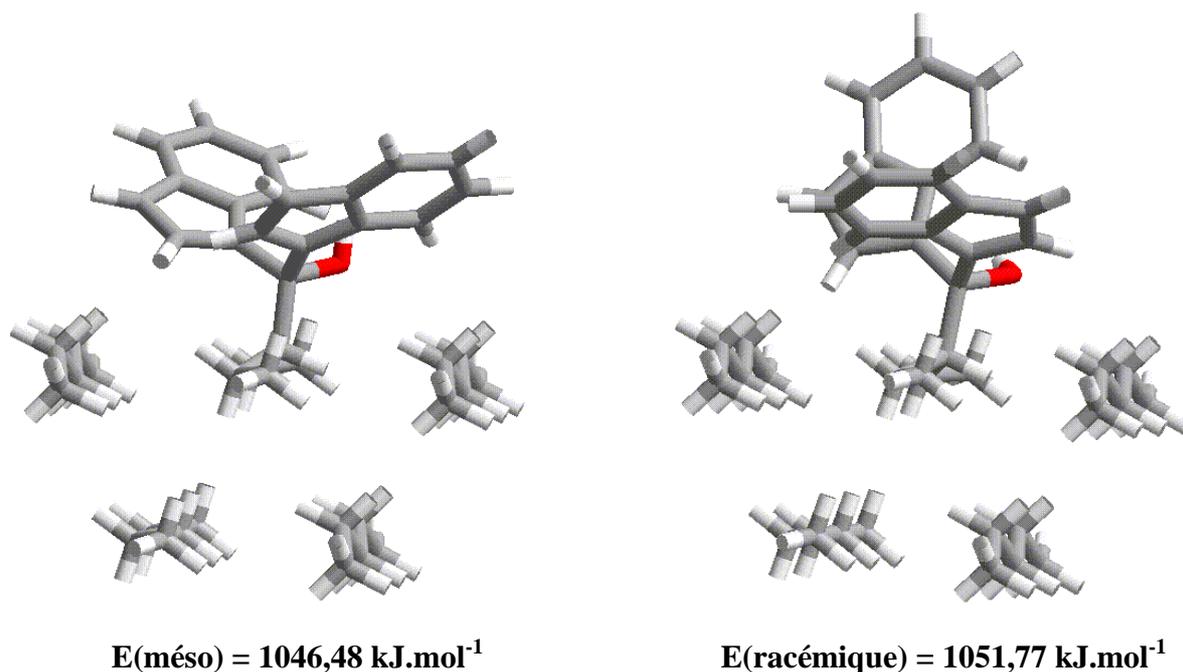


Figure III-24 : Structures moléculaires des précurseurs catalytiques en conformations méso et racémique.

Nous avons observé, lors de cette étude en dynamique moléculaire, que la transformation d'une forme à l'autre se produisait assez facilement ; la barrière énergétique entre les deux conformations ( $\Delta E \approx 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) n'étant pas très élevée. De plus, des minimums énergétiques

locaux ont été observés mais ils ne correspondent ni vraiment à des formes méso ou racémique pures mais plutôt à des conformations intermédiaires (les deux cycles faisant un angle d'environ 90° entre eux). Le métal n'étant pas encore présent dans ce calcul, les cycles peuvent ainsi tourner assez librement. La forme méso semble légèrement plus favorisée, mais la faible différence énergétique ne permet pas d'affirmer que seule cette conformation est présente en surface.

#### IV-2-2. MODELISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

Par rapport au précurseur catalytique, le fait d'introduire le métal (zirconium) par l'intermédiaire de liaisons métalliques entre les deux ligands permet de fixer définitivement la position des cycles. Les formes intermédiaires décrites précédemment s'avèrent maintenant instables et seules les conformations méso et racémique, présentées sur la figure III-25, sont favorisées.

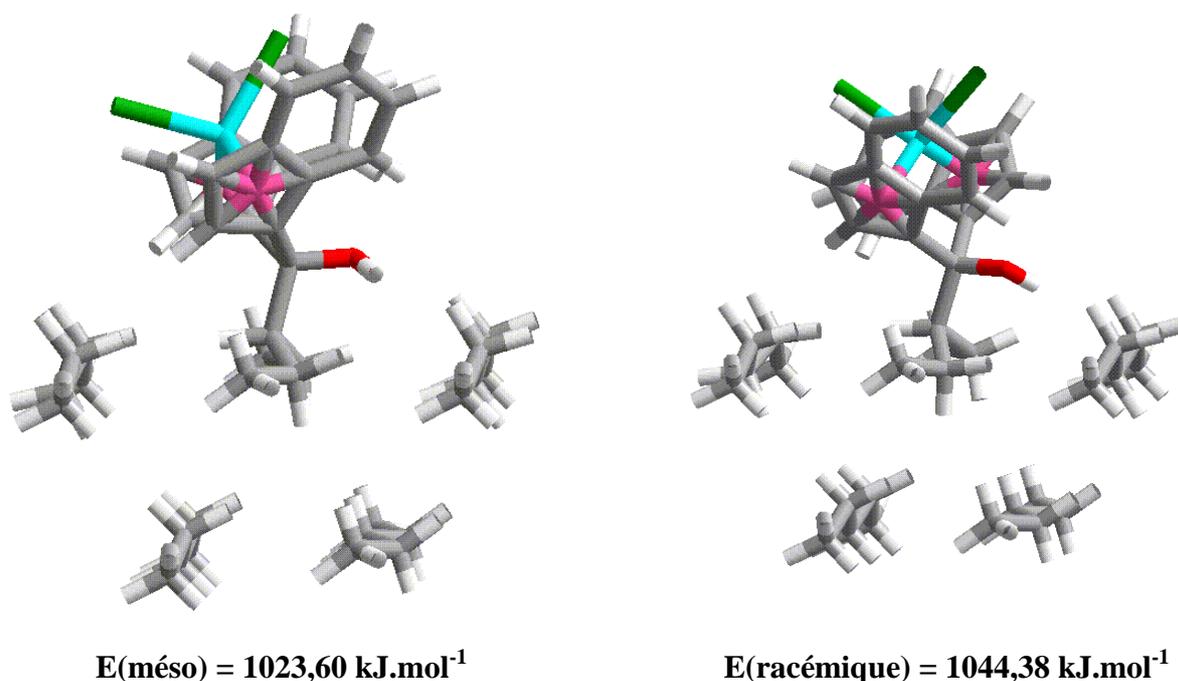


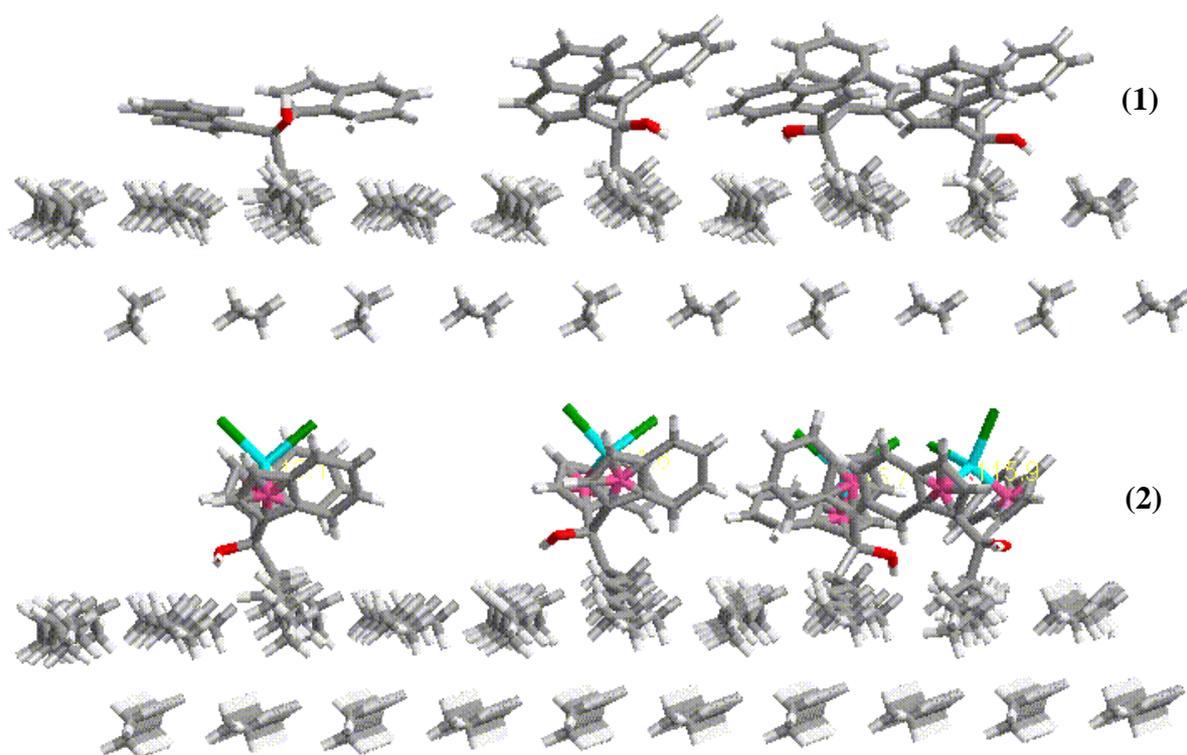
Figure III-25 : Structures catalytiques en conformations méso et racémique.

La différence énergétique observée entre les deux formes est maintenant suffisamment importante ( $\Delta E > 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour considérer la conformation méso comme étant la conformation majoritairement présente en surface du polyéthylène.

IV-2-3. INFLUENCE DES INTERACTIONS ENTRE LIGANDS SUR LEURS CONFORMATIONS

Dans le but de compléter l'étude de l'influence des interactions entre ligands sur leurs conformations (chapitre III § II-3-6), nous avons réalisé ce travail de modélisation sur une surface constituée de 20 chaînes hydrocarbonées sur lesquelles sont fixés quatre complexes catalytiques espacés de 5 à 10 Å (expérimentalement la distance entre 2 sites catalytiques est estimée à environ 6 Å).

Nous présentons sur la figure III-26, les formes stables obtenues respectivement avec les précurseurs catalytiques et avec les complexes métallocène.

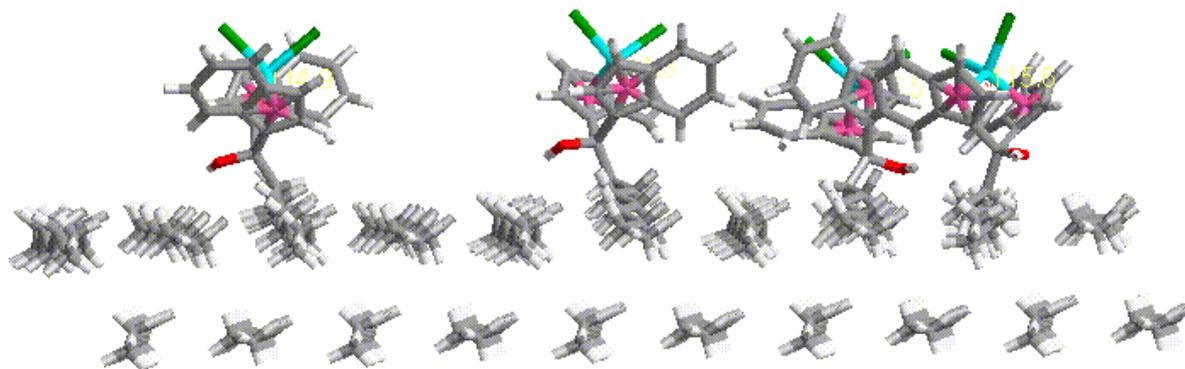


$$E(4 \text{ méso}) = 2607,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Figure III-26 : Structures moléculaires de précurseurs catalytiques (1) et de complexes métallocène supportés (2).

La présence d'interactions provoque un rapprochement des ligands d'un même catalyseur par fermeture de l'angle Ind-C-Ind ; ceci conduit à une plus grande stabilisation de la forme méso par rapport à la conformation racémique (la structure présentée sur la figure III-26(1) est la seule structure stable énergétiquement). Cette tendance se confirme ensuite lors de l'insertion du centre métallique. Nous avons en effet constaté, en remplaçant une des quatre

conformations méso par une conformation racémique, une augmentation très marquée de l'énergie du système (figure III-27).



$$E(3 \text{ méso} + 1 \text{ racémique}) = 2635,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Figure III-27 : Structure moléculaire de complexes métallocène (3 méso + 1 racémique).

Il paraît ainsi assez clair que la forme méso est la forme la plus stable et ce, de façon d'autant plus marquée que les interactions entre cycles augmentent. L'introduction du centre métallique confirme par la suite cette tendance.

### IV-3. MODELISATION DU PROCESSUS DE POLYMERISATION

La complexité de notre système associée au nombre important d'atomes mis en jeu ne nous a pas permis de modéliser de façon rigoureuse le processus de polymérisation du styrène. Les premières approches réalisées se sont avérées beaucoup trop imprécises et complexes pour mener à bien cette modélisation.

Malgré cela, il semble possible, à partir des résultats déjà obtenus, de donner une explication concernant la nature de la tacticité observée. En effet, comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique (§ III-1-2-b), les structures catalytiques du type méso-bis(indényle) possèdent un plan de symétrie horizontale ( $C_s$ ). Or, les polymères obtenus avec ce type de catalyseur présentent une structure de nature atactique observée ici pour le polystyrène synthétisé. Les effets stériques semblent donc être les effets prédominants lors de cette polymérisation. Ceci est sans doute dû au fait que le centre métallique est parfaitement stabilisé par les deux ligands aromatiques, ce qui paraît entraîner alors une faible contribution des effets électroniques sur les mécanismes de polymérisation. Mais seule une étude de modélisation de cet aspect permettrait de confirmer ou non cette explication.

## **V. CONCLUSION**

La fixation du catalyseur métallocène a été réalisée en plusieurs étapes sur le film de polyéthylène modifié par un plasma de dioxyde de carbone. L'existence d'une seule espèce catalytique, liée au support de façon covalente, a été prouvée à partir d'analyses physico-chimiques fines de la surface mais également par l'obtention de chaînes polymères de distribution en masse et de tacticité uniques. La covalence de ce lien apparaît extrêmement importante puisqu'elle autorise la réutilisation du catalyseur supporté, sans perte d'activité, ni modification des caractéristiques du polymère synthétisé.

Par ailleurs, les activités catalytiques observées lors de la polymérisation du styrène sont en bon accord avec les activités mesurées lors d'études sur des systèmes hétérogènes élaborés de façon différente. Les masses molaires se révèlent cependant assez faibles ( $\overline{Mn} < 10\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ ) dû semble-t-il à la contribution importante des réactions de transfert.

Une modélisation moléculaire de notre complexe catalytique permet de définir la forme méso comme étant la plus stable d'un point de vue énergétique et ce, de façon d'autant plus marquée que les interactions entre cycles augmentent. A partir de ce résultat, la nature de la tacticité du polystyrène est expliquée.

La modification du polyéthylène par un plasma froid de dioxyde de carbone, puis la fixation d'un catalyseur métallocène ont été étudiées. Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherches menées au sein du Laboratoire depuis plusieurs années qui visent à élaborer des matériaux polymères présentant des propriétés superficielles spécifiques. Pour atteindre cet objectif, nous avons orienté nos investigations dans deux directions : l'étude des mécanismes réactionnels se déroulant à l'interface plasma-polymère et celle de l'efficacité de la surface modifiée vis-à-vis du monomère à polymériser.

Dans une première partie, nous avons montré qu'un traitement par plasma  $\text{CO}_2$  conduit à une modification des propriétés physico-chimiques superficielles du polyéthylène résultant des interactions de la surface polymère avec les espèces réactives de la phase gazeuse (métastables, ions, radicaux, ...). Ces dernières induisent majoritairement une fonctionnalisation sous forme de groupements oxygénés. Une dégradation superficielle hétérogène, une cristallisation ainsi qu'une faible réticulation sont également observées.

La fonctionnalisation superficielle sous forme d'acides carboxyliques se produit suivant un mécanisme faisant intervenir les espèces  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{CO}_2^{+*}$ . La réaction de dégradation se traduit par la formation de produits de faible masse via la scission de chaînes, l'oxygène atomique créé par la décharge plasma étant largement responsable de ce processus.

Le traitement plasma entraîne également une faible augmentation de la cristallinité superficielle sans changement structural et la propagation des défauts de chaînes (conformation *gauche* au sein de chaînes de conformations *trans*) conduisant à la formation de structures cristallines d'organisation plus élevée.

Enfin, la présence de radicaux superficiels formés suite à l'activation du matériau, conduit à un gradient de réticulation de la surface vers le volume résultant de la migration des radicaux libres.

Finalement, les modifications physico-chimiques induites peuvent se résumer de la manière suivante :

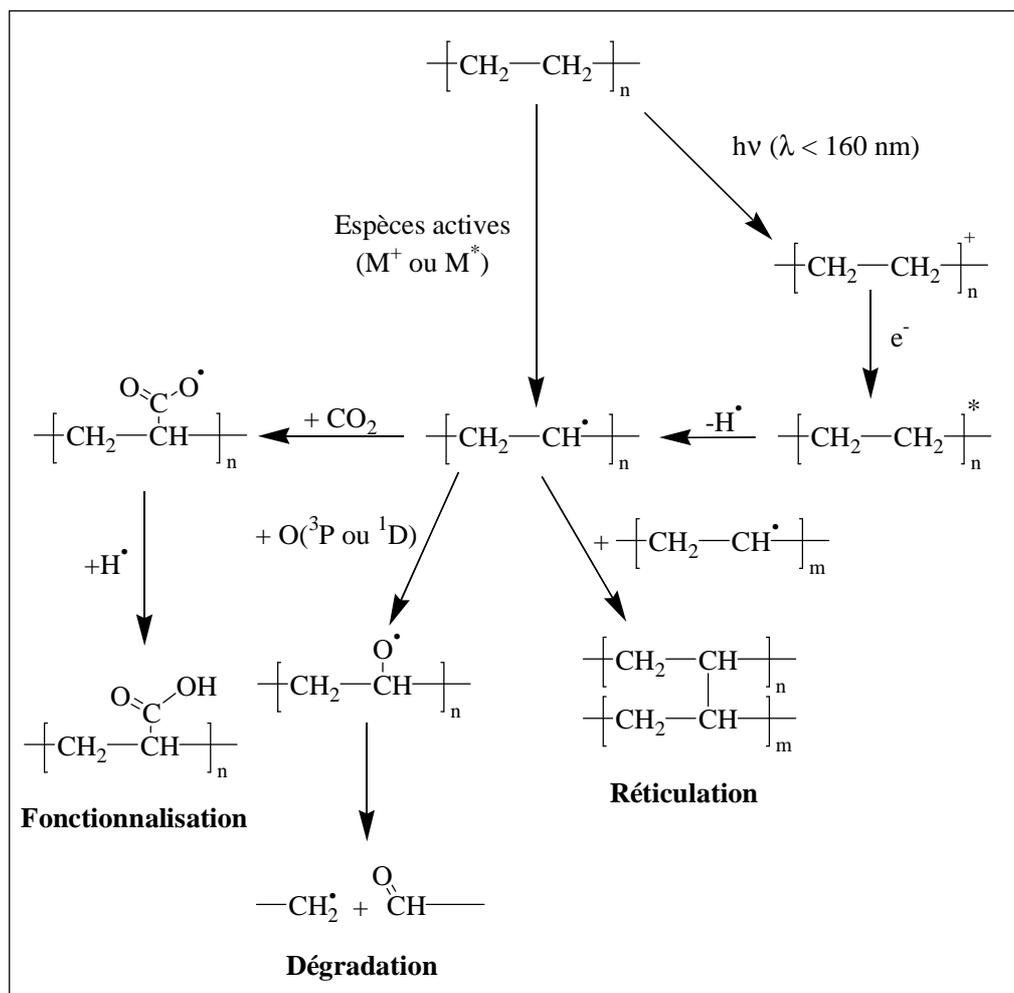


Figure 1 : Mécanismes de la dégradation, réticulation et fonctionnalisation du polyéthylène traité par plasma CO<sub>2</sub>.

Au regard de la multiplicité des espèces présentes dans la phase gazeuse et susceptibles d'intervenir dans la modification superficielle d'un polymère, un prolongement de l'étude de l'interface plasma-matériau apparaît nécessaire afin d'élucider encore mieux les mécanismes mis en jeu dans les différents processus de modification étudiés. Pour cela, le suivi du comportement des espèces réactives présentes dans la phase plasma à l'état excité (par spectroscopie d'émission optique) ou à l'état fondamental (par spectrométrie de masse) devra s'accompagner d'une caractérisation simultanée de la surface polymère exposée au plasma, au moyen d'autres techniques de diagnostic *in situ* telles l'XPS et l'ellipsométrie U.V.-Visible ou Infrarouge.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la fixation du catalyseur métallocène ainsi qu'à l'étude de l'influence des caractéristiques de polymérisation sur les propriétés du polymère synthétisé.

Les sites carboxyliques créés lors de la fonctionnalisation du matériau constituent le point de départ pour la fixation du catalyseur métallocène. Cette élaboration par étapes successives a conduit à la formation d'un catalyseur supporté bien défini et possédant des propriétés particulièrement intéressantes. Outre le fait qu'il présente une activité tout à fait en accord avec les activités de catalyseurs préparés différemment, la présence de liaisons purement covalentes conduit à la fois à la synthèse de polymères de masse molaire et de tacticité uniques mais également, à une possibilité de réutilisation sans perte notable de l'activité catalytique, ni modification des caractéristiques du polymère synthétisé.

Cependant, la contribution conséquente des réactions de transfert limite les masses molaires du polymère et, malgré l'absence de libre rotation des ligands indényle, il n'a pu être possible de synthétiser un polymère totalement stéréorégulier.

Ce dernier point nous a conduits à entreprendre une étude de modélisation moléculaire de notre système en vue d'élucider la structure catalytique la plus stable. Nous avons montré que le catalyseur en conformation méso s'avère être la forme la plus favorable et ce, de façon d'autant plus marquée que les interactions entre cycles augmentent. La complexité de notre système ne nous a pas permis de réaliser une étude rigoureuse du processus de polymérisation. Néanmoins, la nature de la symétrie présentée par notre système explique l'atacticité observée.

La mise en place d'une étude complète et précise de modélisation du processus de polymérisation paraît maintenant indispensable pour décrire les mécanismes d'approche du monomère, de placement vis-à-vis du centre métallique afin de confirmer ou non l'atacticité du polystyrène synthétisé.

Les études de fixation du catalyseur métallocène sur la surface prétraitée plasma étant maîtrisées, les résultats obtenus permettent d'espérer la synthèse de polymères possédant des tacticités et des masses molaires pour lesquelles des applications potentielles pourraient être envisagées. Suivant le même mode de fixation superficielle, des catalyseurs du type  $\text{FluCpMCl}_2$ ,  $\text{CpTiCl}_3$  par exemple (catalyseurs conduisant à la formation de polystyrène syndiotactique en milieu homogène), pourraient être fixés mais une autre possibilité intéressante consisterait à exploiter les radicaux engendrés en surface du matériau suite à

l'activation par le traitement plasma. La polymérisation radicalaire de vinylferrocène ou de 1-vinyl-4-(cyclopentadién-1-yl, fluorén-1-yl) éthylbenzène (chapitre I § V-3-1-a) par exemple, apparaît comme une voie particulièrement attractive dans le synthèse de nouveaux catalyseurs métallocène supportés, d'autant que la réactivité des radicaux a été prouvé par de multiples études réalisées au Laboratoire.

Une autre voie intéressante consisterait à élaborer un catalyseur métallocène possédant un bras espaceur (de type amino-acide, par exemple). L'éloignement du site actif de la surface du support permettrait d'augmenter de façon nette l'activité catalytique du système, il peut cependant se produire, au fur et à mesure de l'éloignement du catalyseur, une modification dans la nature de la stéréospécificité des polymères synthétisés.

## I. DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE TRAITEMENT

### I-1. APPAREILLAGE A PLASMA FROID

L'appareillage à plasma froid (figure 1) est un prototype mis au point au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université d'Orsay.

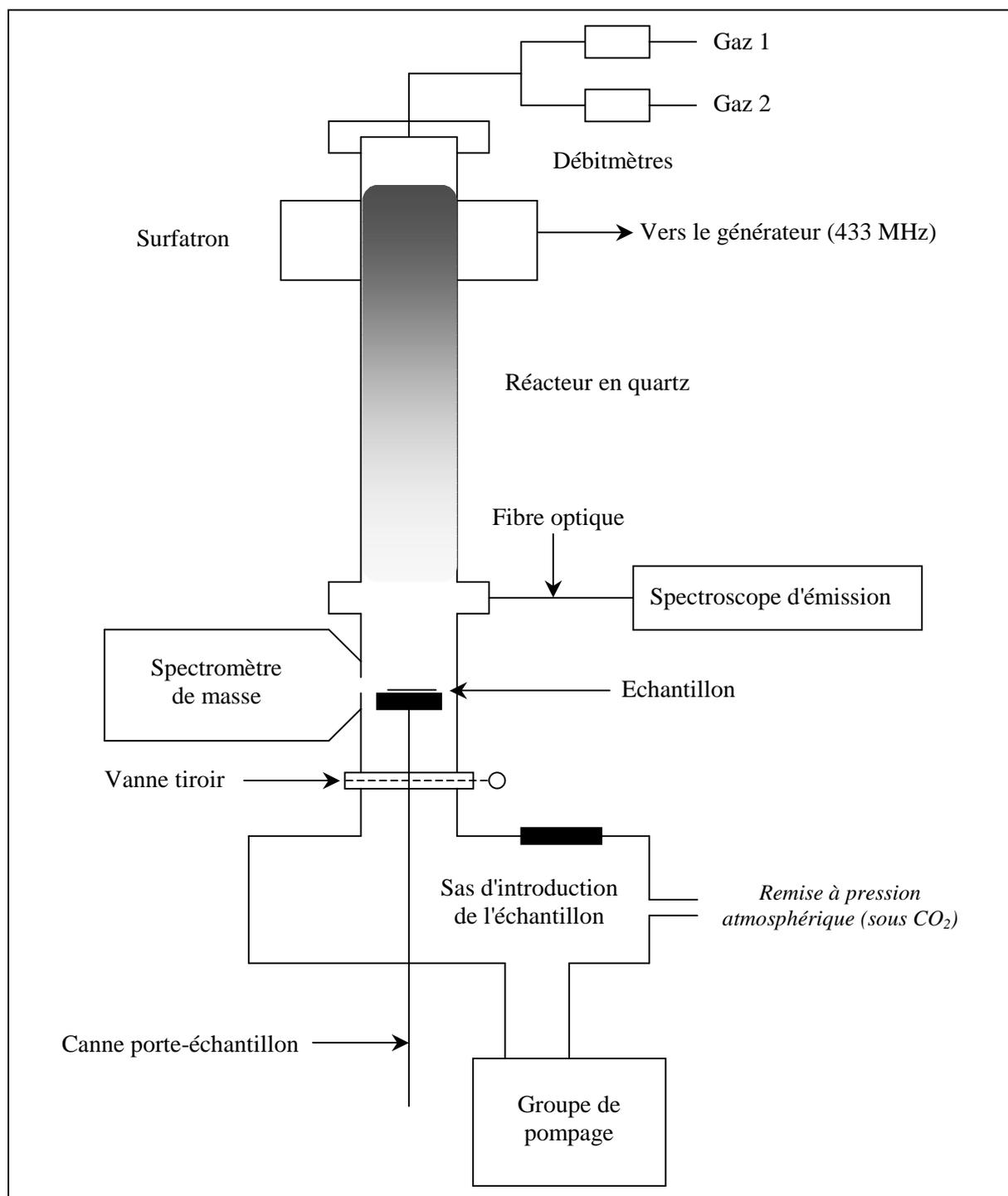


Figure 1 : Représentation schématique de l'appareillage à plasma froid utilisé au Laboratoire.

Cet équipement est composé de trois parties principales : le système d'excitation, le réacteur et le groupe de pompage.

#### I-1-1. Le système d'excitation

Le générateur est un modèle SAIREM délivrant, à une puissance s'échelonnant entre 0 et 250 Watts, une onde électromagnétique de fréquence micro-onde 433 MHz. La puissance incidente ( $P_i$ ) et la puissance réfléchie ( $P_r$ ) sont mesurées à l'aide d'un Wattmètre (Hewlett Packard N°435B), l'impédance étant ajustée de manière à ce que la puissance réfléchie soit minimale.

Le transfert d'énergie s'effectue par l'intermédiaire d'un guide d'onde de type surfatron. Le plasma est créé sur un mode propre et constitue la structure propagatrice (cf. annexe A).

#### I-1-2. Le réacteur

Le réacteur est un cylindre en quartz de 500 mm de longueur, de diamètre interne de 76 mm et de 4 mm d'épaisseur. Il est muni à sa base de deux fenêtres optiques dont une est employée pour les analyses par spectroscopie d'émission optique. Le réacteur est installé sur un sas permettant l'introduction de l'échantillon et le contrôle de l'atmosphère lors de sa remise à pression atmosphérique consécutivement au traitement. Le porte-échantillon peut être placé, soit dans le plasma, soit en dehors de ce dernier. La distance séparant le substrat de la base du surfatron est notée "d".

#### I-1-3. Le groupe de pompage

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire (CIT-ALCATEL N°2012) et d'une pompe à diffusion (CIT-ALCATEL Crystal). La pression ( $p$ ) est mesurée au moyen de jauges Penning et Pirani. Le flux de gaz ( $D$ ) est contrôlé par un régulateur de débit massique MKS N°1259 B. Le débit de gaz est exprimé en sccm ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) pour des conditions standard de pression et de température. Le débit et la pression sont des paramètres liés : la pression varie avec le flux en raison d'un pompage constant. Seul le débit est indiqué car sa mesure est plus précise que celle de la pression.

Le groupe de pompage étant situé à l'extrémité inférieure du réacteur, le plasma est dissymétrique par rapport au point d'excitation.

Cinq paramètres conditionnent la modification superficielle d'un matériau exposé au plasma : la puissance d'excitation ( $P_i$  en watt), la durée du traitement ( $t$  en seconde), la nature et le débit du gaz ( $D$  en sccm) et la distance échantillon-surfatron ( $d$  en cm).

## I-2. MONTAGE POUR LE PLASMA D'EAU

Environ 150 ml d'eau fraîchement distillée sont placés dans un ballon de 250 ml équipé d'un robinet et d'un barreau aimanté. Le tout est dégazé à l'aide d'une pompe primaire environ 3 heures afin d'évacuer l'air résiduel. Le ballon est ensuite fixé au tube d'alimentation de gaz. Afin d'éviter les problèmes de condensation très souvent rencontrés, le tube d'alimentation de gaz est chauffé (35 à 45°C) à l'aide d'une résistance électrique souple et le ballon est porté à une température de l'ordre de 40°C à l'aide d'un bain d'huile. Le contrôle du débit, en raison de problème de condensation, est difficile aussi, le débit en vapeur d'eau est fixé à 3 sccm pour la totalité de cette étude.

## II. LES TECHNIQUES D'ANALYSE *IN SITU*

### II-1. LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE

#### II-1-1. Généralités

Les molécules, tout comme les atomes peuvent être excités dans différents états électroniques (figure 2) mais elles possèdent deux degrés de liberté supplémentaires qui sont la vibration le long de l'axe internucléaire et la rotation de l'ensemble.

D'un point de vue général, l'énergie d'un niveau excité d'une molécule est définie par la relation<sup>236</sup> :

$$E = E_e + E_v + E_r$$

avec  $E_e$  : énergie électronique,  $E_v$  : énergie vibrationnelle et  $E_r$  : énergie rotationnelle.

Les ordres de grandeurs des écarts énergétiques entre les niveaux excités sont les suivants :

- quelques eV entre deux états électroniques,
- quelques  $10^{-1}$  eV entre deux niveaux vibrationnels successifs d'un même état électronique,

- quelques  $10^{-2}$  eV entre deux niveaux rotationnels d'un même état électronique vibrationnel.

On observe des règles de sélection pour les différentes transitions entre états excités, elles s'expriment en utilisant les notations classiques en physique moléculaire :

- transitions électroniques :  $+/-, g/u,$
- transitions vibrationnelles : les transitions entre niveaux vibrationnels d'un même état électronique sont interdites,
- transitions rotationnelles :  $\Delta J = 0$  ou  $\pm 1$ .

On observera donc, pour chaque transition entre deux états électriquement excités, un ensemble de séries de transitions vibrationnelles correspondant à des  $\Delta V$  entiers, et, pour chaque bande représentant une transition vibrationnelle, trois groupes – appelés "branches" – de raies rotationnelles, notés P, Q, R et correspondant respectivement à  $\Delta J = -1$ ,  $\Delta J = 0$ , et  $\Delta J = +1$ .

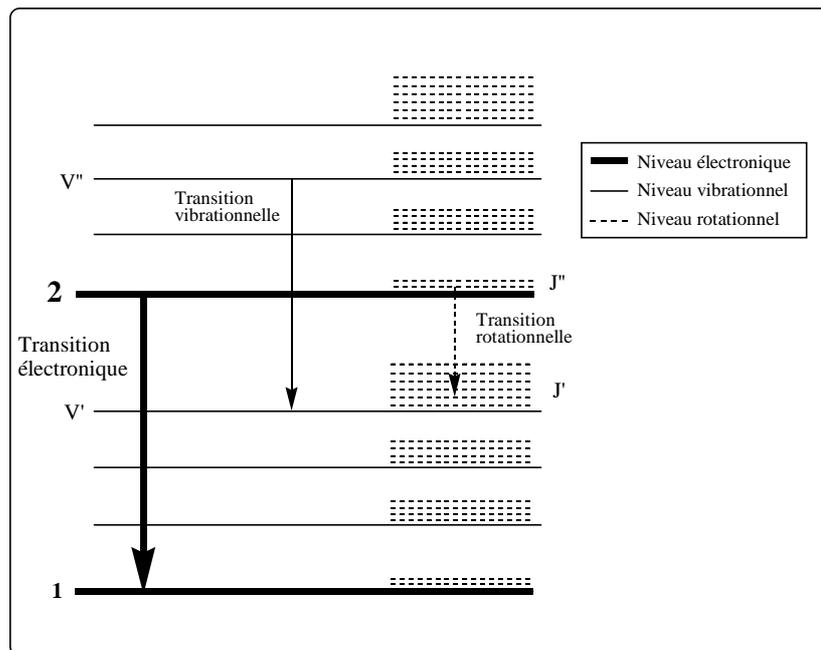


Figure 2 : Décomposition des niveaux d'énergie d'une molécule en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels.

## II-1-2. Appareillage

La spectroscopie d'émission optique constitue un moyen non destructif de diagnostic *in situ* des décharges plasma en donnant des informations sur les espèces présentes à l'état excité.

Dans notre dispositif, l'émission lumineuse du plasma est captée au niveau d'une fenêtre optique située à la base inférieure du réacteur de traitement (figure 1) et transmise au moyen d'une fibre optique en silice, jusqu'à la fente d'entrée d'un spectromètre JOBIN YVON HR 320. Le balayage en longueur d'onde s'opère sur le plan de la fente de sortie grâce à la rotation d'un réseau de diffraction (gravé  $1200 \text{ traits}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) avec une résolution de  $0,4 \text{ \AA}$ . Le signal est ensuite amplifié par un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 et traité à l'aide d'un micro-ordinateur équipé du logiciel PRISME (version 3.2, JOBIN YVON). Le spectromètre est couplé à un Spectralink JOBIN YVON pour le contrôle et l'acquisition des données.

## II-2. LA SPECTROMETRIE DE MASSE

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse d'espèces non radiatives qui est utilisée avec succès dans un grand nombre de domaines scientifiques<sup>237</sup> : physique, chimie, géologie, ..., ceci aussi bien pour des études qualitatives que des études quantitatives. C'est en particulier une technique performante pour l'analyse des neutres (neutres stables et radicaux) et des ions créés tant dans la phase plasma qu'à l'interface plasma-polymère.

### II-2-1. Appareillage

Le spectromètre de masse quadripolaire couplé à notre dispositif de traitement est un modèle BALZERS PPM 421 piloté par ordinateur équipé du logiciel QUADSTAR 421 (version 2.0). Il est composé des éléments suivants: une source d'ionisation de type IS, des optiques comportant diverses lentilles électrostatiques, un analyseur d'énergie, un filtre de masse, un multiplicateur d'électrons secondaires (MES) et un compteur d'ions.

#### □ Processus d'extraction

Les espèces gazeuses sont extraites de l'enceinte du plasma par un système d'échantillonnage au travers d'une microfuite et admises dans le spectromètre de masse où la pression est d'environ  $10^{-7}$  mbar (contre 0,3 mbar dans le plasma). Les réactions de recombinaison durant le transport jusqu'à la chambre d'ionisation sont considérées comme ne modifiant pas ou peu la composition des espèces étudiées. Les principaux paramètres expérimentaux retenus lors de l'analyse en masse des espèces sont rassemblés dans le tableau suivant :

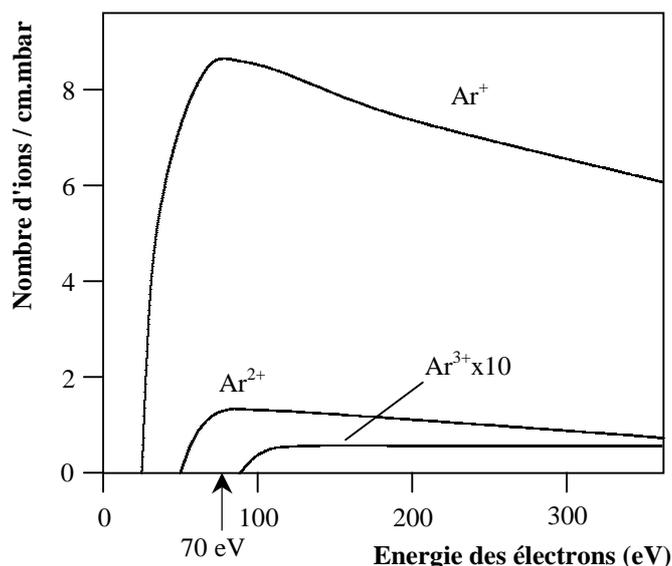
Potentiel (Volt)	$V_i$	$V_e$	$V_f$	$V_{MES}$
	70	450	10	2900

**Tableau 1** : Paramètres utilisés lors de l'analyse en masse des neutres ( $V_i$  : potentiel d'ionisation,  $V_e$  : potentiel d'extraction,  $V_f$  : potentiel de focalisation,  $V_{MES}$  : potentiel du multiplicateur d'électrons secondaires).

Pour la détection des ions, une tension (opposée à la charge de l'ion et dépendante du type de plasma étudié) est appliquée au niveau de la tête d'extraction, ce qui a pour conséquence d'augmenter la proportion d'espèces chargées au voisinage de l'orifice.

**□ Processus d'ionisation des neutres**

L'ionisation des neutres est, par ses effets, la partie la plus importante de l'analyse<sup>238,239</sup>. Une petite partie des atomes ou des molécules sous forme gazeuse est amenée à l'état ionisé par un bombardement d'électrons à faible niveau d'énergie. Il se produit alors des ions à charge positive ou négative, simple ou multiple. L'énergie des électrons a d'ailleurs une grande influence sur le nombre et le genre d'ions produits, un exemple est donné ci-après avec l'argon (figure 3).



**Figure 3** : Ionisation par choc d'électrons en fonction de leur énergie pour l'argon<sup>240</sup>.

Comme la production d'ions, et par conséquent la sensibilité, doit être aussi grande que possible, on travaille avec des énergies d'environ 100 eV. En utilisation classique, un

spectromètre de masse opère avec une énergie électronique de 70 eV qui correspond à une section efficace d'ionisation maximum<sup>241</sup>.

□ Séparation des ions

La séparation dans le temps ou l'espace des différents genres d'ions selon leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) est produite par des champs électriques ou magnétiques. Ce domaine est l'apanage presque incontesté des spectromètres de masse quadripôles (figure 4).

Un analyseur quadripolaire est constitué de quatre barreaux d'électrodes hyperboliques produisant un champ électrique quadripolaire qui impose aux ions des vibrations perpendiculaires à l'axe des barreaux. Pour séparer les différentes masses, on peut faire varier indifféremment la fréquence ( $m \sim 1 / \omega^2$ ) ou les tensions ( $m \sim V$ ). La différence de potentiel (ddp) entre les bornes (1) et (2) est du type :  $U + V \cos \omega t$

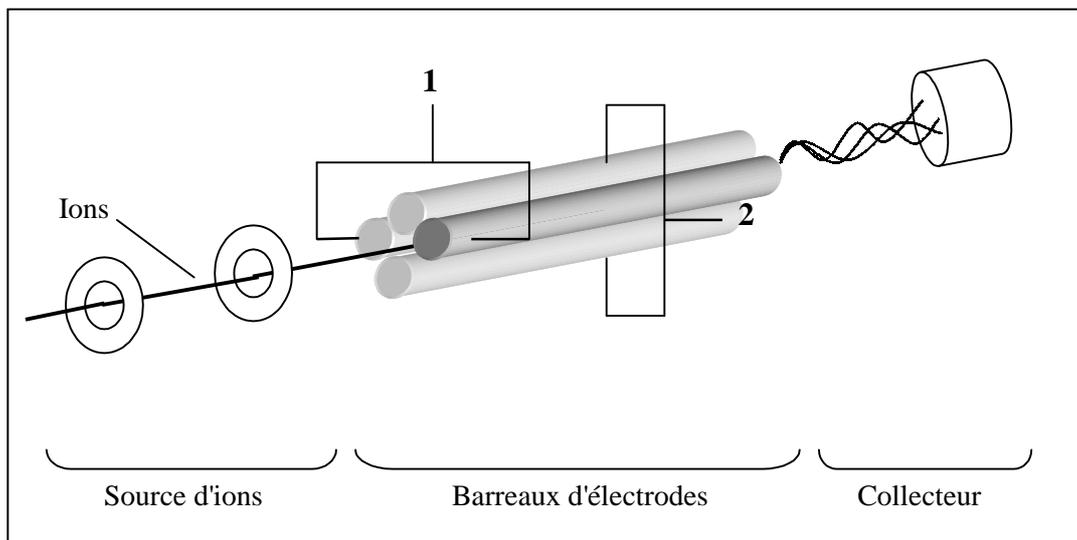


Figure 4 : Disposition d'un analyseur quadripolaire.

□ Détecteur d'ions

Les ions, séparés selon leur rapport masse/charge, sont détectés électriquement. Le courant ionique transmis est alors amplifié par un multiplicateur à émission secondaire (MES) au niveau du détecteur.

Par rapport au collecteur de Faraday, le MES permet la mesure de courants d'ions de très faibles intensités ( $< 10^{-14}$  A) et un enregistrement très rapide des données.

Notre appareillage utilise le principe de multiplicateurs à dynodes discrètes (figure 5). Celui ci se compose de 10 à 20 étages identiques constitués de dynodes chacune courbée de

manière à focaliser les électrons réémis en direction de la dynode suivante, portée à un potentiel moins négatif. C'est en effet la première dynode qui est portée à un potentiel négatif de 1 à 5 kV ; la dernière, utilisée comme collectrice, est ainsi à un potentiel proche de la masse ce qui facilite la connexion à un amplificateur. Le gain d'un multiplicateur G peut dépasser  $10^7$  mais les valeurs les plus couramment utilisées sont comprises entre  $10^3$  et  $10^5$ , pour des tensions d'alimentation comprises entre 1 et 2 kV, et 15 à 16 étages.

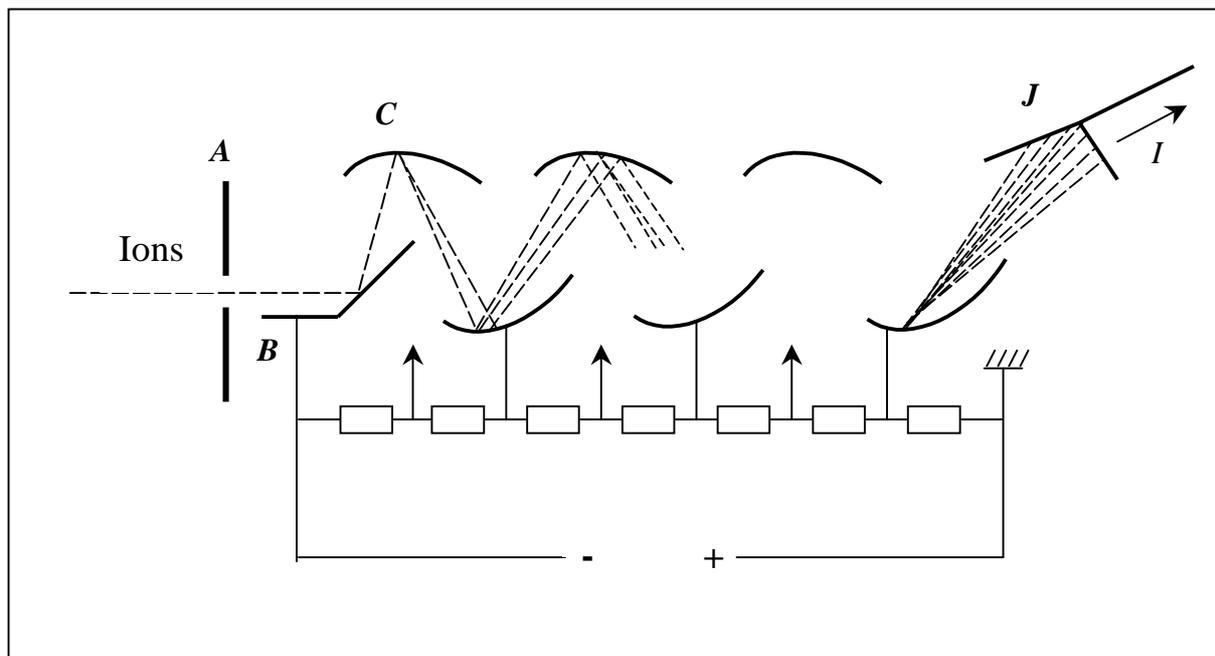


Figure 5 : Multiplicateur à émission secondaire (MES).

Les ions qui, ayant traversé la fente A, aboutissent à la plaque B y produisent des électrons secondaires qui se trouvent accélérés vers C, où leur impact produit d'autres électrons, etc. jusqu'à l'anode J utilisée comme collectrice.

## II-2-2. Interprétation des spectres

Si l'interprétation qualitative des spectres de masse ne pose généralement pas de problèmes majeurs, leur exploitation quantitative constitue en revanche une tâche plus ardue. Nous pouvons évoquer deux raisons principales à cette difficulté.

La première, déjà évoquée précédemment, est inhérente à l'analyse des neutres qui nécessite au préalable un processus d'ionisation réalisé par le biais d'un faisceau d'électrons d'une tension typiquement égale à 70 V. Cette énergie peut avoir pour effet de provoquer, outre l'ionisation simple de l'espèce, une fragmentation à l'origine d'ions de masse inférieure. Nous avons rassemblé dans le tableau 2, la fragmentation standard de différentes molécules

neutres<sup>242</sup>. Le pic parent représente, dans chaque cas, au moins 78 % de l'intensité du spectre de fragmentation.

Espèce	Masse atomique (u.m.a. *)									
	1	2	12	14	16	17	18	28	32	44
H <sub>2</sub>	2,0	98,0								
N <sub>2</sub>				4,8				95,2		
H <sub>2</sub> O		0,8			0,8	18,4	80,0			
CO			4,6	0,9	0,9			92,6		
O <sub>2</sub>					9,9				90,1	
CO <sub>2</sub>			4,7		7,1			8,7		78,7

\* u.m.a. : unité de masse atomique.

Tableau 2 : Répartition des fractions en spectrométrie de masse.

La seconde est liée au mode de séparation des ions selon leurs rapports m/z. Dès lors, l'identification d'un pic ne constitue pas nécessairement une signature univoque, mais peut correspondre à plusieurs ions de compositions chimiques différentes ayant le même rapport m/z. Nous pouvons citer en exemple le cas de CO<sup>+</sup> et N<sub>2</sub><sup>+</sup> à 28 u.m.a., ou encore celui de CO<sub>2</sub><sup>+</sup> et N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> à 44 u.m.a. Dans la mesure où ces molécules possèdent des potentiels d'ionisation distincts<sup>243</sup> (CO : 6,8 eV, N<sub>2</sub> : 15,576 eV, NO<sub>2</sub> : 9,79 eV et CO<sub>2</sub> : 12,894 eV), une étude de la variation de l'intensité des pics correspondants en fonction de l'énergie des électrons permet de les différencier.

### III. NATURE DES PRODUITS UTILISES

#### III-1. LE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEhd)

Le film de polyéthylène haute densité, fourni par Goodfellow Cambridge Ltd., a été obtenu par extrusion. Il est fabriqué par catalyse Ziegler-Natta en utilisant un procédé à basse pression (entre 30 et 50 bars). Il ne contient que des chaînes linéaires peu ramifiées et sa distribution en masse est assez étroite. La densité du PEhd se situe à 0,95 g.cm<sup>-3</sup>. Le taux de

ramification étant très faible, il en résulte un taux de cristallinité élevé compris entre 70 et 80 %. Sa température de fusion est estimée à 120°C et son épaisseur est d'environ 10 µm.

### III-2. LES GAZ

Les gaz sont fournis par la société L'Air Liquide. Le dioxyde de carbone est utilisé lors des traitements plasma, tandis que l'argon permet d'opérer la fixation du catalyseur sous atmosphère inerte.

1. Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) de type N45 de pureté > 99,995 %.
2. Argon (Ar) de type U de pureté > 99,995 %.

## IV. PROCEDURE DU TRAITEMENT PLASMA

Elle se déroule de la façon suivante : introduction de l'échantillon dans le sas, vide primaire (10<sup>-2</sup> mbar), ouverture de la vanne tiroir, montée du substrat dans le réacteur, vide secondaire (2.10<sup>-5</sup> mbar), vide primaire, introduction du (ou des) gaz, traitement, arrêt du débit gazeux, descente de l'échantillon dans le sas, fermeture de la vanne tiroir (isolation du réacteur), remise à pression atmosphérique du sas par du dioxyde de carbone, ouverture du sas.

## V. PROCEDURE DU POST-GREFFAGE

Le cyclopentadiényllithium (ACROS), l'indène (ACROS), le n-butyllithium (Fluka), le tétrachlorure de zirconium (Fluka), le tétrachlorure de titane (Fluka), le méthylaluminoxane (Aldrich) et l'acide chlorhydrique (Aldrich) sont utilisés sans purification préalable. L'éther et le tétrahydrofurane (ACROS) sont séchés avec LiAlH<sub>4</sub> anhydre et distillés deux fois. Le toluène est mis à reflux avec CaSO<sub>4</sub> anhydre puis distillé deux fois. Le styrène (Fluka) est distillé sous vide en présence de CaH<sub>2</sub> anhydre. Le chlorure de thionyle (Merck) et le diméthylformamide (Fluka) sont distillés deux fois. Tous les solvants sont stockés sur tamis moléculaire 4 Å sous atmosphère inerte (Argon).

Les réactions suivantes ont été réalisées sous atmosphère inerte (Argon), toute la verrerie a été séchée à l'étuve afin d'éliminer toute trace d'humidité.

### V-1. REACTION DU SUPPORT AVEC $\text{SOCl}_2$ <sup>201</sup>

Le support polymère (16 cm<sup>2</sup>) traité *recto verso* par plasma de dioxyde de carbone (Pi = 40 W, Pr < 0,02 W, t = 1 min, d = 5 cm, D(CO<sub>2</sub>) = 10 sccm ) est placé dans un ballon de 100 ml, une solution de chlorure de thionyle avec 1 % diméthylformamide anhydre placée dans une ampoule à addition est alors ajoutée goutte à goutte. La réaction se déroule sous agitation à température ambiante pendant 3 heures. Le film est ensuite lavé trois fois au THF (tétrahydrofurane) sec puis séché sous vide.

### V-2. GREFFAGE DU LIGAND INDENYLE<sup>244</sup>

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition sont placés le polymère et 20 ml de THF sec. Une solution d'indénylpotassium (5 ml) introduite dans l'ampoule à addition est ajoutée goutte à goutte à température ambiante sous agitation. Le mélange est ensuite porté à reflux 16 heures sous faible agitation. Le mélange est refroidi à température ambiante. Le film est alors lavé trois fois au THF sec et séché sous vide à l'abri de la lumière.

L'indénylpotassium n'étant pas commercialisé, il est préalablement préparé par reflux pendant 6 heures d'un mélange indène-KOH (2:1) dans le diéthyléther.

*IR (cm<sup>-1</sup>):*  $\delta(C-H) = 640 ; 668 ; 678 ; 710.$

*XPS (eV):*  $El(\pi \rightarrow \pi^*) = 289,9.$

### V-3. REACTION AVEC LE TETRACHLORURE METALLIQUE<sup>112</sup>

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté, sont introduits respectivement le film, 20 ml de THF et 1 ml de n-butyllithium (1,6 M). Le mélange est agité à température ambiante pendant 16 heures puis le film est extrait, lavé au THF sec (trois fois).

Le film encore humide est alors mis en suspension dans 15 ml de THF, une solution de 1,8 mmol de tétrachlorure métallique ( $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  ou  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ ) dans 20 ml de THF est ensuite lentement additionnée via une ampoule à addition, la solution est ensuite agitée sous reflux durant 18 heures. Enfin le film est lavé avec du THF et du toluène secs (trois fois) puis séché sous vide.

*XPS (eV):*  $El(\text{Zr}3d^{5/2}) = 183,5 ; El(\text{Zr}3d^{3/2}) = 185,8 ; El(\text{Zr}3p^{3/2}) = 337,1 ; El(\text{Zr}3p^{1/2}) = 351,9 ; El(\text{Cl}2p^{3/2}) = 199,6.$

## V-4. REACTION DE POLYMERISATION<sup>101</sup>

Dans un ballon tricol de 100 ml sont introduits 30 ml de toluène, le support catalytique et le méthylaluminoxane (MAO). L'addition du styrène indique le début de réaction. La polymérisation est arrêtée par ajout de méthanol acidifié (HCl) (6:1) et la précipitation est complète après ajout d'une large quantité de méthanol et refroidissement de la solution pendant 24h à 4°C. Le polymère est séparé par filtration sur Büchner, lavé plusieurs fois avec du méthanol et séché sous vide.

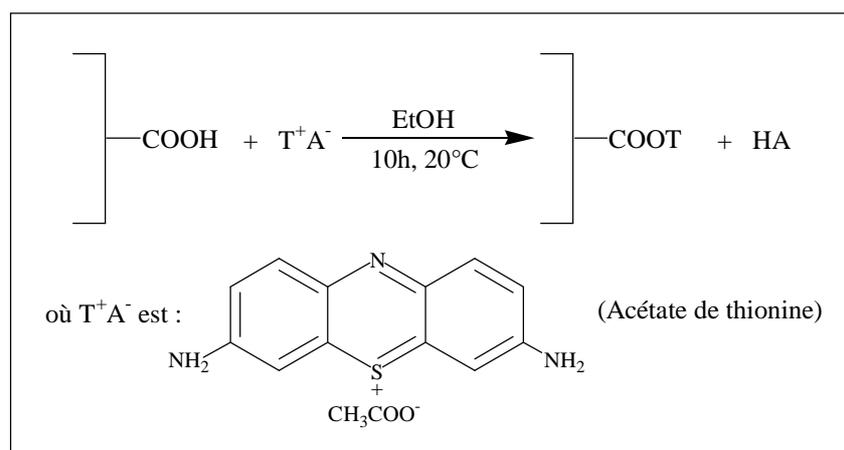
## VI. METHODES DE DOSAGE

### VI-1. DOSAGES PAR SPECTROSCOPIE U.V-VISIBLE

Le spectrophotomètre U.V.-visible ayant servi pour les dosages décrits dans ce paragraphe est un VARIAN DMS 100. Les cuves utilisées sont en quartz et comportent un trajet optique de 1 cm. Les spectres sont mesurés en mode haute résolution (0,2 nm).

#### VI-1-1. Dosage des groupements carboxyliques par l'acétate de thionine<sup>132</sup>

L'acétate de thionine est un sulfonium aromatique susceptible de réagir par réaction d'échange ionique avec les groupements acide carboxylique créés lors de l'exposition du polyéthylène haute densité au plasma.



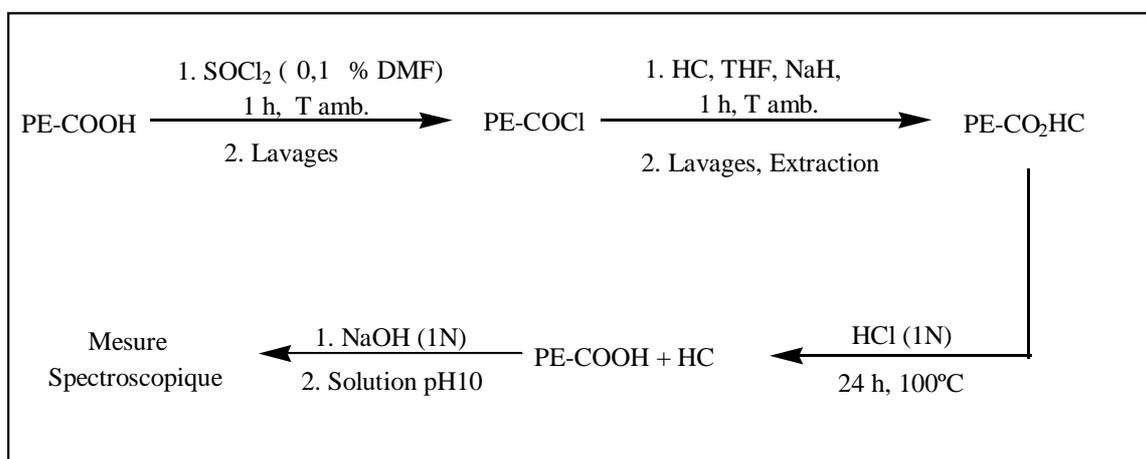
Le film traité est plongé dans une solution d'éthanol de concentration  $1.10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> en acétate de thionine (Fluka), la réaction est conduite à 20°C pendant 10 heures. Après avoir retiré et lavé le film à l'éthanol, l'intensité de la solution est mesurée et comparée à l'intensité

d'une solution témoin ( $\lambda_{\max} = 604,8\text{nm}$ ,  $\epsilon = 54500$ ). La différence permet de déterminer la concentration en groupements acide carboxylique présents sur le film.

#### VI-1-2. Dosage des groupements carboxyliques par l'hydroxycoumarine (HC)<sup>245</sup>

Ce second dosage a permis de confirmer les résultats obtenus lors du dosage par l'acétate de thionine (erreur < 10 %).

Couramment employés lors des analyses quantitatives des réactions enzymatiques ( $\beta$ -glucosidase, arylsulfatase), les hydroxycoumarines (carboxyl-, acétyl-, cyano-, phényl-, ...) permettent une détermination très précise de la quantité superficielle des sites carboxyliques présents sur le film traité. Le schéma suivant illustre la procédure de dosage :



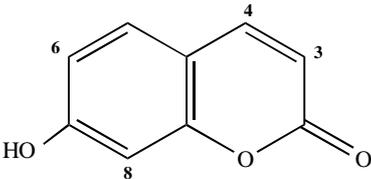
Après traitement, le film PE-COOH est placé dans un tube (8 ml) équipé de barreau aimanté et recouvert d'une solution de  $\text{SOCl}_2$  avec 1 % diméthylformamide anhydre, la réaction est menée sous agitation 3 heures à température ambiante. On procède ensuite à un lavage du film :

1. décantation de  $\text{SOCl}_2$ ,
2. ajout de 10 ml de THF sec, agitation et décantation ( x3).

Le film encore humide est ensuite placé dans une solution d'hydroxycoumarine (HC) dans le THF sec ( $1,6 \cdot 10^{-5}$  M) avec un excès de NaH (apparition d'une coloration jaune), la réaction s'effectue sous agitation 1 heure à température ambiante. Le film est lavé successivement au THF,  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl (1N),  $\text{H}_2\text{O}$ , THF,  $\text{H}_2\text{O}$ , acétone puis le film est extrait 18 heures au Soxhlet dans l'isopropanol. Suite à l'extraction, un séchage à l'air est effectué et les films sont placés dans des tubes contenant HCl (1N). La réaction s'effectue sous agitation 24 heures à 100°C. Les tubes sont refroidis et les solutions sont neutralisées avec de la soude (1N). Cette solution est complétée à 20 ml par une solution tampon pH 10 (50 ml de

bicarbonate de sodium 0,05M et 10,7 ml d'hydroxyde de sodium 0,1M complétée à 100 ml par de l'eau fraîchement distillée). Les mesures spectroscopiques sont effectuées immédiatement après ajout de la solution tampon ( $\lambda_{\max} = 365,0$  nm,  $\epsilon = 18500$ ) et permettent d'obtenir directement la quantité d'acides carboxyliques fixés. Les dérivés hydroxycoumarine suivants peuvent également être employés (tableau 3).

Dans chacun des deux dosages effectués, la valeur retenue correspond à la moyenne de deux essais. Dans le cas où l'écart entre deux valeurs excède 10 %, la mesure est répétée.

		
<i>7-hydroxycoumarine</i>	<i>Absorption <math>\lambda_{\max}</math> (nm)</i>	$\epsilon$
3-Benzoyl-	412	43 000
4-Phenyl-	372	17 700
Non substitué	365	18 500
4-Methyl-	359	17 000
3-Carboxy-	385	36 700
3-Carboxamido-	400	39 300
3-Phenyl-	412	37 700
3-Acétyle-	413	43 500
3-Carboethoxy-	402	38 700
3-Cyano-	407	41 600

**Tableau 3** : Valeurs des longueurs d'absorption maximum ( $\lambda_{\max}$ ) et des coefficients d'absorption correspondants ( $\epsilon$ ) des principaux dérivés hydroxycoumarine<sup>246</sup>.

## VII. TECHNIQUES D'ANALYSE DE LA SURFACE

### VII-1. MESURE DES ANGLES DE CONTACT

L'énergie de surface d'un solide ne peut pas être mesurée directement, mais elle peut être évaluée à partir de la mesure des angles de contact avec différents liquides. Malgré la contribution de nombreux facteurs et les limitations dues aux approximations effectuées lors de l'exploitation des données<sup>247,248,249</sup>, cette méthode est largement utilisée. Vis-à-vis des autres techniques de caractérisation de la surface, la mesure des angles de contact est rapide, reproductible, peu coûteuse et surtout, elle fournit des informations sur la modification de la première monocouche (inférieure à 15 Å) du matériau.

VII-1-1. Principe

L'énergie de surface  $\gamma$  d'un solide est définie comme la variation d'enthalpie libre (G) nécessaire pour augmenter l'aire de la surface (A) d'une unité. L'unité légale est le  $\text{mJ.m}^{-2}$  ou le  $\text{mN.m}^{-1}$ .

$$\gamma = \left( \frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,n} \quad (1)$$

Le processus doit être réversible et isotherme, les distances entre atomes restent des distances d'équilibre. Contrairement au cas des liquides, l'énergie de surface d'un solide est différente de sa tension de surface.

Comparée à celle des métaux, l'énergie de surface des polymères est beaucoup plus faible, ce qui conduit souvent à un angle de contact liquide-polymère important. La valeur de l'angle de contact (figure 7) résulte d'un équilibre entre trois phases : solide (s), liquide (l) et vapeur (v). L'équation de Young relie les différentes énergies interfaciales et l'angle de contact selon :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos\theta + \gamma_{sl} \quad (2)$$

où :  $\gamma_{lv}$  est la tension superficielle du liquide en équilibre avec sa vapeur,

$\gamma_{sv}$  est l'énergie libre de surface du solide en équilibre avec la vapeur de liquide,

$\gamma_{sl}$  est l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide.

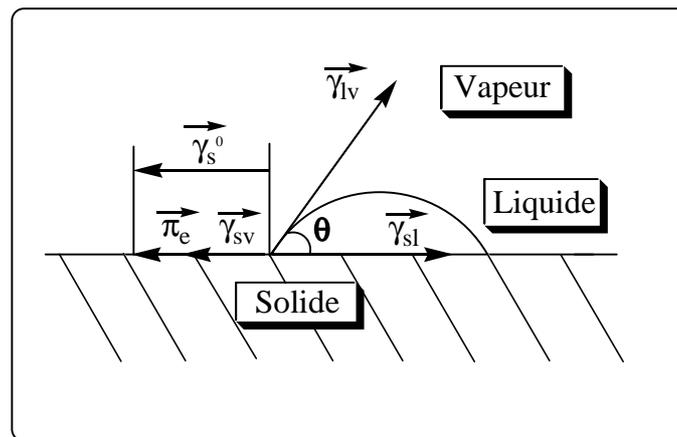


Figure 7: Représentation schématique des différentes composantes au point triple solide-liquide-vapeur.

La validité de l'équation de Young requiert les conditions suivantes<sup>249</sup> :

- l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint,

- la surface du solide est lisse, rigide, uniforme et homogène. Dans la pratique, la surface doit être d'apparence lisse à l'œil (rugosité  $< 0,1 \mu\text{m}$ ) et ne doit pas comprendre des zones de  $\gamma$  différents (contamination, copolymère, mélange),
- il n'y a pas de réorganisation conformationnelle de la surface en contact avec le liquide,
- l'énergie de surface du liquide est constante et connue avec précision, il n'y a pas d'interaction "parasite" entre solide et liquide (gonflement, extraction).

Bangham et Razouk<sup>250</sup> ont remarqué que la vapeur du liquide est souvent adsorbée en surface du solide, ce qui diminue l'énergie de surface de ce dernier, la différence s'appelle la pression d'étalement ( $\pi_e$ ).

$$\gamma_{sv} = \gamma_s^0 - \pi_e \quad (3)$$

$\gamma_s^0$  : énergie de surface du solide dans le vide,  $\pi_e$  : pression d'étalement de la vapeur V à la surface du solide.

Dans le cas où  $\theta > 10^\circ$  (le plus souvent rencontré dans les polymères),  $\pi_e$  est négligeable<sup>251,252</sup>. Le terme  $\gamma_{sv}$  peut donc être remplacé par  $\gamma_s^0$  qui est une propriété intrinsèque du solide.

Le travail nécessaire à une séparation liquide-solide pour créer deux nouvelles surfaces indépendantes (l) et (s), est déterminé par l'équation de Dupré<sup>253</sup> :

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (4)$$

En négligeant la pression d'étalement, la combinaison des équations (2), (3) et (4) donne l'équation<sup>253</sup> de Young-Dupré :

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Le procédé de calcul de l'énergie de surface à partir des angles de contact demeure controversé<sup>254</sup>. Kaeble<sup>255</sup> a proposé que le travail d'adhésion entre un solide et un liquide résulte des interactions polaires et dispersives :  $W_{sl} = W_{sl}^D + W_{sl}^P$ . Fowkes<sup>256</sup> a supposé que la contribution de la composante dispersive au travail d'adhésion peut être exprimée par une moyenne géométrique des deux phases indépendantes :

$$W_{sl}^D = 2(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} \quad (6)$$

Certains ont généralisé cette approche au calcul de la composante polaire bien que la validité de cette relation soit douteuse. Le travail serait l'addition simple des deux composantes :

$$W_{sl} = 2(\gamma_s^P \gamma_l^P)^{1/2} + 2(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} \quad (7)$$

Wu<sup>257</sup> a proposé une autre méthode, la méthode de la moyenne harmonique :

$$W_{sl} = \frac{4(\gamma_s^P \gamma_l^P)}{\gamma_l^P + \gamma_s^P} + \frac{4(\gamma_s^D \gamma_l^D)}{\gamma_l^D + \gamma_s^D} \quad (8)$$

Elle constitue une bonne approximation pour les liquides organiques, les polymères et l'eau. Pour les liquides de faible énergie de surface, il est montré<sup>258</sup> que les deux méthodes de calcul (moyenne géométrique et moyenne harmonique) donnent des résultats très proches.

Van Oss et coll.<sup>147</sup> ont développé une autre méthode basée sur la décomposition de l'énergie de surface en trois termes :  $\gamma^{LW}$ ,  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$ .  $\gamma^{LW}$  représente l'interaction de Lifshitz-Van der Waals, somme des contributions dispersives (London), d'orientation (Keesom) et d'induction (Debye).  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  sont les composantes acide et base au sens de Lewis respectivement. Ces trois composantes ne sont pas additives, leur détermination nécessite trois liquides tests. Les interactions dipolaires de type Keesom et Debye ont en réalité une faible contribution à l'énergie de surface et par conséquent,  $\gamma^{LW}$  est comparable à la composante  $\gamma^D$  caractérisant les interactions de nature dispersive dans la relation établie par F.M.Fowkes.

Les propriétés acide-base d'une surface sont décrites par un caractère acide  $\gamma^+$  (accepteur d'électrons) et un caractère basique  $\gamma^-$  (donneur d'électrons)<sup>259</sup>. Dans le cas d'une interaction solide-liquide, ces deux composantes non additives s'expriment par la relation :

$$W_{sl}^{AB} = 2(\gamma_s^+ \gamma_l^-)^{1/2} + 2(\gamma_s^- \gamma_l^+)^{1/2} \quad (9)$$

Par suite, le travail d'adhésion est déduit de l'expression suivante :

$$W_{sl} = W_{sl}^{LW} + W_{sl}^{AB} = \gamma_l (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_s^+ \gamma_l^-)^{1/2} + 2(\gamma_s^- \gamma_l^+)^{1/2} \quad (10)$$

L'énergie totale est donnée par :

$$\gamma^T = \gamma^{LW} + 2(\bar{\gamma}\gamma^+)^{1/2} \quad (11)$$

Cette équation est semblable à celle proposée par Fowkes<sup>260</sup>.

$$\gamma^T = \gamma^D + \gamma^{AB} \quad (12)$$

où  $\gamma^D$  représente la composante non-polaire et  $\gamma^{AB}$  la composante acide-base.

A partir de trois liquides de référence, l'eau, le formamide et le diiodométhane, pour lesquels les valeurs de  $\gamma_l^{LW}, \gamma_l^+, \gamma_l^-$ , sont connues<sup>261</sup> (tableau 4), il est possible de déterminer l'énergie superficielle  $\gamma_s^{tot}$  des films de polyéthylène haute densité étudiés en calculant les composantes  $\gamma_s^{LW}, \gamma_s^+, \gamma_s^-$ .

<i>Liquide de référence</i>	$\gamma_l^{tot}$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\bar{\gamma}$
Eau	72,8	21,8	25,5	25,5
Formamide	58,0	39,0	2,3	39,6
Diiodométhane	50,8	50,8	0	0

Tableau 4 : Paramètres de tension superficielle des trois liquides de référence retenus<sup>262</sup>.

#### VII-1-2. Définition et détermination de l'hystérèse de mouillage

Dans une situation idéale, une goutte de liquide pur posée sur une surface solide rigide, plane, lisse, homogène et isotrope adopte la forme d'une calotte sphérique à l'équilibre thermodynamique. L'angle de contact  $\theta_0$  entre le plan du solide et l'interface liquide-vapeur du liquide est identique quel que soit l'endroit où la mesure est réalisée.

Dans un cas réel, la surface solide n'est pas parfaite et au moins une des conditions précédemment citées n'est pas respectée. Il en résulte une dissymétrie de la goutte posée à la surface du matériau et l'angle de contact  $\theta$  varie selon l'endroit considéré sur la ligne triple de la jonction solide-liquide-vapeur. Il existe alors une gamme d'angles de contact entre une valeur minimale  $\theta_R$  appelée angle de retrait ou de recul et une valeur maximale  $\theta_A$  qualifiée d'angle d'avancée. La différence de ces deux angles définit l'hystérèse de mouillage ( $\theta_H$ ) et caractérise l'hétérogénéité chimique et/ou physique d'une surface.

On considère généralement que  $\theta_0 = (\theta_A + \theta_R) / 2$ , bien que cette relation soit difficile à vérifier en raison des difficultés expérimentales importantes impliquées dans l'obtention d'un réel équilibre thermodynamique.

- **Détermination de l'hystérèse de mouillage**

La technique utilisée au Laboratoire consiste à déformer la goutte par gravité en inclinant le support solide jusqu'au moment où cette dernière commence à se déplacer (figure 8). La partie basse de la goutte forme l'angle d'avancée ( $\theta_A$ ) et l'extrémité, l'angle de retrait ( $\theta_R$ ).

La différence ( $\theta_A - \theta_R$ ) définit l'hystérèse de mouillage ( $\theta_H$ ). Elle peut être dans certains cas extrêmement élevée ( $>50^\circ$  pour le copolymère éthylène-propylène<sup>263</sup>) et dans d'autres cas relativement faible ( $\approx 10^\circ$  pour le polycarbonate<sup>264</sup>).

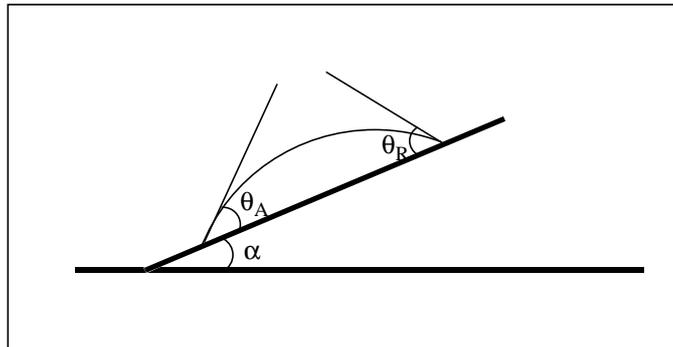


Figure 8 : Détermination de l'hystérèse de mouillage par inclinaison de la goutte.

L'hystérèse est généralement le résultat d'une inhomogénéité de la surface du polymère au contact du liquide mouillant<sup>265,266</sup>. Celle-ci peut avoir une origine chimique par l'existence de zones cristallines ou amorphes, d'interactions chimiques entre le matériau et le liquide, d'une dissolution du polymère ou d'une diffusion du liquide conduisant à un gonflement. L'hystérèse de mouillage peut aussi avoir une origine physique si la surface du matériau possède un certain degré de rugosité.

### VII-1-3. La mesure des angles de contact

Les méthodes utilisées pour mesurer les angles de contact sont très diverses. Ainsi, il est possible de les déterminer soit, en éclairant avec un laser le ménisque que fait le liquide avec la surface solide, et en mesurant la déflexion du faisceau laser<sup>267</sup> soit, en s'appuyant sur les

propriétés optiques d'un coin de liquide<sup>268</sup>, mais la technique la plus simple et la plus répandue consiste en la mesure directe des angles grâce à un goniomètre. C'est ce dernier choix qui a été retenu.

Le dispositif utilisé est un goniomètre RAME-HART modèle 100-00 équipé :

- d'une lunette grossissante 23 fois,
- d'une plate-forme inclinable (pour la mesure des angles d'avancée et de retrait) et pouvant également se déplacer latéralement et verticalement,
- d'une microseringue SGE 25  $\mu\text{l}$  (graduation de 0,5  $\mu\text{l}$ ),
- d'un système d'éclairage.

Chaque mesure de mouillage est basée sur un minimum de 3 gouttes différentes d'un volume de 2,5  $\mu\text{l}$ .

## VII-2. LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

Un microscope à force atomique permet de visualiser la surface d'échantillons de nature quelconque jusqu'à l'échelle de l'atome. Une pointe extrêmement fine, de rayon de courbure inférieur ou égal à dix nanomètres, est montée sur une lame de ressort de constante de raideur très faible ( $k \cong 10^{-1} \text{ N.m}^{-1}$ ). Dans le cas d'un microscope opérant en mode "Tapping", cette lame ressort est mise en oscillation forcée à l'aide d'une cale piézo-électrique à une fréquence proche mais inférieure à sa fréquence de résonance (de l'ordre de 300 kHz).

La pointe (figure 9) est mise en oscillation et est lentement approchée de la surface de l'échantillon. Les contacts de la pointe avec la surface réduisent l'amplitude des oscillations de la lame ressort. Un faisceau laser illumine l'extrémité de la lame ressort et se réfléchit vers un capteur composé de quatre photodiodes disposées en carré. Les oscillations verticales de la lame ressort induisent une fluctuation régulière de la position du faisceau réfléchi sur les photodiodes. Le carré de photodiodes génère ainsi une tension sinusoïdale. L'amplitude des oscillations verticales de la lame ressort est imposée par l'expérimentateur. Elle est usuellement supérieure à 20 nanomètres et inférieure à 100 nanomètres.

Un tube piézo-électrique assure les déplacements verticaux permettant de conserver constante l'amplitude des oscillations et l'enregistrement de ces déplacements (contractions et dilatations du tube) permettent de reproduire la topographie de la surface. Pour visualiser une surface, la pointe balaye ligne après ligne suivant la direction x dans le plan xy.

L'expérimentateur a le choix d'une image composée de 128 x 128, 256 x 256 ou 512 x 512 points de mesures.

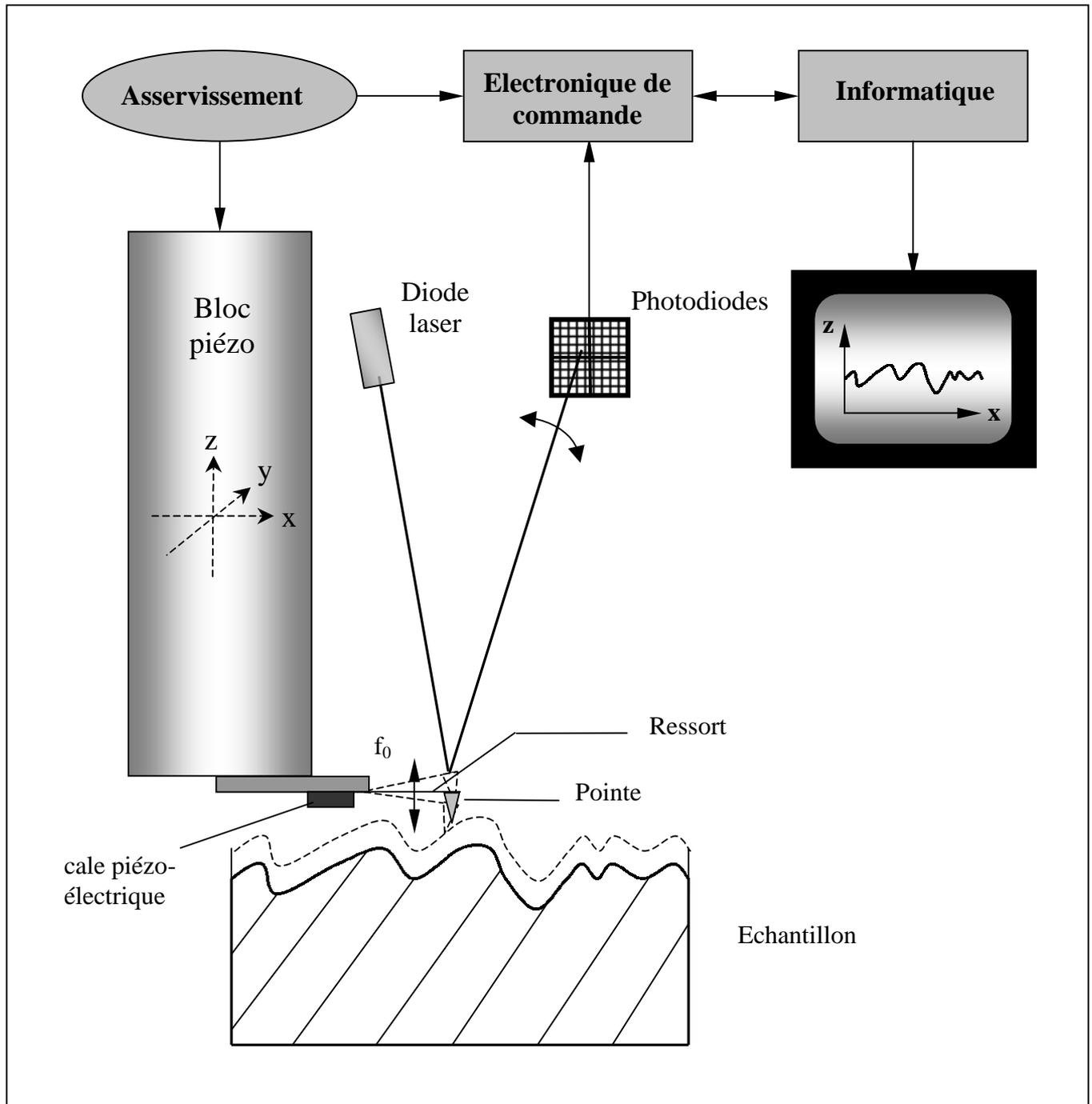


Figure 9 : Description schématique du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

- **Partie Expérimentale**

Les analyses superficielles sont réalisées à partir d'un microscope à force atomique multimode type dimension 3000 (D.Ausserré, PSPI, F.Paris, CTTM, Le Mans), fabriqué par

Digital Instrument (Etats-Unis) et commercialisé par Instrumat (France). Les pointes sont en silicium dopé n et sont fabriquées par Nanosensors (Allemagne). Les caractéristiques géométriques d'une pointe sont données sur la figure 10.

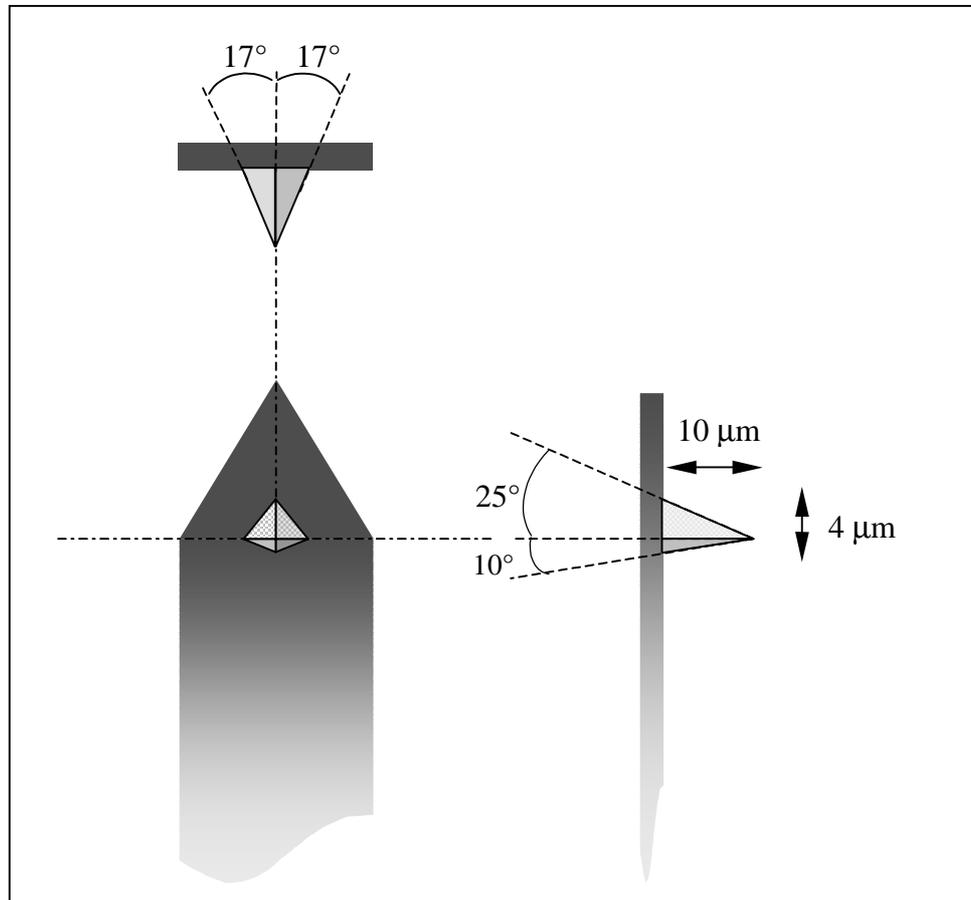


Figure 10 : Représentation d'une pointe AFM de type silicium dopé n.

### VII-3. LA SPECTROSCOPIE FTIR

#### VII-3-1. La Spectroscopie ATR-FTIR

##### VII-3-1-a. Principe

La spectroscopie ATR-FTIR (*"Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy"*) est une technique très utilisée pour la caractérisation de la surface des polymères.

Un cristal dont les côtés sont taillés selon un angle  $\alpha$  est couvert sur chaque face du film à examiner, l'ensemble est bloqué dans les mâchoires de l'accessoire (figure 11). Le faisceau de lumière incidente entre dans le cristal avec un angle  $\beta$  (angle d'incidence) et est réfléchi à

l'interface cristal-film selon un angle  $\gamma$ . L'absorption se fait alors dans la couche très fine pénétrée par le faisceau. L'angle de réflexion  $\gamma$  augmente avec l'angle d'incidence  $\beta$ . Il existe un angle critique  $\beta_c$  ( $\beta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ ) au-delà duquel  $\gamma$  est égal ou supérieur à  $90^\circ$ , la lumière ne peut plus entrer dans la phase polymère, elle est "totalement" réfléchie. Enfin, l'intensité de l'absorption peut être augmentée en multipliant le nombre de réflexions.

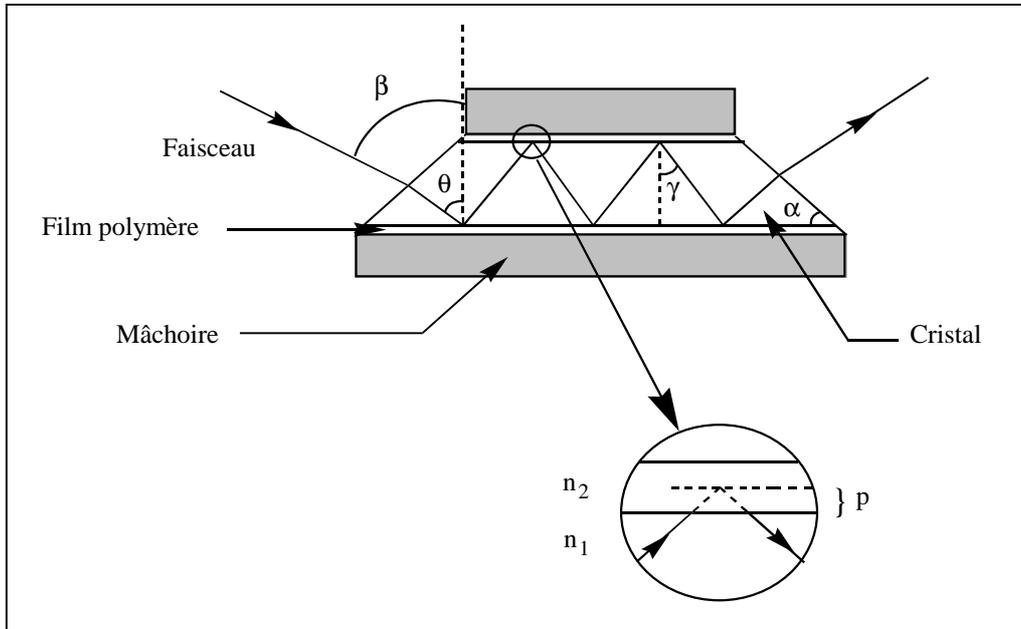


Figure 11 : Description schématique du trajet optique du faisceau Infrarouge dans une cellule ATR.

*VII-3-1-b. Profondeur de pénétration*

La profondeur de pénétration (définie comme la distance à laquelle l'intensité du faisceau diminue de  $1/e$  de sa valeur initiale à l'interface cristal-film) est donnée par la relation suivante<sup>269,270</sup> :

$$p = \frac{1}{4n_1\pi\nu[\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad (1)$$

où  $p$  : profondeur de pénétration,  $\nu$  : nombre d'onde,  $\theta$  : angle d'incidence effectif,  $n_1$  : indice de réfraction du cristal (2,38 pour un cristal KRS5<sup>179</sup>),  $n_2$  : indice de réfraction du polymère (1,54 pour le film PEhd).

La profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à  $\nu$  et à  $[\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]$ , plus la fréquence  $\nu$  est importante, plus  $p$  est petite. Il existe une série de conditions optimales selon  $\theta$  et  $n_1$ .

A l'interface cristal-air, l'angle d'incidence  $\beta$  se trouve dévié. L'expression de l'angle d'incidence effectif  $\theta$  est alors donné par la relation suivante<sup>271</sup> :

$$\theta = \alpha - \sin^{-1} \left[ \frac{\sin(\alpha - \beta)}{n_1} \right] \quad (2)$$

où  $\alpha$  : angle de coupe du cristal ( $45^\circ$ ),  $\beta$  : angle d'incidence du faisceau.

Dans le tableau suivant sont données les valeurs de l'épaisseur explorée par le faisceau IR en fonction de la longueur d'onde  $\nu$  pour un angle d'incidence de  $60^\circ$  (angle effectif  $\theta = 51,2^\circ$ ).

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	600	1 000	2 000	4 000	6 000	7 000	8 000	10 000
$p$ ( $\mu\text{m}$ )	1,25	0,75	0,375	0,18	0,125	0,107	0,094	0,075

#### *VII-3-1-c. Effet de quelques facteurs*

Harris<sup>272</sup> a étudié quelques facteurs importants dans l'analyse ATR-FTIR parmi lesquels le contact entre le cristal et les films et l'angle d'incidence.

##### Contact entre le cristal et les films

La qualité du contact entre le cristal et les films détermine la qualité des spectres. Un mauvais contact peut provoquer une distorsion importante de la ligne de base qui, combinée avec une faible absorption des groupes fonctionnels, rend l'analyse très difficile. La qualité du contact dépend de la planéité de la surface et de la déformation sous pression du cristal mais également du film.

##### Angle d'incidence

L'angle d'incidence  $\beta$  influence non seulement la profondeur de pénétration, mais également la qualité du spectre. Si  $\beta$  est proche de  $\beta_c$  ( $40^\circ$  dans notre cas), le rapport signal sur bruit rend le spectre difficilement analysable.

VII-3-2. La Spectroscopie FTIR-RAS

VII-3-2-a. Principe

Dans le cas de la réflexion-absorption spéculaire (RAS), le film de polymère est déposé sur une surface réfléchissante<sup>273</sup>, dans notre cas une surface miroir (figure 12). Le faisceau de lumière pénètre dans le polymère, une partie se réfléchit ( $I_1$ ) sur la surface, une autre est transmise. Au cours de la traversée dans le film, elle est partiellement absorbée. A la surface du miroir, la lumière est en partie réfléchie vers le matériau où elle est absorbée au cours de la traversée jusqu'à l'interface film-air où une partie de l'intensité ressort ( $I_2$ ) tandis que l'autre est à nouveau réfléchie dans le matériau. L'ensemble du processus conduit à une intensité d'absorption très importante.

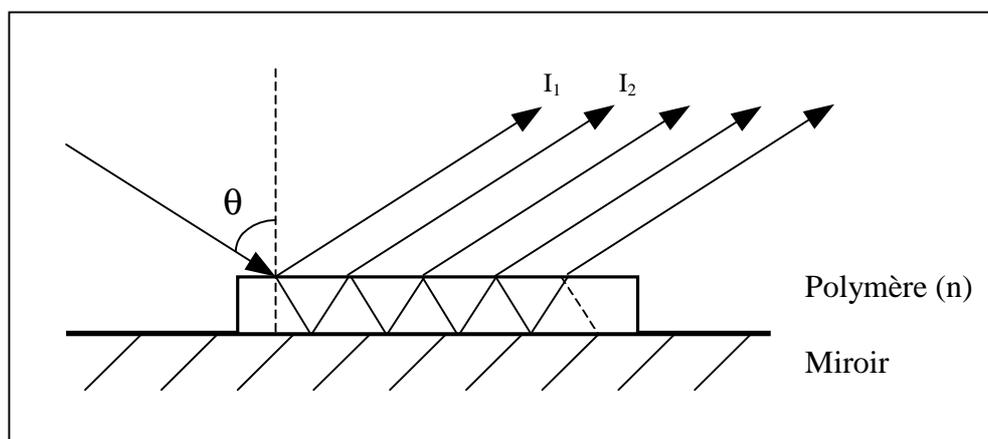


Figure 12 : Trajet lumineux dans le cas de la spectroscopie FTIR-RAS.

En FTIR-RAS, on mesure la bande d'absorption du film en mesurant le changement de la réflectivité  $\Delta R$  dû à la présence du film donnée par l'équation suivante<sup>274</sup> :

$$\Delta R = \frac{R_0 - R}{R_0} = \frac{16\pi dk \sin^2 \theta}{\lambda n_2^3 \cos \theta} = \frac{4d\alpha \sin^2 \theta}{n_2^3 \cos \theta} \quad (1)$$

où  $R$  et  $R_0$  sont respectivement la réflectivité du miroir avec et sans film,  $\theta$  l'angle d'incidence de la lumière,  $n_2$  l'indice de réfraction du film,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $k$  le coefficient d'extinction  $k = \lambda\alpha / 4\pi$ .

• **Appareillage**

Les spectres ATR-FTIR et FTIR-RAS ont été obtenus sur un spectromètre IFS 66 (Bruker) avec :

1. une cellule ATR utilisant un prisme trapézoïdal pour multiréflexions et permettant des analyses sous différents angles (30 à 60°). Tous les spectres ATR ont été enregistrés en utilisant un cristal de KRS5 (iodure/bromure de thallium) d'angle de coupe de 45°, ce qui donne 25 réflexions théoriques.

2. une cellule RAS constituée d'un miroir sur lequel est fixé le film à analyser et fixée sur un support permettant de dévier le faisceau infrarouge incident afin d'effectuer des analyses avec des angles d'incidence compris entre 50 et 85°.

La présence de deux lampes permet l'analyse dans différents domaines spectraux :

- lampe Globar (moyen IR : 400 à 7 000  $\text{cm}^{-1}$ ),
- lampe Tungstène (proche IR : 700 à 10 000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Deux détecteurs sont également disponibles :

- détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée),
- détecteur MCT (Mercure Cadmium Terulide) haute résolution refroidi à l'azote liquide pour limiter sa sensibilité aux bruits, plus particulièrement au bruit thermique.

Chaque spectre a été accumulé 200 fois avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et en employant le détecteur MCT haute résolution. Un angle d'incidence de 60° a été choisi. Les analyses en transmission ont également employé le détecteur MCT et le nombre de scans est de 200 pour une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Lors d'analyses ATR, la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle au nombre d'onde. Les spectres mesurés en mode absorbance sont normalisés à une profondeur de pénétration constante (celle mesurée à 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) en utilisant un mode d'enregistrement ATR.

$$I_{\text{ATR}}(\nu) = \frac{I_{\text{AB}}(\nu) \cdot \nu}{1000} \quad (3)$$

où  $\nu$  est le nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $I_{\text{ATR}}(\nu)$ , l'intensité obtenue en mode ATR au nombre d'onde  $\nu$  et  $I_{\text{AB}}(\nu)$  l'intensité obtenue en mode absorbance au nombre d'onde  $\nu$ .

## VII-4. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)

L'XPS ("*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*") ou ESCA ("*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*") est une des techniques les plus performantes jusqu'à présent pour la caractérisation de l'extrême couche des surfaces polymères (0,5 à 15 nm).

Le but de la spectroscopie XPS est d'obtenir des informations sur l'état et l'environnement d'un atome en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X. En tant que technique spectroscopique, elle présente l'avantage d'être non destructive, sensible et applicable à tout atome à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. L'échantillon peut être solide, liquide ou gazeux et présent en très petite quantité ( $10^{-8}$  g).

### VII-4-1. Principe

La détermination précise des énergies des niveaux électroniques se fait par utilisation de l'effet photoélectrique et la mesure de l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  des électrons émis. La conservation de l'énergie dans le cas d'un atome libre s'écrit:

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_L$$

avec  $E_{\text{cin}}$  : l'énergie cinétique de l'électron éjecté et caractéristique de l'élément analysé, et  $E_L$  : l'énergie de liaison de l'électron équivalente au travail de sortie. Par cette relation, l'énergie de liaison est alors directement accessible. Un compteur de photoélectrons permet la détermination de l'intensité (coups. $s^{-1}$  ou cps) et ainsi l'élaboration d'un spectre global.

Sur les spectres XPS, on note la présence de pics de haute énergie ( $E_L > 700$  eV) dus à l'excitation des électrons de valence et à l'émission provoquée par les électrons des couches supérieures lors de la relaxation des atomes après photoionisation (émission Auger). Ces derniers sont peu exploités dans le cas de polymères.

### VII-4-2. Appareillage

Tout spectromètre XPS comprend une source de rayonnement, un porte-échantillon ou une chambre cible, un analyseur, un détecteur d'électrons et une électronique de traitement des données.

Sources de rayonnement

Pratiquement, la source est généralement constituée, pour les rayons X, de tubes à anodes en aluminium  $Al_{K\alpha}$  (1486,7 eV) ou en magnésium  $Mg_{K\alpha}$  (1253,6 eV). Les largeurs naturelles de telles raies sont assez étroites : 0,95 eV et 0,75 eV, respectivement. Pour améliorer la résolution en diminuant la largeur apparente de la raie excitatrice mais aussi pour éliminer la contribution des raies  $K\beta$ , il est possible d'utiliser un monochromateur.

Porte-échantillon et cible

La chambre de l'échantillon est séparée du spectromètre par un pompage différentiel classique. Le vide doit être poussé ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Pa) et de bonne qualité, d'où l'importance des systèmes de pompage.

Détecteurs

La plupart des détecteurs sont des multiplicateurs d'électrons avec des gains de  $10^6$  à  $10^9$ . Ils permettent ainsi, un comptage précis du nombre d'électrons en fonction de leur énergie.

### VII-4-3. Décomposition du spectre

Le pic d'un élément est le plus souvent l'enveloppe de la contribution de plusieurs environnements chimiques distincts (tableau 5).

<i>Niveau de cœur</i>	<i>Attributions</i>	<i>Energie de liaison (eV)</i>
<b>C<sub>1s</sub></b>	C-C, C-H	284,6
	C-O	286,1
	C=O	287,6
	COOH/R	288,6
<b>O<sub>1s</sub></b>	C=O	531,9
	C-O-C, C-O-H	532,6
	C-O (COOH)	533,5

Tableau 5 : Energies de liaisons des différentes composantes des enveloppes  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$ .

Connaissant la position et la largeur théorique de chaque composante, il est possible de décomposer l'ensemble afin de calculer le pourcentage relatif de chaque fonction. Ces résultats s'avèrent meilleurs si l'appareil est équipé d'un monochromateur.

#### VII-4-4. Effets de charge

Les photoélectrons sont éjectés continuellement de la surface du matériau. Dans le cas des isolants, un potentiel positif apparaît qui constitue une barrière supplémentaire pour les électrons. Sur les spectres XPS, cet effet correspond à un déplacement de l'ensemble des pics vers les niveaux d'énergie plus élevés. Afin que les travaux menés sur différents matériaux soient exploitables et donc comparés, on prend généralement comme référence la raie des  $C_{1s}$  située à 284,6 eV. A partir de cette valeur que l'on considère comme fixe pour tout type de polymère, et de la valeur observée, on peut évaluer le déplacement chimique dû à l'effet de charge. Pour notre étude, ce déplacement est considéré comme constant sur l'ensemble du spectre. Il sera donc applicable aux autres éléments tels que l'oxygène. En toute rigueur, ceci est inexact mais, en pratique, c'est une approximation tout à fait acceptable.

- **Appareillage**

Les analyses ont été réalisées avec l'appareil LHS 12 (Leybold) du Laboratoire des Couches Minces de l'Institut des Matériaux à l'Université de Nantes (CNRS).

□ La source excitatrice est constituée d'un rayonnement RX correspondant à la raie  $K\alpha$  du magnésium, d'énergie 1,2536 keV et d'une puissance de 300 Watts (Pass Energy = 50 eV). Non monochromatisée, elle s'accompagne de raies satellites (tableau 6) qui induisent des pics photoélectriques à plus faible énergie de liaison que le pic principal. Un programme de suppression de ces derniers est appliqué lors de l'analyse des pics haute résolution.

<i>Radiation</i>	<i>Energie de la raie principale (eV)</i>	<i>Energie des raies satellites (eV)</i>	<i>Intensité relative des raies satellites</i>	<i>Largeur à mi-hauteur (eV)</i>
MgK $\alpha$ 1,2	1253,6		100	0,7
MgK $\alpha$ '		1258,1	1	
MgK $\alpha$ <sub>3</sub>		1262,0	9,2	
MgK $\alpha$ <sub>4</sub>		1263,6	5,1	

Tableau 6 : Energie et intensité des différentes raies satellites de la radiation MgK $\alpha$ .

□ Le groupe de pompage est constitué de pompes turbomoléculaires et ioniques.

□ La taille des échantillons est de 10 x 13 mm<sup>2</sup> pour une surface analysée de (1 à 8,5) x (1 à 3) mm<sup>2</sup>. Les mesures peuvent se faire à angle variable ; dans notre cas, l'angle incident du faisceau est fixée à 60° permettant une analyse sur environ 10 nm de profondeur. Le nombre de scans est fixé à 5 pour le spectre global et 15 pour les pics haute résolution.

□ L'acquisition des données s'effectue numériquement par un ordinateur de type Hewlett-Packard HP 2436E. La décomposition des pics haute résolution est effectuée par le logiciel Peak Fit (Jandel Scientific, version 4.0) qui permet d'accéder aux proportions et aux énergies de liaisons des différentes composantes.

## VII-5. LA SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES A TEMPS DE VOL (TOF-SIMS)

### VII-5-1. Principe

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) utilisée en mode statique, est une technique qui permet d'analyser la composition de l'extrême surface (typiquement de l'ordre du nanomètre) de matériaux variés (métaux, semi-conducteurs, polymères, mélanges de polymères, ...). Une source primaire d'ions positifs irradie l'échantillon et va produire des ions secondaires positifs et négatifs que l'on analyse en masse pour remonter à leur composition. Dans l'utilisation en mode statique, l'énergie des ions primaires est suffisante pour induire la perte de fragments moléculaires de la surface mais trop faible pour détruire graduellement la surface.

Les ions analysés peuvent être directement représentatifs de la composition moléculaire de la surface ou résulter de la fragmentation éventuelle après leur éjection. Plusieurs modèles ont été établis sur les effets du bombardement et de l'ionisation de la surface qui mettent en valeur la complexité des réactions physiques et chimiques qui se produisent lors de l'impact des ions primaires sur la surface. Pour plus d'informations sur les performances du ToF-SIMS sur des surfaces polymères et les caractéristiques détaillées, on pourra se référer au travail de P.Bertrand<sup>275,276</sup> et à d'autres travaux<sup>140,277</sup>.

### VII-5-2. Présentation de l'appareillage

Les analyses ToF-SIMS ont été effectuées au Laboratoire de Physique et de Physico-Chimie des Matériaux (PCPM, Louvain-La-Neuve, Belgique) avec un spectromètre de Charles Ewans & Associates. Les caractéristiques de cet appareillage et les conditions d'analyse de nos surfaces sont regroupées dans le tableau 7.

Les échantillons sont acheminés dans des boîtes de Petri. Ils sont analysés trois jours après leur traitement.

Source Primaire	
<i>Ions</i>	Ions $^{69}\text{Ga}$ , 15 kV
<i>Dose ionique</i>	$7.10^{11}$ ions.cm $^{-2}$
<i>Surface analysée</i>	97 x 97 $\mu\text{m}^2$
<i>Profondeur analysée</i>	1 nm en moyenne
<i>Compensation de charge</i>	canon à électrons en mode pulsé (20eV)
Ions secondaires	
<i>Potentiel de surface</i>	$\pm 3$ kV
<i>Accélération des ions</i>	$\pm 10$ kV
<i>Résolution en masse</i>	$m / \Delta m > 3000$ mesuré à 28 u.m.a
<i>Plage analysée</i>	0-1000 u.m.a

Tableau 7 : Caractéristiques expérimentales de l'analyse ToF-SIMS.

Pour éviter un effet de charge important sur des matériaux isolants comme le sont les polymères, on place une grille métallique sur l'échantillon et on remplace un pulse d'ions sur cinq ou sur dix par un pulse d'électrons, ce qui permet de bien compenser les effets de charge sur nos échantillons.

Les analyses en ions positifs et en ions négatifs ne se font jamais sur la même plage pour éviter d'analyser une surface déjà bombardée donc en partie dégradée. On réalise plusieurs analyses à des endroits différents d'un même échantillon pour tester l'homogénéité de la surface ou au contraire mettre en valeur les éventuelles hétérogénéités du traitement.

### VII-5-3. Traitement des données

La méthode de dépouillement consiste à calibrer les spectres, à déterminer les intensités des pics et à identifier l'ion (ou les ions) correspondant aux pics. Il faut enfin procéder à une

normalisation des pics pour pouvoir établir une comparaison entre plusieurs spectres obtenus pour des traitements différents.

Calibration en masse

La calibration en masse des spectres est une étape indispensable aux analyses. Il faut qu'aux pics soient associés les masses les plus correctes pour éviter toute erreur d'identification. La procédure générale de calibration est la suivante : on sélectionne certains pics bien définis en masse et représentatifs de la surface analysée. Ces pics seront choisis de manière à couvrir une plage suffisamment large en masse pour éviter tout décalage systématique dans l'identification des ions dans la zone de masses non couverte dans la calibration. Pour les polymères, on retient systématiquement les pics présentés dans le tableau 8 auxquels on rajoute éventuellement des pics spécifiques aux polymères étudiés.

	Mode négatif	Mode positif
<i>Polyoléfines</i>	CH <sup>-</sup> , C <sub>3</sub> H <sup>-</sup> , C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>

Tableau 8 : Pics utilisés dans la calibration des spectres obtenus en mode négatif ou positif.

On peut aussi se servir d'ions caractéristiques de la contamination pour améliorer la calibration (par exemple Na<sup>+</sup> est le seul ion présent à la masse 23). Une calibration conduite de la même manière sur deux spectres différents permettra de pouvoir comparer les intensités des différents pics en s'affranchissant au maximum des erreurs d'identification.

Détermination des aires des pics et des ions correspondants

La calibration effectuée, on parcourt le spectre pour relever les différentes masses intéressantes. On détermine l'aire d'un pic en lui imposant une borne de masse inférieure et une borne de masse supérieure. Son intensité sera le résultat de l'intégration de toutes les intensités comprises entre ces deux masses.

La séparation des masses dans un spectre obtenu en mode positif est assez longue puisque les pics sont très rapprochés et que la résolution peut ne pas être suffisante pour autoriser une distinction visuelle entre les différents pics. Pour pouvoir travailler de manière plus judicieuse, il est nécessaire d'avoir une idée de la composition de la surface. Il s'agit ensuite de

sélectionner des attributions correctes en rapport avec la surface analysée parmi les propositions purement mathématiques calculées par le programme. Le choix peut être parfois problématique, notamment pour les pics de masses élevées où le nombre de possibilités est considérable. Le support de résultats publiés est utile dans ce cas.

☐ Normalisation des pics

Pour établir des comparaisons entre les intensités des différents ions, on se doit de les normaliser par rapport à l'intensité totale du spectre qui peut dépendre, entre autres, de paramètres expérimentaux, étrangers à la surface analysée. On aura pris soin tout d'abord de déduire de l'intensité totale, les contributions :

- des ions de contaminations. En effet, les surfaces analysées peuvent présenter des contaminations différentes (nature, intensité) suivant les plages analysées,
- de l'ion  $H^+$  (mode positif) car sa variation peut être importante sur une même surface pour des réglages proches voire identiques et, comme son intensité est grande, il convient de s'en affranchir.

Il existe d'autres manières de procéder pour la normalisation des pics, mais la méthode choisie ici nous a semblé la plus adéquate pour les surfaces analysées<sup>278</sup>.

#### VII-5-4. Informations apportées : critères suivis

Les informations apportées par l'analyse SIMS sont multiples et dépendent fortement des systèmes étudiés. Dans le cas des surfaces traitées par plasma, cette technique renseigne sur les variations de la composition chimique de la surface ainsi que sur les éventuelles modifications de sa structure chimique. Sans vouloir donner une liste exhaustive de tous les renseignements apportés par une analyse SIMS, nous présentons en détail dans ce qui suit les paramètres que nous avons étudiés et les renseignements qu'ils apportent afin de permettre une meilleure compréhension des résultats présentés.

Les spectres obtenus par les analyses ToF-SIMS sont de haute résolution et à chaque pic on peut faire correspondre une masse. De plus, la surface est extrêmement sensible à l'analyse. Ainsi, les résultats valables ne sont jamais apportés par le suivi d'un seul critère mais par la prise en considération de plusieurs d'entre eux. Par exemple, l'apparition d'une fonction à la surface sera montrée par l'augmentation du rendement de tous les ions caractéristiques de cette fonction. Les informations apportés peuvent être différentes suivant

que l'on considère un spectre obtenu en mode négatif ou un spectre obtenu en mode positif, mais restent complémentaires.

### **MODE NEGATIF**

- **Rapport O<sup>-</sup>/CH<sup>-</sup>** : ce rapport est considéré comme étant représentatif du contenu oxygéné de la surface. Il est corrélé au rapport O/C des aires O<sub>1s</sub> et C<sub>1s</sub> obtenu par les analyses XPS. On pourra alors suivre l'augmentation de l'oxydation de la surface à travers ce critère lors d'analyse SIMS.
- **Apparition ou augmentation / disparition ou diminution de pics** : Le suivi des évolutions des différents pics obtenus en mode négatif nous renseigne surtout sur le contenu élémentaire de la surface. Les renseignements apportés sont ceux qui peuvent être les plus directement comparables à d'autres analyses telles que l'XPS.

### **MODE POSITIF**

- **Evolution des différents ions** : les ions positifs, pouvant être plus facilement extraits de la surface que les ions négatifs, vont traduire le contenu de la surface en donnant une information plus moléculaire qu'il faudra décrypter pour remonter à des éléments de réponse quant à la composition fonctionnelle de la surface traitée. Les différents ions que l'on peut considérer pour être représentatifs de fonctions oxygénées sont repartis en différents groupes décrits dans le tableau 9.
- **Intensité totale des spectres** : l'intensité totale d'un spectre reflète le taux de modification de la surface dans le cas de traitement plasma. Dans le cas de traitement oxydant, c'est un critère qui permet de suivre la fonctionnalisation, i.e., l'augmentation d'oxygène à la surface. En effet, il a été observé que les traitements réalisés en décharge ou post-décharge, par l'introduction de nouvelles espèces à la surface et la coupure de liaisons du polymère étudié, produisent des surfaces qui auront un rendement ionique beaucoup plus important que des surfaces non traitées sous les analyses SIMS<sup>278</sup>.
- **Apparition d'ions à masse élevée** : l'apparition d'ions à masse élevée sur une surface traitée, non présents sur le spectre d'une surface non traitée, peut traduire l'exsudation vers la surface d'additifs contenus dans les polymères.

Série	Ion	Masse (u.m.a)	Structures		
A	$\text{CH}_3\text{O}^+$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$	31,0183 45,0340 59,0496	Alcool saturé	Ether saturé	
			$^+\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2^+$	
			$\text{CH}_3\text{-}^+\text{CH-OH}$		
			$^+\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$		
			$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}^+\text{CH-OH}$		$\text{CH}_3\text{-}^+\text{CH-O-CH}_3$
$^+\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)H-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2^+$				
			$^+\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-OH}$		
B	$\text{CHO}^+$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$	29,0027 43,0183 57,0340	Carbonyle	Alcool insaturé et éther	
			$\text{CH} \equiv \text{O}^+$	$\text{CH}_2=\text{}^+\text{C-OH}$	
			$\text{CH}_3\text{-C} \equiv \text{O}^+$		$^+\text{CH=CH-OH}$
			$^+\text{CH}_2\text{-C(=O)H}$		$\text{CH}_2=\text{CH}^+\text{-CH-OH}$
			$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \equiv \text{O}^+$		$\text{CH}_2=\text{C(OH)-CH}_2^+$
$^+\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)H}$	$\text{HO-C(CH}_3\text{)=CH}^+$				
			$\text{CH}_2=\text{}^+\text{C-O-CH}_3$		
C	$\text{CHO}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$	44,9762 59,01328	Acide et ester		
			$\text{O}=\text{}^+\text{C-OH}$		
			$^+\text{O} \equiv \text{C-O-CH}_3$		

Tableau 9 : Ions positifs représentatifs des différentes fonctions oxygénées superficielles<sup>139</sup>.

## VII-6. LA DIFFRACTION DES RAYONS X

La longueur d'onde des rayons X "durs" (1 à 10 Å) est proche des distances interatomiques rencontrées dans les matériaux condensés, ce qui fait de la diffraction une méthode de choix pour l'étude structurale de la matière.

### VII-6-1. Principe

Lorsqu'une radiation électromagnétique rencontre un atome, ce sont les électrons entourant cet atome qui entrent en oscillation, et chaque atome peut être considéré comme le centre d'une onde sphérique dont l'amplitude est proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome.

Dans un cristal où les atomes sont répartis périodiquement, les ondes issues de chaque atome vont interférer, c'est-à-dire que leur intensité va se renforcer suivant certaines directions de l'espace et s'annuler suivant d'autres directions. Ce sont ces interférences constructives et destructives entre les ondes sphériques résultant de l'interaction des rayons X avec les électrons des atomes du cristal qui sont à l'origine du phénomène de diffraction.

Les directions de diffraction dans le cas de cristaux sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

avec  $d_{hkl}$  : distance entre plans réticulaires d'indice de Miller (h, k, l),  $\theta$  : demi-angle de diffraction du rayonnement incident,  $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident, n : entier positif.

#### VII-6-2. Présentation de l'appareillage

Le diffractomètre utilisé est un prototype mis au point au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (URA 807) de l'Université du Maine. Il comporte quatre parties principales : la source de rayons X, le goniomètre, le détecteur et le système de pilotage.

La production de rayons X est assurée par un générateur PHILLIPS de type PW 1130/00/60 et une anticathode de cuivre. Le détecteur est de marque BICRON et l'électronique de détection a été réalisée par la société INEL. L'électronique de pilotage (modèle INEL XRGCI) commande les déplacements du détecteur (pas minimum de  $1.10^{-3}$  °).

Les analyses ont été réalisées sur un domaine de  $2\theta = 5$  à  $60^\circ$  en mode d'acquisition " $\theta$ - $2\theta$  scan". Un programme de simulation informatique écrit par L.Lutterotti (Rietvan, version 2.2) permet la détermination des paramètres de la maille et de la taille des cristallites.

### VII-7. ANALYSE ENTHALPIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

#### VII-7-1. Principe

Le principe de l'analyse enthalpimétrique réside dans la mesure du dégagement ou de l'absorption de chaleur par un échantillon placé dans un four à température programmée. La cellule est constituée d'un calorimètre double où l'on mesure la différence d'absorption d'énergie entre l'échantillon analysé et une référence.

On peut donc déterminer des chaleurs spécifiques et des enthalpies et ainsi mettre en évidence des transformations physiques du matériau : fusion, cristallisation, température de transition vitreuse, par exemple.

La cristallinité  $\chi$  peut se calculer à partir des courbes DSC en divisant la chaleur de fusion mesurée ( $\Delta H$ ) par la chaleur de fusion d'un échantillon de même nature et totalement cristallin ( $\Delta H_c$ ) :

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \cdot 100$$

L'enthalpie de fusion d'un polyéthylène totalement cristallin est :  $\Delta H_c = 277 \text{ J.g}^{-1}$ .

#### VII-7-2. Présentation de l'appareillage

Les analyses enthalpiques différentielles (DSC) ont été réalisées sur un appareil TA DSC 2010. Les thermogrammes ont été enregistrés de  $-60$  à  $+250^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée en température de  $20^\circ\text{C.min}^{-1}$  et sous un courant d'azote pur.

#### VII-8. LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire sont enregistrés sur un appareil BRUKER DPX 200 (200 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et la référence interne correspond au singulet de tétraméthylsilane (TMS).

#### VII-9. LA CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

Les grandeurs molaires moyennes des différents polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (solvant : THF, débit :  $1\text{ml.min}^{-1}$ ). La chaîne d'analyse comporte une colonne PL-gel Mixed C, longueur : 60 cm, taille moyenne des pores :  $5\mu\text{m}$ , une précolonne PL longueur : 5 cm, un spectrophotomètre U.V. (254 nm) et un réfractomètre différentiel. L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'échantillons de polystyrène.

## VII-10. ANALYSE ELEMENTAIRE

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche scientifique (CNRS, Vernaison, France). Le dosage du zirconium, du titane et du chlore est effectué après décrochage de la surface de ces éléments par hydrolyse avec  $\text{HNO}_3$  (5 % vol.)<sup>84</sup>.

## VIII. MECANIQUE ET DYNAMIQUE MOLECULAIRES

### VIII-1. GENERALITES

Le processus de modélisation moléculaire consiste à déterminer la (ou les) conformation(s) stable(s) d'un système en minimisant son énergie globale. Pour cela, cette dernière est approchée par une fonction mathématique paramétrée qui est généralement la somme de plusieurs termes représentant chacun un degré de liberté que l'on souhaite prendre en compte. Les paramètres utilisés sont obtenus soit par des mesures expérimentales, soit par des méthodes de simulations plus précises ou considérées comme telles, effectués sur un ensemble restreint de systèmes modèles. Les calculs de modélisation peuvent ensuite être utilisés en mécanique ou dynamique moléculaire.

La mécanique moléculaire permet de déterminer les configurations d'équilibre des structures (angles, distances de liaisons, ...) tandis que la dynamique moléculaire permet d'établir les trajectoires des atomes en fonction du temps (positions et vitesses). A partir des trajectoires, les propriétés de transport (coefficient de diffusion, viscosité, conductivité thermique, ...) et les coefficients de réponse thermodynamique (capacité calorifique, coefficient de compressibilité isotherme, ...) peuvent être déterminés. Il est ainsi par exemple, possible d'étudier la dynamique des défauts ponctuels dans les alliages ainsi que la création et les déplacements des dislocations qui interviennent dans la plasticité des matériaux.

L'état actuel des technologies permet de simuler par des méthodes atomistiques des systèmes modèles comportant quelques centaines d'atomes avec des rapports précision / temps de calculs raisonnable avec des moyens de type station de travail. Les simulations de quelques milliers, voire un million d'atomes sont possibles mais avec des ordinateurs massivement parallèles.

## VIII-2. PARAMETRES DE MODELISATION

Les calculs de modélisation ont été réalisés à l'Institut Supérieur des Matériaux du Mans (ISMANS, Le Mans) en étroite collaboration avec F.Tsobnang, I.Lado et C.Esteyries.

Sur tous les modèles, plusieurs cycles de mécanique et dynamique moléculaires (celle-ci à 800K) ont été effectués. Les programmes utilisés - **Minimization** (optimisation de la structure) et **Dynamics** (cycles de dynamique moléculaire) - font partie d'une interface graphique (**Cerius<sup>2</sup>**) développée par MSI (Molecular Simulation Inc.) qui utilise des méthodes de champ de force ou méthodes atomistiques. Un champ de force est une expression de l'énergie d'un système en fonction de ses degrés de liberté. Les différents champs de forces se différencient par la nature des termes qu'il contiennent (par exemple, pour un système ionique, on considère qu'il n'y a pas de liaisons, il n'y aura donc pas de termes associés aux liaisons mais juste des termes d'interactions électrostatiques). Nous avons appliqué le champ de force UFF<sup>279</sup> (*Universal Force File*) car il permet l'utilisation de tous les éléments du tableau périodique (zirconium compris). Pour calculer les interactions électrostatiques, il faut connaître les charges portées par les atomes. Quelques champs de force ont des charges intégrées mais ce n'est pas le cas pour le champ de force UFF. Nous avons donc fait appel à un module de Cerius<sup>2</sup> : **Charge Equilibration Method**<sup>280</sup> qui permet le calcul des charges en fonction de l'environnement de chaque atome (par exemple, en fonction de la différence d'électronégativité entre un atome et ses voisins).

## A. LES PLASMAS FROIDS

### A-1. DEFINITION D'UN PLASMA

Un plasma est un gaz ionisé, macroscopiquement neutre. La présence de particules chargées (ions et électrons) conduit à des propriétés différentes de celles des gaz parfaits (propriétés de transport comme la viscosité et la conductibilité thermique). Pour ces raisons, les plasmas sont considérés comme un quatrième état de la matière faisant suite aux états solide, liquide et gazeux. Ils peuvent en effet, être obtenus à des températures allant de 3000 à plusieurs millions de degrés Kelvin et ce, à pression atmosphérique.

Un grand nombre d'espèces chimiques constituent les plasmas : ions (majoritairement positifs), électrons, espèces neutres, excitées et métastables. On définit leurs densités respectives :  $n_e$  (électrons),  $n_i$  (ions),  $n_o$  (molécules) avec  $n_e = n_i$  puisque macroscopiquement le tout est neutre. Une première classification peut être établie à partir du degré d'ionisation ( $\alpha$ ) du milieu plasma :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_o}, \alpha \text{ variant de } 10^{-10} \text{ à } 1.$$

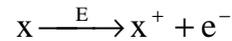
Trois types de plasmas peuvent alors être distingués :

- les plasmas hors équilibre ou froids, peu ionisés ( $\alpha < 10^{-4}$ ) ; on peut les considérer comme une "mer" de molécules neutres à travers laquelle se déplacent quelques électrons et ions. Ce sont des collisions électron-molécule (ou ion-molécule) qui déterminent la dynamique des particules,
- les plasmas à l'équilibre ou thermiques avec un gaz fortement ionisé ( $\alpha > 10^{-4}$ ) sans interaction entre les particules : ce sont des plasmas suffisamment dilués dans lesquelles les particules chargées suivent sans aucune collision, une trajectoire essentiellement déterminée par les champs électromagnétiques d'origine extérieure,
- enfin, les plasmas à gaz fortement ionisés avec interactions entre particules : ce sont des interactions Coulombiennes ou collectives qui déterminent essentiellement la dynamique des plasmas<sup>281</sup>.

De nombreux types de plasmas existent à l'état naturel, on retrouve ainsi<sup>282</sup> : les pulsars, les explosions nucléaires, les couronnes et vents solaires, l'ionosphère, ...

## A-2. CREATION DES PLASMAS

Afin de créer un plasma, il est nécessaire de fournir une énergie de façon externe pour produire l'ionisation du gaz :



Il est donc possible d'avoir un certain contrôle des propriétés du plasma. Par exemple, on pourra modifier l'apport d'énergie de façon temporelle ou la piloter en suivant un des paramètres du plasma.

Au niveau du laboratoire, deux moyens principaux sont utilisés pour fournir de l'énergie aux espèces gazeuses : soit un champ électrique, continu ou alternatif (basse fréquence, radio fréquence ou micro-onde) fourni par un générateur<sup>283</sup>, soit un faisceau de photons provenant d'un laser<sup>284,285</sup>. L'utilisation d'un champ électrique permet d'obtenir un plasma dans un état quasi stationnaire, le plasma étant renouvelé par un apport constant de gaz et d'énergie. Dans le cas d'un laser, on utilise généralement un système pulsé, le plasma est donc un état transitoire renouvelé à chaque impulsion.

Nous nous limiterons par la suite, à la description des modes de génération des décharges micro-onde dont le Laboratoire est équipé.

## A-3. LES DECHARGES MICRO-ONDE

Les décharges micro-onde fonctionnent sans qu'il soit nécessaire d'assurer un contact électrique entre les électrodes et le gaz plasmagène. L'excitation de ce dernier est réalisée par le biais d'un système résonnant, propagatif ou absorbant<sup>286</sup>. Vis-à-vis de ces trois systèmes, le plasma peut apparaître comme une perturbation ou comme la structure d'excitation elle-même.

L'appareillage du Laboratoire utilise une décharge créée par une onde de surface dont le plasma constitue la structure propagatrice. D'un point de vue général, les décharges créées par une onde de surface comportent<sup>286</sup> (figure A-1) :

- un tube diélectrique,
- un coupleur qui permet le transfert d'énergie au plasma. Dans notre système, le transfert d'énergie s'effectue par l'intermédiaire d'un surfatron,
- un générateur micro-onde délivrant l'énergie électromagnétique,
- un adaptateur d'impédance placé entre le générateur et le coupleur.

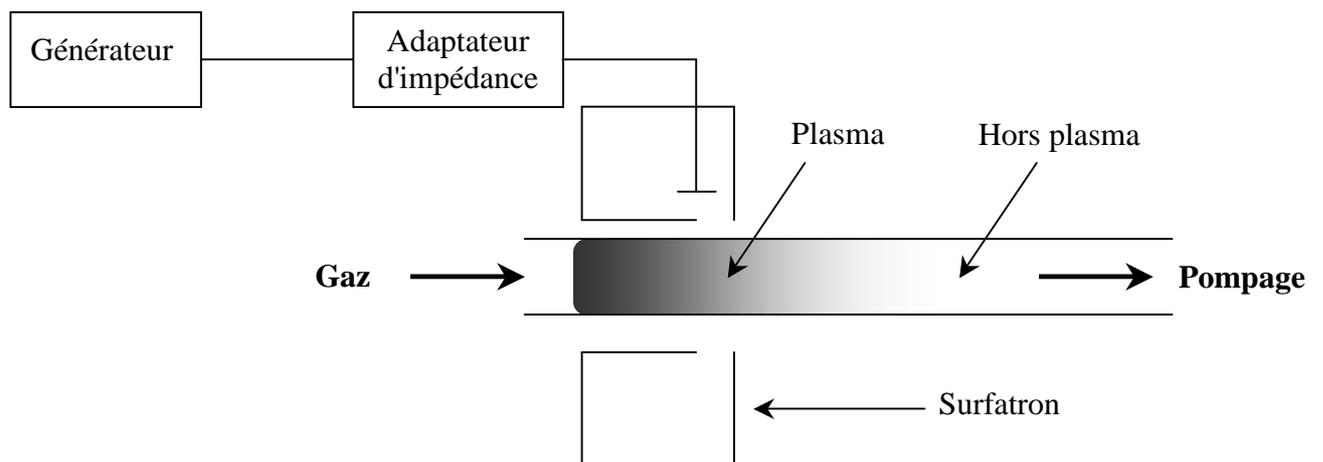


Figure A-1 : Modélisation d'une décharge créée par une onde de surface.

La configuration de notre système entraîne l'apparition de deux zones, il est ainsi possible de placer l'échantillon à traiter dans la zone ou hors de la zone plasma. Les espèces interagissant avec l'échantillon sont alors les suivantes :

- région du plasma (de la flamme) : ions, électrons, espèces neutres et/ou fragments, excités et métastables, photons U.V., Visible et IR,
- région hors plasma (post-décharge) : espèces neutres et/ou fragments, excités, photons U.V.

#### A-4. INTERACTIONS PLASMA FROID-SURFACE POLYMERES<sup>125,287</sup>

Un polymère exposé à un plasma subit des réactions chimiques qui sont la conséquence, directe ou indirecte, des interactions de la surface du matériau avec les espèces réactives du plasma. Ces dernières, d'énergies généralement supérieures à l'énergie des liaisons chimiques<sup>288</sup>, sont capables de provoquer leur scission pour aboutir à la formation de macroradicaux (activation). Ceux-ci, plus ou moins stables, peuvent ensuite donner lieu à d'autres coupures de chaînes, à des réactions de transfert, de recombinaison mais aussi participer à des réactions d'oxydation<sup>289,290</sup>. La formation de radicaux engendre d'autres conséquences : la réticulation, la dégradation et la fonctionnalisation de la surface.

#### A-4-1. L'activation

Lorsqu'un polymère est soumis à un plasma, les espèces réactives de ce dernier transfèrent leur énergie au matériau et induisent, dans un premier temps, l'excitation et l'ionisation de la surface. La seconde étape conduit à l'obtention de cations, d'anions, de radicaux et de molécules neutres. La durée de vie des radicaux est liée à la structure chimique du polymère mais également à la mobilité des chaînes présentes.

#### A-4-2. La réticulation

Les radicaux induits peuvent se recombinaison et créer des ponts inter-chaînes pour former un réseau tridimensionnel<sup>291</sup>. Il est montré que ce processus fait intervenir d'une part, un transfert d'énergie direct lors de collisions d'espèces métastables et d'ions sur une épaisseur de quelques monocouches et, d'autre part, un transfert d'énergie par les radiations U.V. absorbées par le polymère sur une plus grande épaisseur (jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur)<sup>292</sup> (figure A-2).

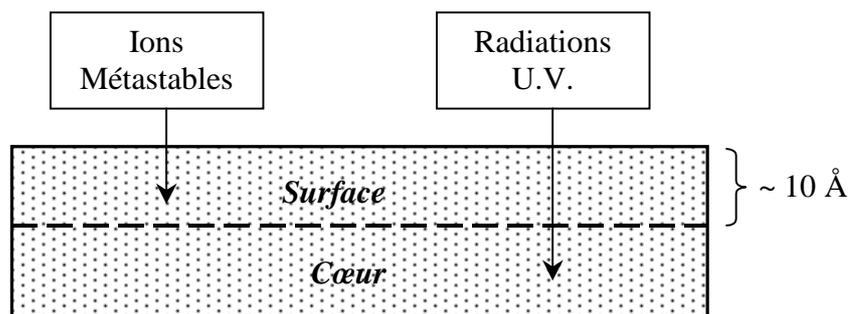


Figure A-2 : Principe de la réticulation d'un polymère exposé à un plasma<sup>293</sup>.

Le phénomène de réticulation ne se limite donc pas uniquement à l'extrême surface et peut engendrer des modifications physico-chimiques à cœur. De plus, les radicaux formés à la surface au début de l'irradiation (activation) peuvent migrer vers l'intérieur du matériau et induire une réticulation plus importante pouvant ainsi modifier les propriétés mécaniques du polymère.

## A-4-3. La dégradation

La dégradation induite par un plasma à la surface du polymère se traduit par la scission de liaisons chimiques contribuant à la formation de produits de faible masse pour la plupart volatils<sup>294,295</sup>. Le phénomène s'observe de façon plus marquée avec les gaz réactifs, comparés aux gaz inertes (He, Ne, Ar, ...), et les plasmas fluorés<sup>296</sup> ou oxygénés<sup>297,298</sup> sont en général considérés comme les plus dégradants.

La nature du polymère influence également de manière importante la dégradation dont la vitesse s'exprime généralement en termes de perte de masse par unité de temps. Par exemple, des travaux<sup>299,300</sup> concernant la dégradation sous plasma oxygéné mettent en évidence, d'une part, que les polymères aliphatiques sont plus vulnérables à la dégradation que les polymères possédant des noyaux aromatiques et, d'autre part, que la présence d'oxygène dans la structure du matériau accroît sa sensibilité au plasma (tableau A-1).

Polymère	Vitesse de dégradation ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )
<i>Polyéthylène basse densité</i>	50,0
<i>Polypropylène</i>	71,0
<i>Polystyrène</i>	4,1
<i>Polytétrafluoroéthylène</i>	12,8
<i>Poly(méthacrylate de méthyle)</i>	44,2
<i>Polyimide</i>	24,5
<i>Polycarbonate</i>	53,5
<i>Poly(téréphtalate d'éthylène)</i>	37,6
<i>Polyamide (6,6)</i>	57,2
<i>Poly(acétate de cellulose)</i>	103,0

**Tableau A-1 :** Vitesse de dégradation de polymères sous plasma d'oxygène (O<sub>2</sub>)  
(p = 1 Torr<sup>\*</sup>, Débit = 4 sccm<sup>\*\*</sup>)<sup>299</sup>

\* 1 Torr correspond à 1,33 mbar ou 133 Pa.

\*\* sccm correspond à  $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  (STP).

La cristallinité du polymère influence également l'effet de la dégradation. Dans le cas d'un polypropylène exposé à un plasma d'air, Ogita et coll.<sup>153</sup> constatent que le processus de dégradation affecte principalement les zones amorphes du matériau.

#### A-4-4. La fonctionnalisation

La fonctionnalisation d'un matériau, en particulier d'un polymère, dépend de la nature du gaz plasmagène. Lorsque le plasma est chimiquement inerte, c'est-à-dire constitué par un gaz monoatomique tel l'argon (Ar) ou l'hélium (He), la fonctionnalisation peut s'opérer par remise à pression atmosphérique de l'échantillon à l'air, ce qui entraîne une réaction de l'oxygène avec les radicaux issus de l'activation et la formation de fonctions polaires comme des hydroperoxydes, des cétones ou encore des aldéhydes<sup>190</sup>.

Pour les plasmas chimiquement actifs ( $O_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $N_2$ , NO,  $NO_2$ ,  $CF_4$ ,  $SF_6$ , par exemple), une ou plusieurs espèces peuvent directement interagir avec la surface du matériau et donner lieu à une fonctionnalisation. Plus particulièrement, dans le cas de plasmas oxygénés ( $O_2$ , CO,  $CO_2$ , NO,  $NO_2$ ,...), l'oxygène atomique  $O(^3P)$  est majoritairement l'espèce responsable de la fonctionnalisation<sup>301</sup>. Une surface polymère oxydée, obtenue à l'issue d'un traitement plasma comporte différentes fonctions oxygénées<sup>302,303</sup> caractérisées par XPS ("*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*") : C-O (alcool, éther, époxyde), C=O (aldéhyde, cétone), O-C=O (acide, ester) et dont les proportions dépendent de la nature du gaz mais également des paramètres du plasma. Dans les processus d'oxydation, les mécanismes proposés<sup>185</sup> font intervenir des espèces réactives comme des radiations U.V. de longueur d'onde inférieure à 200 nm, des ions, des radicaux et des atomes d'oxygène.

Au cours du traitement, quatre réactions majeures interviennent : la formation de radicaux, la fonctionnalisation, la réticulation et la dégradation. Tous ces processus se produisent simultanément et l'importance de chacun est liée fortement à la nature du gaz plasmagène et à celle du matériau. Un choix judicieux des paramètres de l'activation peut favoriser l'un des effets, mais les autres réactions ne sont jamais totalement absentes et doivent être considérées.

## B. LAVAGES DES FILMS POLYMERES

Les polymères commerciaux contiennent différents additifs<sup>154,304</sup> (anti-oxydants, anti-électrostatiques, agents ignifugeants, plastifiants...) qui permettent d'améliorer leurs performances et leur durée d'utilisation. L'existence de toutes ces charges complique cependant l'étude des interactions plasma-surface. Afin de corrélérer d'une manière précise et systématique la structure chimique et le comportement des polymères sous plasma froid, nous avons choisi de travailler sur des surfaces préalablement extraites de tout additif.

Une proportion non négligeable d'additifs (de 1 à 30 %) est présente parmi lesquels des plastifiants de type ester (phtalate d'alkyle, phosphate de tricrésyl, stéarate d'alkyle, ...) localisés majoritairement dans les parties amorphes du matériau et des composés de la famille des paraffines présents uniquement dans la matrice cristalline<sup>304</sup>. Des antioxydants (0,02 à 1 %) sont également présents tel l'Irgafos<sup>143</sup> (stabilisant à base de phosphore et d'azote). Enfin, des agents lubrifiants à base d'amides peuvent également être observés en surface du matériau<sup>305</sup>.

Afin d'éliminer au maximum ces différents additifs, cinq techniques de lavages décrites ci-après, ont été testées.

*Lavage 1* : Immersion sous agitation dans l'éthanol absolu (30 min) puis rinçage à l'acétone<sup>136</sup>.

*Lavage 2* : Extraction par immersion dans  $\text{CHCl}_3$  à reflux (30 min)<sup>201</sup>.

*Lavage 3* : Extraction par de l'isopropanol dans un soxhlet (18 heures)<sup>245</sup>.

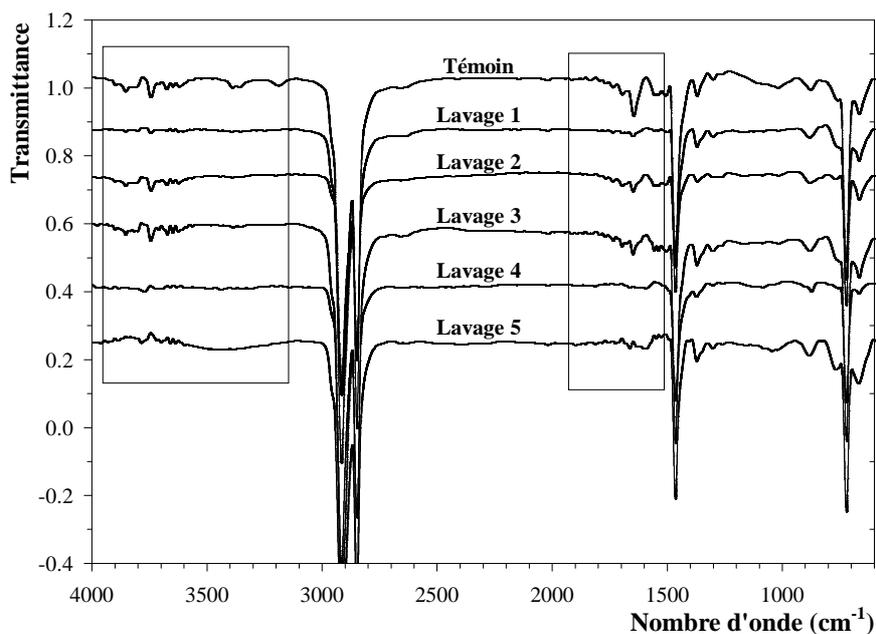
*Lavage 4* : Immersion sous agitation dans une solution aqueuse 1 %  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (30 min) puis rinçage à l'acétone<sup>306</sup>.

*Lavage 5* : Immersion sous agitation dans de l'eau distillée (30 min) puis rinçage à l'éthanol absolu<sup>221</sup>.

Après lavage, les films polymères sont séchés un à un à l'air puis sont placés sous vide pendant 48 heures à l'abri de la lumière.

### B-1. ANALYSE DES FILMS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ATR

Les analyses de ces films ont été réalisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'une cellule ATR<sup>305,307</sup> permettant des observations de l'extrême surface du matériau (de l'ordre du micron). Les spectres mesurés sont donnés figure B-1.



**Figure B-1** : Spectres infrarouge ATR des films de polyéthylène vierge et lavés suivant différents procédés.

La présence sur le film commercial d'agents lubrifiants à base d'amides est caractérisée par des pics à 1640 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  tandis que les bandes observables à 1720 et 3450  $\text{cm}^{-1}$  confirment la présence d'anti-oxydants phénoliques.

On remarque que, quelle que soit la nature du traitement effectué, les bandes caractérisant la présence d'additifs s'estompent mettant ainsi en évidence l'efficacité des lavages. On note cependant la subsistance d'une bande vers 1620–1630  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des doubles liaisons du type C=C. L'existence d'insaturations au sein des chaînes polymères est sans doute à l'origine de cette observation.

Parmi tous les traitements réalisés, les lavages 1 (éthanol / acétone) et 4 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  / acétone) semblent les plus probants pour un lavage superficiel du film polymère. Notre choix final a été guidé par les résultats d'une analyse XPS d'un film lavé par une solution aqueuse à 1 %  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (lavage 4) où nous avons constaté la présence de sodium résiduel mal éliminé par le rinçage à l'acétone. Par conséquent, le lavage retenu est celui faisant intervenir dans un premier temps, un lavage du film à l'éthanol puis, dans un deuxième temps, un rinçage à l'acétone. Les analyses XPS n'ont révélé dans ce cas, aucune trace de solvant résiduel. Dans notre étude, tous les films utilisés ont préalablement subi cette opération de lavage.

**C. ATTRIBUTIONS DES PRINCIPAUX PICS HYDROCARBONES DETERMINES  
PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES**

m/z (u.m.a.)	Attributions	m/z (u.m.a.)	Attributions
1	H	73	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub>
12	C	77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (aromatique)
13	CH		
14	CH <sub>2</sub>	79	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
15	CH <sub>3</sub>	81	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
		83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
25	C <sub>2</sub> H	85	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> (aromatique)
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub>
30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	95	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>
31	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>
		99	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
37	C <sub>3</sub> H		
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	103	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> (aromatique)
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	105	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> (aromatique)
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>		
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	107	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub>
45	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	109	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>
		111	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	113	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
55	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>		
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	115	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> (aromatique)
59	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (aromatique)
		129	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> (aromatique)
67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>		
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>		
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		

**D. CALCUL DE LA CONCENTRATION SUPERFICIELLE DE SITES ACIDE  
D'APRES LA THEORIE DE "FOWKES-BRYJAK"<sup>145,148</sup>**

1. Préparation de solutions à différents pH.
2. Mesure de l'angle de contact  $\theta$  ( $\theta = (\theta_A + \theta_R) / 2$ ) pour chacune des solutions préparées
3. Graphe  $\gamma_L \cos \theta = f(\text{pH})$  pour les fonctions basiques,  
ou  $\gamma_L \cos \theta = f(\text{pOH})$  pour les fonctions acides,  
avec  $\gamma_L = \gamma(\text{H}_2\text{O}) = 72,8 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

4. Détermination de la courbe de tendance de 3<sup>ème</sup> degré :

$$\gamma_L \cos \theta = a \text{pH}^3 + b \text{pH}^2 + c \text{pH} + d \quad \text{pour } \text{pH} < 7 \quad (1)$$

$$\gamma_L \cos \theta = a \text{pOH}^3 + b \text{pOH}^2 + c \text{pOH} + d \quad \text{pour } \text{pOH} < 7$$

5. Calcul de la première dérivée en fonction du pH (ou pOH) :

$$(\gamma_L \cos \theta)' = \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)}{\delta(\text{pH})} = 3 a \text{pH}^2 + 2 b \text{pH} + c \quad (2)$$

6. Détermination de  $\tau_2 = -\frac{1}{2,303RT} \cdot \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)}{\delta(\text{pH})} = f(\text{pH})$  (3)

7. Calcul de la seconde dérivée :

$$(\gamma_L \cos \theta)'' = \frac{\delta(\gamma_L \cos \theta)^2}{\delta^2(\text{pH})} = 6 a \text{pH} + 2 b \quad (4)$$

8. Annulation de la seconde dérivée :

$$6 a \text{pH} + 2 b = 0 \qquad \text{pH} = \frac{-b}{3a} \quad (\text{point d'inflexion})$$

9. Remplacer dans l'équation (3), la valeur du point d'inflexion déterminée précédemment. On obtient alors la concentration superficielle de fonctions moitié protonées considérée par Bryjak comme étant la concentration de groupes fonctionnels superficiels.

## E. STRUCTURE CRISTALLINE DU POLYETHYLENE

Le polyéthylène haute densité, synthétisé par catalyse Ziegler-Natta, possède globalement des chaînes linéaires peu ramifiées et sa distribution est assez étroite. Il présente une grande stéréorégularité résultant de la disposition symétrique des atomes d'hydrogène<sup>155</sup>. La répulsion mutuelle de ces derniers conduit par une rotation des liaisons C-C à une conformation dite zig-zag d'une périodicité axiale de 2,54 Å<sup>308</sup> (figure E-1).

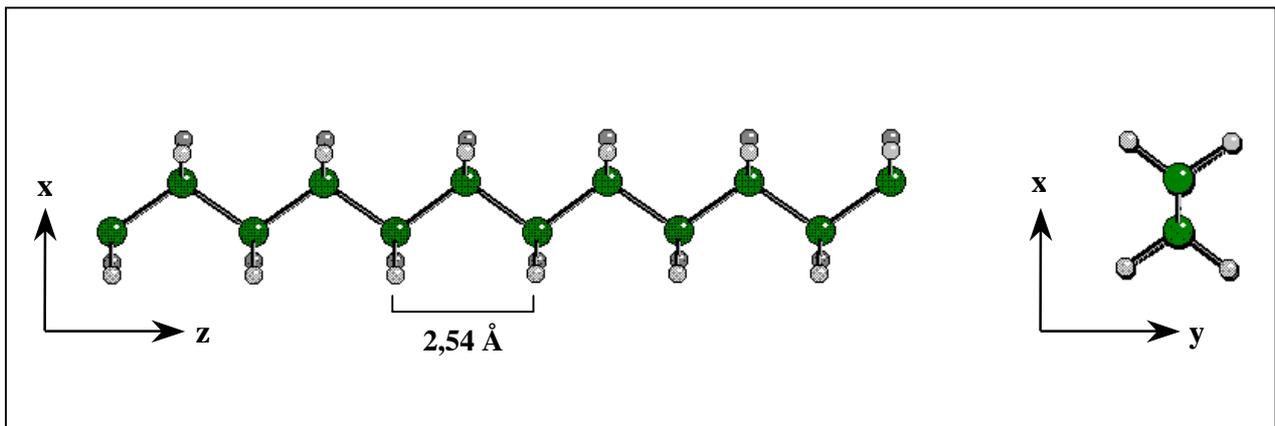


Figure E-1 : Représentation de la conformation zig-zag du polyéthylène haute densité.

Le polyéthylène haute densité possède trois phases cristallines<sup>154</sup> dont deux sont stables : orthorhombique (25°C), hexagonale (haute pression, haute température) et une est métastable : monoclinique (25°C). Le film PEhd utilisé au cours de nos travaux présente principalement la phase orthorhombique. Nous nous limiterons par la suite, à la seule description de cette structure.

### E-1. LA FORME ORTHORHOMBIQUE

La forme orthorhombique, la plus commune des phases cristallines du polyéthylène, est constituée de mailles de dimensions :  $a = 7,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,93 \text{ \AA}$  et  $c = 2,53 \text{ \AA}$ <sup>309</sup>, dans lesquelles les chaînes linéaires de conformation zig-zag sont disposées aux sommets et au centre de la maille<sup>310</sup> (figure E-2). L'axe  $c$  est dans la direction d'extension de la chaîne polymère, la valeur de ce dernier paramètre est ainsi très proche de la périodicité axiale. Cet arrangement donne naissance à une symétrie de type Pnam (groupe spatial) et à la présence de 2 unités éthylène par maille.

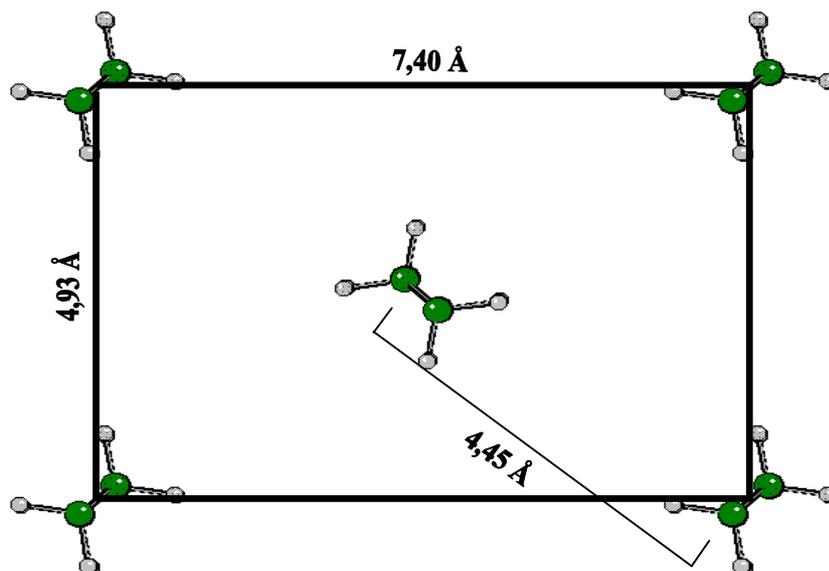


Figure E-2 : Projection de la maille élémentaire orthorhombique selon un plan perpendiculaire à l'axe des chaînes<sup>311</sup>.

Les positions des différents atomes dans la maille orthorhombique sont les suivantes (tableau E-1) :

Atome	x	y	z
$C_1$	0,03906	0,05674	0,25
$H_{11}$	0,16578	0,02703	0,25
$H_{21}$	0,02300	0,24719	0,25
$C_2$	-0,03906	-0,05674	0,75
$H_{12}$	-0,16578	-0,02703	0,75
$H_{22}$	-0,02300	-0,24719	0,75
$C_3$	0,46094	0,55674	0,75
$H_{13}$	0,33422	0,52703	0,75
$H_{23}$	0,47700	0,74719	0,75
$C_4$	0,53906	0,44326	0,25
$H_{14}$	0,66578	0,47297	0,25
$H_{24}$	0,52300	0,25281	0,25

Tableau E-1 : Positions atomiques des atomes de carbone et d'hydrogène dans la structure du polyéthylène de type orthorhombique<sup>159</sup>.

## F. DETERMINATION DU TAUX DE PHASE AMORPHE DANS LE SUPPORT POLYETHYLENE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Soient  $I_a + I_b$ , l'intensité totale des bandes  $\text{CH}_2$ .

avec  $I_a$  : intensité de la bande cristalline à  $730 \text{ cm}^{-1}$  (ou  $1474 \text{ cm}^{-1}$ ), et  $I_b$  : intensité de la bande amorphe avec une contribution cristalline à  $720 \text{ cm}^{-1}$  (ou  $1464 \text{ cm}^{-1}$ ).

$I_b$  peut par conséquent, encore s'écrire :

$$I_b = I_b^{\text{cr}} + I_b^{\text{am}}$$

avec  $I_b^{\text{cr}}$  et  $I_b^{\text{am}}$  : les contributions cristalline et amorphe à l'intensité de la bande notée b.

Il a été montré par raisonnement théorique<sup>181</sup> que le rapport des intensités  $I_a / I_b$  pour un échantillon polyéthylène haute densité purement cristallin était 1,233 ; ce qui peut s'écrire :

$$\frac{I_a}{I_b^{\text{cr}}} = 1,233 \text{ car } I_b^{\text{am}} = 0$$

Ainsi,

$$I_b^{\text{am}} = I_b - I_b^{\text{cr}} = I_b - (I_a/1,233).$$

La fraction  $\tau_{\text{Am}}$  (en %) de la phase amorphe dans le matériau s'écrit alors suite à une normalisation.

$$\tau_{\text{Am}} = \frac{100 I_b^{\text{am}}}{I_a + I_b}$$

ou encore

$$\tau_{\text{Am}} = \frac{100 (I_b - (I_a/1,233))}{I_a + I_b}$$

## G. DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE DE LA PHASE RETICULEE DU POLYMERE<sup>188</sup>

### G-1. DETERMINATION DU TAUX DE GONFLEMENT (TG)

Les mesures de gonflement des matériaux traités plasma sont effectuées après extraction de la phase réticulée dans le xylène à 120°C. Le gel réticulé est rapidement transféré dans un pilulier et est pesé ( $m_{gel}$ ). Puis le gel est séché sous vide durant 24 heures et est repesé ( $m_{sec}$ ). Finalement, le taux de gonflement (TG) à 120°C est calculé en supposant l'additivité des volumes dans le gel gonflé :

$$TG = 1 + \frac{m_{gel} - m_{sec}}{m_{sec}} \frac{\rho_p}{\rho_s}$$

où  $\rho_p$  et  $\rho_s$  sont les densités à 120°C du polymère et du solvant, respectivement ( $\rho_p = 0,908 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $\rho_s = 0,768 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Le taux de gonflement retenu est la moyenne de trois mesures.

### G-2. DETERMINATION DES MASSES MOLAIRES MOYENNES ENTRE POINTS DE RETICULATION ( $M_c$ )

Les masses molaires moyennes entre points de réticulation ( $M_c$ ) peuvent être estimées d'après le taux de gonflement (TG) en utilisant l'équation de Flory-Rehner<sup>312</sup> :

$$\frac{\rho_p V_s}{M_c} (\nu/2 - \nu^{1/3}) = \ln(1 - \nu) + \nu + \mu\nu^2$$

où  $\rho_p$  est la densité du polymère sec ( $0,908 \text{ g.cm}^{-3}$  à 120°C),  $V_s$  le volume molaire du solvant ( $138 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  pour le xylène),  $\nu$  la fraction volumique du polymère correspondant à  $TG^{-1}$  et  $\mu$  le paramètre d'interaction polymère-solvant (Flory-Huggins) donné par la relation  $0,33 + 0,55\nu$  à 120°C<sup>313</sup>.

Cependant, l'équation de Flory-Rehner est développée à partir de mécanismes statistiques dans lesquels ne sont pas pris en compte les segments présents en bout de chaînes. Une équation proposée par Flory<sup>314</sup> permet de corriger cette imperfection.

$$M_c' = \frac{M_n M_c}{(M_n + 2M_c)}$$

où  $M_c'$  représente la valeur réelle de la masse molaire en poids des chaînes effectives et  $M_n$ , la masse molaire en poids du polymère non réticulé (polymère vierge).

N'ayant pas pu déterminer la masse molaire du polymère en raison de son absence de solubilité à froid et n'ayant pu obtenir du fournisseur (Goodfellow, Cambridge) de renseignements sur sa masse moyenne en poids, ce dernier calcul n'a pu être réalisé.

#### H. PRINCIPAUX RESULTATS DE LA POLYMERISATION DU STYRENE PAR NOTRE SYSTEME CATALYTIQUE SUPPORTE ( $V_T = 50$ ml (solvant : toluène), $t = 48$ h).

Nature du catalyseur	[Al]/[Zr]	[Styrène] (mol.l <sup>-1</sup> )	T° Polym. (°C)	Activité ((kg(PS).(mol(M).h) <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
<i>Ind<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub></i>	266	1,72	25	43,0	5826	2,21
			40	57,1	5654	3,11
			50	57,3	5361	2,91
			60	72,8	5255	3,09
	532	0,86	25	33,9	6686	2,45
			40	39,2	5608	2,66
			50	45,2	5324	2,62
			60	50,4	5102	2,74
	532	1,72	25	72,9	6896	2,86
			40	89,6	5759	3,01
			50	100,2	5612	2,32
			60	106,4	5526	2,59
	882	1,72	25	87,4	8362	2,82
			40	105,7	6769	3,21
			50	135,2	6324	2,42
			60	157,6	5712	3,20
	1415	1,72	25	73,4	5703	2,85
			40	92,6	5541	3,21
			50	99,7	5136	2,91
			60	106,7	5096	2,89

Nature du catalyseur	[Al]/[Zr]	[Styrène] (mol.l <sup>-1</sup> )	T° polym. (°C)	Activité ((kg(PS).(mol(M).h) <sup>-1</sup> )	$\overline{Mn}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
<i>Ind<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></i>	517	0,172	25	traces	–	–
			40	27,1	10450	2,81
			50	40,2	n.a.	n.a.
			60	45,6	9120	2,66
	517	0,344	25	traces	–	–
			40	60,2	9634	2,10
			50	90,2	n.a.	n.a.
			60	92,8	9072	2,21
<i>Ind<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub></i>	517	0,86	25	7,5	8828	2,92
			40	97,5	8739	3,24
			50	132,0	n.a.	n.a.
			60	168	8502	2,21
	517	1,72	25	29,6	8324	3,01
			40	99,1	7942	3,20
			50	135,1	n.a.	n.a.
			60	170,2	8124	3,21

n.a. : polymère non analysé par chromatographie S.E.C.

1. R.Spitz, T.Saudemont, *L'Actualité Chimique*, **4**, 5 (1996).
2. F.W.Billmeyer, "*Textbook of Polymer Science*", Ed. John Wiley & Sons., New York (1984).
3. M.L.Miller, "*The structure of Polymers*", Reinhold Pub. Corp., New York (1996).
4. J.K.Kochi, "*Organometallic Mechanisms and Catalysis*", Ed. Academic Press Inc., New York (1978).
5. P.C.Barbé, G.Cecchin, L.Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1987).
6. G.Natta, *J. Polym. Sci.*, **16**, 1431 (1955).
7. G.Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).
8. A.Deffieux, "*Nouvelles tendances en chimie des polymères*", Cours GFP, Ed. GFP, **11(IV)**, 195 (1996).
9. N.Naga, K.Mizunuma, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 581 (1997).
10. W.Kaminsky, K.Külper, H.H.Brintzinger, F.R.P.Wild, *Angew. Chem.*, **6(24)**, 507 (1985).
11. H.Sinn, W.Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
12. K.Soga, H.T.Ban, T.Arai, T.Uozumi, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2779 (1997).
13. C.Elschenbroich, A.Salzer, "*Organometallics : A concise introduction*", 2<sup>nd</sup> Ed., Verlagsgesellschaft, Weinheim, Allemagne (1992).
14. G.Wilkinson, M.Rosenblum, R.B.Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952).
15. D.S.Breslow, N.R.Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959).
16. M.Bochmann, "*Organometallics II : Complexes with Transition Metal-Carbon  $\pi$ -Bonds*", Oxford Chemistry Primers, Science Pub. (1994)
17. H.Sinn, K.Kaminsky, H.J.Vollmer, R.Woldt, *Angew. Chem.*, **19**, 390 (1980).
18. J.A.Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
19. N.Ishihara, J.Seimiya, M.Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
20. J.A.Ewen, R.L.Jones, A.Razavi, J.D.Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
21. F.R.Hartley, "*Supported Metal Complexes*", Ed. D.Reidel Pub. Comp. Dordrecht, Pays Bas (1985).
22. F.Ciardelli, E.Tuschida, D.Wöhrle, "*Macromolecule-Metal Complexes*", Ed. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne (1995).
23. J.A.Connor, *Topics Curr. Chem.*, **24**, 501 (1970).
24. D.S.Breslow, N.R.Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
25. G.Natta, P.Pino, G.Mazzanti, U.Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
26. F.S.Dyachokowskii, A.K.Shilova, A.E.Shilov, *J. Polym. Sci.*, **C(16)**, (1967).
27. A.E.Hamielec, J.P.B.Soares, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 651 (1996).

28. K.H.Reichert, K.R.Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163 (1973).
29. M.Farina, G.Di Silvestro, A.Terragni, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3532 (1995).
30. E.J.Arlman, *J. Catal.*, **3**, 89 (1964).
31. M.Brookhart, M.L.H.Green, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 595 (1983).
32. P.Cossee, *Tetrahedron Lett.*, **17**, 12 (1960).
33. P.Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80 (1961).
34. M.H.Prosenc, C.Janiak, H.H.Brintzinger, *Organometallics*, **11**, 4037 (1992).
35. K.Mashima, A.Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, **428**, 49 (1992).
36. A.R.Bason, *Makromol. Symp.*, **97**, 15 (1995).
37. S.S.Reddy, S.Sivama, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995).
38. W.Kaminsky, M.Miri, H.Sinn, R.Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 417 (1983).
39. J.B.P.Souares, A.E.Hamielec, *Polym. React. Eng.*, **3(2)**, 131 (1995).
40. D.Cam, E.Albizzati, P.Cinquina, *Makromol. Chem.*, **191**, 1641 (1990).
41. K.Shikata, H.Osawa, Y.Kida, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2565 (1976).
42. G.D.Bukatov, N.B.Chumaevskii, V.A.Zakharov, G.I.Kuzentsova, *Makromol. Chem.*, **178**, 953 (1977).
43. V.A.Zakharov, N.B.Chumaeskii, G.D.Bukatov, Y.I.Yermakov, *Makromol. Chem.*, **177**, 763 (1976).
44. I.I.Zakharov, V.A. Zakharov, A.G.Potapov, G.M.Zhidomirov, *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 272 (1999).
45. M.R.Mason, J.M.Smith, S.G.Bolt, A.R.Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4971 (1993).
46. J.C.W.Chien, B.P.Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **26**, 3089 (1988).
47. C.Carlini, R.Nocci, F.Ciardelli, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 767 (1977).
48. P.Cossee, "*Stereochemistry of Macromolecules*", **I**, Ed. D. Ketley, New York, 145 (1967).
49. R.F.Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **32**, 325 (1991).
50. M.Bochmann, S.J.Lancaster, *J. Organomet. Chem.*, **C1**, 434 (1992).
51. B.J.Burger, M.E.Thompson, W.D.Cotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1566 (1990).
52. G.Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 531 (1959).
53. A.Zambelli, P.Longo, A.Grassi, *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989).
54. W.Spaleck, M.Aulbach, B.Bachmann, *Macromol. Symp.*, **89**, 237 (1995).
55. P.Supaphol, J.E.Spuriell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75(3)**, 337 (2000).
56. R.Fierro, J.C.W.Chien, M.D.Rausch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 2817 (1994).

57. V.Venditto, G.Guerra, P.Corradini, R.Fusco, *Polymer*, **31**, 530 (1990).
58. H.N.Cheng, G.N.Babu, R.A.Newark, J.C.W.Chien, *Macromolecules*, **25**, 6980 (1992).
59. A.Zambelli, P.Ammendola, "*Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*", Ed. Kaminsky & Sinn, Springer Verlag, Berlin (1988).
60. A.Grassi, A.Zambelli, L.Resconi, E.Albizatti, R.Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988).
61. L.Resconi, L.Abis, G.Franciscono, *Macromolecules*, **25**, 6814 (1992).
62. P.D.Bartlett, B.Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**(5), 581 (1961).
63. W.Kaminsky, M.Buschermohle, "*Recent advances in mechanistic and synthetic aspects of Polymerization*", Ed. Fontanille & Guyot, D.Riedel, 503 (1987).
64. W.Kaminsky, R.Engehausen, K.Zoumis, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992).
65. G.W.Coates, R.M.Waymouth, *Science*, **267**, 217 (1995).
66. L.A.Castonguay, A.K.Rappe, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5832 (1992).
67. M.Farina, G.Di Silvestro, P.Sozzanini, *Macromolecules*, **26**, 946 (1993).
68. F.R.Wild, M.Wasincronek, G.Huttner, *J. Organomet. Chem*, **288**, 63 (1985).
69. A.Zambelli, P.Locatelli, A.Provasoli, D.R.Ferro, *Macromolecules*, **13**, 267 (1967).
70. J.A.Ewen, *Macromol. Symp.*, **89**, 181 (1995).
71. J.A.Ewen, M.J.Elder, R.L.Jones, L.Haspeslagh, J.L.Atwood, S.G.Bott, K.Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991).
72. M.Farina, G.Di Silvestro, P.Sozzani, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
73. N.Herfert, G.Fink, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 157 (1993).
74. N.Ishihara, J.Seimiya, M.Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
75. W.Kaminsky, S.Lenk, *Macromol. Symp.*, **118**, 45 (1997).
76. N.Ishihara, M.Kuramoto, M.Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
77. D.H.Lee, K.B.Yoon, S.K.Noh, S.S.Woo, *Macromol. Symp.*, **118**, 129 (1997).
78. R.E.Campbell, T.H.Newman, M.T.Malanga, *Macromol. Symp.*, **97**, 151 (1995).
79. N.Ishihara, *Macromol. Symp.*, **89**, 553 (1995).
80. A.N.Thayer, *Chem. Eng. News*, 11 Sept (1995).
81. A.Zambelli, P.Longo, C.Pellecchia, A.Grassi, *Macromolecules*, **20**, 2035 (1987).
82. Q.Wu, Z.Ye, S.Lin, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1823 (1997).
83. Y.G.Li, G.D.Liu, G.Q.Yu, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26** (2§3), 405 (1989).
84. D.H.Lee, K.B.Yoon, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994).
85. S.B.Roscoe, J.M.J.Fréchet, J.F.Walzer, A.J.Dias, *Science*, **280**, 270 (1998).

86. K.Soga, M.Kaminaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 221 (1992).
87. M.Kaminaka, K.Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 367 (1991).
88. K.Soga, T.Shiono, H.J.Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **194**, 3499 (1993).
89. W.Kaminsky, F.Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 239 (1993).
90. J.Xu, J.Zhao, Z.Fan, L.Feng, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 875 (1997).
91. K.Soga, M.Kaminaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 221 (1992).
92. D.H.Lee, K.B.Yoon, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **18**, 427 (1997).
93. K.Soga, H.J.Kim, T.Shiono, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3347 (1994).
94. V.K.Gupta, S.Satish, I.S.Bhardway, *J. Macromol. Sci. Chem., Chem. Phys.*, **C34(3)**, 439 (1994).
95. W.Kaminsky, *Macromol. Chem.*, **197**, 3907 (1996).
96. N.V.Semikolenova, V.A.Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2829 (1997).
97. J.D.Kim, J.B.P.Soaes, G.L.Rempel, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **19**, 197 (1998).
98. J.H.Z.Dos Santos, S.Dorneles, F.C.Stedile, J.Dupont, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3529 (1997).
99. K.Soga, H.J.Kim, T.Shiono, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **15**, 139 (1994).
100. M.Kaminaka, K.Soga, *Polym. J.*, **33(5)**, 1105 (1992).
101. K.Soga, R.Koide, T.Uozumi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 511 (1993).
102. S.Collins, W.M.Kelly, D.A.Holden, *Macromolecules*, **25**, 1780 (1992).
103. H.Mori, H.Saito, M.Yamahiro, M.Terano, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 613 (1998).
104. E.Kaji, T.Uozumi, J.Jin, T.Sano, K.Soga, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1495 (1998).
105. K.Soga, M.Kaminaka, *Macromol. Chem. Phys.*, **194**, 1745 (1993).
106. F.Ciardelli, A.Altomare, G.Conti, *Macromol. Symp.*, **80**, 29 (1994).
107. S.I.Woo, Y.S.Ko, T.K.Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489 (1995).
108. J.H.Z.Dos Santos, A.Larentis, M.B.Da Rosa, C.Krug, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 751 (1999).
109. S.Collins, W.M.Kelly, D.A.Holden, *Macromolecules*, **25**, 1780 (1992).
110. K.Soga, H.Nakatani, *Macromolecules*, **23**, 957 (1990).
111. T.Marks, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 57 (1992).
112. T.Kitagawa, T.Uozumi, K.Soga, T.Takata, *Polym. J.*, **38(3)**, 615 (1997).
113. O.Nuyken, V.Burkhardt, C.Hübsch, *Macromol. Chem. Phys.*, **198(11)**, 3353 (1997).
114. C.Janiak, B.Rieger, R.Voelkel, H.G.Braun, *J. Polym., Polym. Chem.*, **31**, 2959 (1993).

115. M.Baumert, J.Frölich, M.Stieger, H.Frey, R.Mülhaupt, H.Pleino, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 203 (1999).
116. M.C.W.Chan, K.C.Chew, C.I.Dalby, V.C.Gibson, *Chem. Commun.*, 1673 (1998).
117. R.Ran, S.Jiang, J.Shen, *J. Macromol. Sci.*, **A24**, 669 (1987).
118. R.Ran, *J. Polym. Sci.*, **31**, 1561 (1993).
119. A.A.Montana, J.C.Floyd, *Hydrocarbon Processing*, **3(3)**, 57 (1994).
120. A.Wood, E.Chynoweth, *Chem. Week*, 52 (13 Mai 1992).
121. D.H.Lee, K.B.Yoon, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **17**, 639 (1996).
122. P.Lehmus, O.Härkki, R.Leino, H.J.G.Luttikhedde, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1965 (1998).
123. J.C.W.Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, **29**, 1585 (1991).
124. P.Longo, A.Grassi, F.Grisi, S.Milione, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **19**, 229 (1998).
125. J.C.Brosse, G.Legeay, F.Poncin-Epaillard, "Syntheses and Applications, Ed.R.Arshady, *Am.Chem.Soc.* ", Washington, **1.13**, 201 (1197).
126. R.M.France, R.D.Short, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(17)**, 3173 (1997).
127. J.Friedrich, H.Frommlet, *Acta Chimica Hungarica*, **125(1)**, 165 (1988).
128. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, D.F.Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 428 (1999).
129. P.C.Möhring, N.J.Coville, *J. Organomet. Chem*, **479**, 1 (1994).
130. Q.Wang, A.A.Kadi, S.Kaliaguine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1023 (1992).
131. M.Kobayashi, T.Nakaoki, N.Ishihara, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).
132. V.B.Ivanov, J.Bechnisch, F.Mehdorn, *Surf. Interf. Anal.*, **24**, 257 (1996).
133. H.Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press Inc., Orlando, (1985).
134. D.Wu, R.A.Outlaw, R.L.Ash, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14(2)**, 408 (1996).
135. M.A.Golub, R.D.Cormia, *Polymer*, **30**, 1576 (1989).
136. D.A.Biro, G.Pleizier, Y.Deslandes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 883 (1993).
137. B.W.Callen, M.L.Ridge, S.Lahooti, A.W.Neumann, R.N.S.Sodhi, *J. Vac. Sci.*, **A13(4)**, (1995).
138. B.Chevet, "Réaction de post-greffage sur des polymères activés par un plasma froid ou un faisceau d'électrons", Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1992).
139. A.Scheuer, "Interaction d'une post-décharge d'un plasma micro-onde avec des surfaces de polymères : Fonctionnalisation et dégradation du Nylon 6 et du PMMA en post-

- décharge de plasmas d'oxygène ou de mélanges oxygène-azote", Thèse de Physique des Matériaux, Strasbourg I (1996).
140. G.J.Leggett, J.C.Vickerman, D.Briggs, M.J.Hearn, *J. Chem. Faraday Sci.*, **88(3)**, 297 (1992).
141. D.Léonard, P.Bertrand, Y.Khairallah-Abdelnour, F.Arefi-Khonsari, J.Amouroux, *Surf. Interf. Anal.*, **23**, 467 (1995).
142. M.P.Mawn, R.W.Linton, S.R.Bryan, B.Hagenhoff, U.Jürgens, A.Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9(3)**, 1307 (1991).
143. R.E.King III, U.Stadler, *Angew. Makromol. Chem.*, **261/262**, 189 (1998).
144. D.Briggs, *Surf. Interf. Anal.*, **5(3)**, 113 (1983).
145. F.M.Fowkes, M.B.Kaczinski, D.W.Dwight, *Langmuir*, **7**, 2464 (1991).
146. F.M.Fowkes, *J. Adhesion Sci. Techn.*, **8**, 669 (1990).
147. C.J.van Oss, R.J.Good, M.K.Chaudhury, *Langmuir*, **4**, 884 (1988).
148. M.Bryjak, I.Gancarz, G.Pozniak, *Langmuir*, **15**, 6400 (1999).
149. M.Kogoma, G.Turban, *Plasma Chemistry and Plasma Process*, **6(4)**, 349 (1986).
150. S.N.Magonov, H.J.Cantow, *L'actualité chimique*, **Mars-Avril**, 196 (1992).
151. G.Binning, C.F.Quati, C.H.Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
152. J.L.Audic, "Contrôle de la migration des additifs dans le film alimentaire à base de PVC", Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1998).
153. T.Ogita, N.Ponomarev, S.Nishimoto, T.Kagiya, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A22(8)**, 1135 (1985).
154. H.V.Boenig, "Polyolefins : Structure and Properties", Elsevier Pub. Comp., Amsterdam 15 (1966).
155. M.L.Miller, "The Structure of Polymers", Reinhold Pub. Corp., New York, 493 (1966).
156. R.J.Young, P.A.Lovell, "Introduction to Polymers", Ed. Chapman & Hall, 2<sup>nd</sup> Ed., Londres, 260 (1991).
157. T.Fahler, "Post-greffage de la N-vinyl-2-pyrrolidone sur un film de polypropylène modifié par un plasma froid d'azote", Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (1996).
158. A.Lahrouni, J.Arman, *Eur. Polym. J.*, **31(4)**, 347 (1995).
159. W.R.Busing, *Macromolecules*, **23(21)**, 4608 (1990).
160. "Polymer Handbook : 2<sup>nd</sup> Edition", Ed. J.Brandrup & E.H. Immergut, Wiley-Interscience Pub. John Wiley & Sons, New York, 409 (1975).
161. P.R.Swan, *J. Polym. Sci.*, **56**, 409 (1962).

162. S.Kavesh, J.M.Schultz, "*Lamellar, Interlamellar Structure in Polyethylene*", Ed.Wiley & Sons, 243 (1970).
163. J.Néel, "*Chimie Macromoléculaire*", Ed. G.Champetier, Herman (Paris), **2**, 395 (1972).
164. T.Seto, T.Hara, K.Tanaka, *Japanese J. Appl. Phys.*, **7(1)**, 31 (1968).
165. A.Turner-Jones, *J. Polym. Sci.*, **62(174)**, 554 (1962).
166. I.Mouton, "*Détermination du taux de cristallinité dans un cotyle de polyéthylène par diffraction des rayons X*", D.E.A. Matériaux, Nantes (1994).
167. R.L.Miller, *Polymer*, **1**, 135 (1960).
168. J.B.Nichols, *J. Appl. Phys.*, **25(7)**, 840 (1954).
169. F.C.Stehling, L.Mandelkern, *Macromolecules*, **3(2)**, 242 (1970).
170. R.Popli, M.Glotin, L.Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 407 (1984).
171. I. Chodàk, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1409 (1998).
172. H.Okamoto, *J. Polym. Sci.*, **A2(8)**, 311 (1970).
173. V.K.H.Illers, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **251**, 394 (1973).
174. J.M.Crissman, F.Passaglia, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70A**, 225 (1966).
175. C.R.Ashcraft, R.H.Boyd, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2153 (1976).
176. C.A.F.Tuijnman, *Polymer*, **4**, 259 (1963).
177. H.C.Booij, *J. Polym. Sci.*, **C(16)**, 1761 (1967).
178. R.L.McCullough, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **9**, 97 (1974).
179. J.B.Huang, J.W.Hong, M.W.Urban, *Polymer*, **33(24)**, 5173 (1992).
180. M.C.Tobin, M.J.Carrans, *J. Polym. Sci.*, **24**, 93 (1957).
181. G.Zerbi, G.Gallino, N.del Fante, L.Baini, *Polymer*, **30**, 2324 (1989).
182. M.J.Digman, S.Mamiche-Afara, *Spectroch. Acta*, **44A(12)**, 1435 (1988).
183. J.B.Huang, M.W.Urban, *Appl. Spectrosc.*, **46(11)**, 1666 (1992).
184. J.E.Bertie, H.H.Eysel, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 392 (1985).
185. A.Holländer, J.E.Klemberg-Sapieha, M.R.Wertheimer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2013 (1995).
186. A.Stoyanov, K.Petkov, V.Krestev, V.Velikov, *Polym. Degrad. Stab.*, **23**, 99 (1989).
187. "*Polymer Handbook : 2<sup>nd</sup> Edition*", Ed. J.Brandrup & E.H. Immergut, Wiley-Interscience Pub. John Wiley & Sons, New York, IV-243 (1975).
188. N.A.J.Van Aerle, G.Crevecoeur, P.J.Lemstra, *Polym. Commun.*, **29G**, 128 (1988).
189. Y.Yao, X.Liu, Y.Zhu, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7(1)**, 63 (1993).

190. A.H.Zahran, E.Nofal, M.A.El-Azmirly, M.Z.Elsabee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1875 (1979).
191. R.H.Patridge, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1685 (1966).
192. R.A.George, D.H.Martin, E.G.Wilson, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **5**, 871 (1972).
193. G.A.Corbin, R.E.Cohen, R.F.Baddour, *Macromolecules*, **18(1)**, 98 (1995).
194. D.T.Clark, R.Wilson, *J. Polym. Sci., Polym.Chem. Ed.*, **21**, 837 (1983).
195. F.Poncin-Epaillard, N.Médard, J.C.Soutif, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 212 (2000).
196. G.Beamson, D.Briggs, "*High Resolution XPS of Organics Polymers*" Ed. Wiley & Sons, Chichester (1992).
197. N.Inagaka, S.Tasaka, K.Hibi, *Polym. Preprints*, **31(2)**, 380 (1990).
198. T.Vargo, D.J.Hook, J.A.Gardella, *J. Polym. Sci.*, **29**, 535 (1991).
199. T.Ihara, Y.Iriyama, M.Kiboku, *13<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*, **IV**, 1608 (1997).
200. T.Vargo, D.J.Hook, J.A.Gardella, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 535 (1991).
201. R.G.Nuzzo, G.Smolinsky, *Macromolecules*, **17**, 1013 (1984).
202. S.Kato, Y.Yamamoto, M.Okuyama, *Joint Power Gen. Conf.*, **1**, 497 (1997).
203. S.Kato, S.J.Lee, *Macroscale Thermophys. Eng.*, **1**, 245 (1997).
204. D.Wu, R.A.Outlaw, R.L.Ash, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14(2)**, 408 (1996).
205. D.T.Clark, R.Wilson, *J. Polym. Sci.*, **21**, 837 (1983).
206. R.M.Podhajny, *J. Plastic Film*, **4**, 177 (1987).
207. H.Yasuda, "*Plasma Polymerization*", Academic Press Inc., Orlando, 168 (1985).
208. S.Dzioba, G.Este, H.M.Naguib, *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology*, **129 (11)**, 2537 (1982).
209. J.F.Batney, *IEEE Trans Electron Devices*, **ED-24(2)**, 140 (1977).
210. M.D.Koretsky, J.A.Reimer, *J. Appl. Phys.*, **72(11)**, 5081 (1992).
211. D.R.Lide, "*Handbook of Chemistry and Physics : 80<sup>th</sup>*", Ed. R.C.Weast, CRC Press, Washington, 9-51 (1999).
212. T.Ihara, M.Kiboku, Y.Iriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **67**, 312 (1994).
213. T.Ihara, T.Ouro, T.Ochiai, M.Kiboku, Y.Irayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **69**, 241 (1996).
214. A.Ricard, "*Plasmas Réactifs*", Ed. SFV, Paris, 55 (1995).
215. F.Poncin-Epaillard, M.Aouinti, "*12<sup>th</sup> International Colloquium on Plasma Processes*", Ed. SFV, Paris, 42 (1999).

216. E.A.H.Timmermans, J.Jonkers, A.Rodero, A.Sola, A.Gamero, D.C.Schram, J.A.M.van der Mullen, *Spectrochim. Acta*, **54B**, 1083 (1999).
217. M.Aouinti, "*Caractérisation d'une décharge micro-onde de dioxyde de carbone : Etude des interactions avec un film de polypropylène*", Thèse de l'Université du Maine, Le Mans (en cours).
218. Y.P.Butylkin, V.K.Zhivotov, E.G.Krasheninnkov, M.F.Krotov, V.D.Rusanov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **26(5)**, 555 (1981).
219. E.Timmermans, "*Atomic and Molecular Excitation in Microwave Induced Plasmas : A Spectroscopic Study*", Thèse de l'Université d'Eindhoven, Pays-Bas (1999).
220. V.Schulz-von der Gathen, H.F.Döbele, *Plasma Chemistry and Plasma Process*, **16(4)**, 461 (1996).
221. K.Asfardjani, Y.Segui, Y.Aurelle, N.Abidine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 271 (1991).
222. T.G.Vargo, J.A.Gardella, *Polym. Preprints*, **28(1)**, 31 (1987).
223. N.Médard, "*Post-greffage de molécules complexantes sur un film de polypropylène activé par un plasma froid d'azote*", D.E.A Polymères Fonctionnels, Le Mans (1997).
224. I.E.Nifant'ev, P.V.Ivchenko, L.G.Kuz'mina, *Synthesis*, 469 (Avril 1997).
225. D.T.Clark, D.Kilcast, W.J.Feast, W.K.R.Musgrave, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **11**, 389 (1973).
226. D.T.Clark, A.Dilks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **14**, 533 (1976).
227. D.T.Clark, D.B.Adams, A.Dilks, J.Peeling, H.R.Thomas, *J. Electron. Spectrosc.*, **8**, 51 (1976).
228. L.D'Agnillo, J.B.P.Soaes, A.Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 955 (1998)
229. E.Giannetti, G.M.Nicolletti, R.Mazzocchi, *J.Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2117 (1985).
230. L.Resconi, F.Piemontesi, G.Francisconi, L.Abis, T.Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1025 (1992).
231. V.Pasquet, R.Spitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1453 (1999).
232. T.Keii, "*Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*", Ed. Chapman & Hall, Kondansha, Japon (1972).
233. T.Yoshida, N.Koga, K.Morokuma, *Organomet.*, **14**, 746 (1995).
234. J.C.W.Lohrenz, T.K.Woo, L.Fan, T.Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **497**, 91 (1995).
235. J.C.W.Lohrenz, T.K.Woo, T.Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12793 (1995).
236. A.Lofthus, P.H.Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6(1)**, 113 (1977).

237. J.Aubretton, J.L.Jauberteau, "*Journées de Formation CIP'91 : Dépôt et gravure chimique par plasma*", 181 (1991).
238. H.S.W.Massey, E.H.S.Burhop, "*Electronic and Ionic Impact Phenomena*", **1**, University Press, Oxford (1969).
239. R.I.Reed, "*Ion Production by Electron Impact*", Academy Press, London (1962).
240. "*Mesures de pressions partielles dans la technique du vide*", Documentation Balzers N°BG 800 169 PF (8310).
241. D.Rapp, P.Englander-Golden, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1464 (1975).
242. M.K.Shi, "*Processus de la modification des polymères par plasmas froids : Etude comparative de surfaces modèles*", Thèse de l'Université L.Pasteur, Strasbourg (1991).
243. J.L.Franklin, P.Haug, "*Polymer Handbook of Chemistry and Physics*", Ed. R.C.Weast, CRC Press, Floride, **64th**, E-70 (1983).
244. I.E.Nifant'ev, P.V.Ivchenko, L.G.Kuz'mina, *Synthesis*, 469 (1997).
245. J.R.Rasmussen, E.R.Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 736 (1977).
246. W.R.Sherman, E.Robins, *Anal. Chem.*, **40(4)**, 803 (1968).
247. Y.L.Hsieh, D.A.Timm, M.P.M.Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1719 (1989).
248. M.Moora, E.Occhiello, F.Garbassi, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **32**, 79 (1990).
249. J.D.Andrade, L.M.Smith, D.E.Gregonis, "*Surface and Interface Aspects of Biomedical Polymers*" Vol. 1: Surf. Chem. Phys., Plenum Press (1985).
250. D.H.Bangham, R.I.Razouk, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1459 (1937).
251. H.W.Fox, W.A.Zisman, *J. Colloid Interf. Sci.*, **5**, 514 (1950).
252. D.P.Graham, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4387 (1965).
253. A.Dupré, "*Théorie Mécanique de la Chaleur*", Ed. Gauthier-Villars, 369 (1969).
254. M.Ratzsch, H.J.Jacobasch, K.H.Freitag, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **31**, 225 (1990).
255. D.H.Kaelble, "*Surface Energy Criteria of Adhesion in Physical Chemistry of Adhesion*" Ed. Wiley-Interscience, **149** (1970).
256. F.M.Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
257. S.Wu, *J. Polym. Sci.*, **C(34)**, 19 (1971).
258. E.N.Dalal, *Langmuir*, **3**, 1009 (1987).
259. R.J.Good, *J. Adh. Technol.*, **6(12)** 1269 (1992).
260. F.M.Fowkes, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1**, 7 (1987).
261. C.J.Van Oss, R.J.Good, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26(8)**, 1183 (1989).
262. J.Behnisch, A.Holländer, H.Zimmermann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 117 (1993).

- 263 H.J.Gressier, R.C.Chatelier, T.R.Gengenbach, Z.R.Vasic, G.Jonhson, J.G.Steele, *Polym. Int.*, **27**, 109 (1992).
264. M.Morra, E.Ochiello, F.Garbassi, *Angew. Makromol. Chem.* **189**, 125 (1991).
265. M.E.R.Shanahan, *Proc. FTPV 18th*, 61 (1989).
266. R.E.Jonhson, R.H.Dettre, *J. Phys. Chem.*, **38(2)**, 341 (1972).
267. C.Allain, D.Ausserré, F.Rondelez, *J. Coll. Interf. Sci.*, **5**, 107 (1985).
268. C.Andrieu, D.Chatenay, C.Sykes, *C.R.Acad. Sci. Paris*, **320(IIb)**, 351 (1995).
269. W.N.Hansen, *Spectrochim. Acta*, **21**, 815 (1965).
270. T.Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 243 (1977).
271. K.Knutson, D.J.Lyman, "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers." **1** : Surface Chemistry and Physics, Ed. J.D.Andrade, Plenum Press (1985).
272. R.L.Harris, "Factors Affecting the Reproducibility of Attenuated Total Reflectance Spectra", Barnes Engineering Company Technical Bulltin (1969).
273. T.N.Guyen, E.Byrd, A.Tsao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6339 (1986).
274. G.W.Poling, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 520 (1970).
275. P.Bertrand, Y de Puyd, D.Léonard, L.T.Weng, *Le Vide, les Couches Minces*, **suppl. 256**, 371 (1991).
276. X.Vanden Eynde, K.Reihs, P.Bertrand, *Macromolecules*, **32**, 2925 (1999).
277. L.Lianos, C.Quet, T.M.Duc, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 14 (1994).
278. D.Léonard, "Application of Secondary Ion Mass Spectrometry to Plasma Treated Polymer Surface Characterisation in Correlation with Plasma Characterisation", Thèse de l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve, Belgique (1996).
279. A.K.Rappé, C.J.Casewit, K.S.Colwell, W.A.Goddard, M.W.Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).
280. A.K.Rappé, W.A.Goddard, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358 (1991).
281. W.P.Allis, S.J.Bauchbaum, A.Bers, "Waves in anisotropic Plasma", Mass. Inst. of Tech., Cambridge (Mass.) (1962).
282. C.Meunier, "Interactions de plasmas froids silane-méthane-hélium avec le polypropylène : Etude du matériau obtenu", Thèse de l'Université de Montpellier II (1993).
283. J.J.Bessot, *Le Vide, Les Couches Minces*, **275**, 40 (1995).
284. T.Nakamura, S.Kato, T.Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68(9)**, 2956 (1999).
285. B.Y.Man, X.T.Wang, A.H.Liu, *J. Appl. Phys.*, **83(7)**, 3509 (1998).

286. P.Leprince, J.Marec, "*Réactivité dans les Plasmas*", Ecole d'été, Aussois (France), Les Editions de Physique, Paris, 263 (1984).
287. F.Epaillard, J.C.Brosse, G.Legeay, *Makromol. Chem.*, **189**, 2293 (1988).
288. H.V.Boenig, *Plasma New Reports*, **Mars-Avril** (1991).
289. C.H.Bamford, J.C.Ward, *Polymer*, **2**, 277 (1961).
290. R.H.Hansen, J.V.Pascale, P.M.Rentzepis, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2205 (1965).
291. H.Schonhorn, R.H.Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461 (1967).
292. D.T.Clark, A.Dilks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2321 (1977).
293. D.T.Clark, A.Dilks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 911 (1978).
294. Y.S.Yeh, H.Yasuda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3233 (1986).
295. S.I.Ivanov, *Eur. Polym. J.*, **20(4)**, 415 (1984).
296. M.Strobel, S.Corn, C.S.Lyons, G.A.Korba, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 1295 (1987).
297. P.Paniez, O.Joubert, M.Pons, *Le Vide, Les Couches Minces*, **suppl. 256**, 262 (1991).
298. F.Poncin-Epaillard, B.Chevet, J.C.Brosse, *Makromol. Chem.*, **192**, 1589 (1991).
299. R.H.Hansen, J.V.Pascale, T.de Benedictis, *J. Polym. Sci.*, **A(3)**, 13 (1974).
300. S.J.Moss, A.M.Jolly, B.J.Tighe, *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **6(4)**, 401 (1986).
301. M.A.Golub, T.Wydeven, *J. Polym. Degrad. Stabl.*, **22**, 325 (1988).
302. L.J.Gerenser, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **62**, 125 (1990).
303. R.Foerch, G.Beamson, D.Briggs, *Proc. ISPC 10<sup>th</sup>*, Bochum (1991).
304. T.R.Crompton, "*Chemicals Analysis of Additives in Plastics*", 2<sup>nd</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford (1977).
305. J.P.Longo, *Appl. Spectrosc.*, **19(4)**, 117 (1965).
306. D.N.Hild, P.Schwartz, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6(8)**, 879 (1992).
307. R.G.Miller, H.A.Willis, *Spectroch. Acta*, **14**, 119 (1959).
308. J.E.Mark, "*Handbook of Physical Properties of Polymers* ", **30**, 409 (1996).
309. C.Tanford, "*Physics and Chemistry of Macromolecules*", J.Wiley & Sons Inc., 40 (1967).
310. B.K.Vainshtein, "*Diffraction of X-Ray by Chain Molecules*", Elsevier Publ. Comp. (Amsterdam), 43 (1966).
311. J.Neel, "*Chimie Macromoléculaire*", Ed. G.Champetier, Herman (Paris), **2**, 395 (1972).
312. P.J.Flory, J.Rehner, *Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
313. A.N.Gent, V.V.Vickroy, *J. Polym. Sci.*, **A2(5)**, 47 (1967).
314. P.J.Flory, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 417 (1946).