



**HAL**  
open science

# Développement de films extrudés à propriétés spécifiques grâce aux technologies de traitement de surfaces : fluoration, plasma et combinaisons

Jérémy Peyroux

► **To cite this version:**

Jérémy Peyroux. Développement de films extrudés à propriétés spécifiques grâce aux technologies de traitement de surfaces : fluoration, plasma et combinaisons. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français. NNT : 2015CLF22547 . tel-02918117

**HAL Id: tel-02918117**

**<https://theses.hal.science/tel-02918117v1>**

Submitted on 20 Aug 2020

**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.

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT-FERRAND**

U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

Par

**Jérémy PEYROUX**

**Diplômé de Master II Recherche de Chimie des Matériaux**

**Développement de films extrudés à propriétés spécifiques  
grâce aux technologies de traitement de surface : fluoration,  
plasma et combinaisons.**

Soutenue le **jeudi 05 février 2015**, après signature d'un accord de confidentialité, devant la  
commission d'examen formée de :



<b>Président</b>	M. Francis TEYSSANDIER, <i>Professeur, LCTS, Université de Bordeaux 1</i>
<b>Rapporteurs</b>	M. Bruno AMEDURI, <i>Directeur de Recherche - ENSCM, Université de Montpellier 2</i> M. Pascal TRISTANT, <i>Professeur - ENSIL, Université de Limoges</i>
<b>Examineur</b>	Mme Delphine FLAHAUT, <i>Maître de Conférences – IPREM-ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>
<b>Directeurs de thèse</b>	M. Marc DUBOIS, <i>Professeur - ICCF, Université Blaise Pascal</i> M. Éric TOMASELLA, <i>Maître de Conférences - ICCF, Université Blaise Pascal</i>



**Table des matières**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1. Contexte et étude bibliographique.....</b>	<b>13</b>
<b>1. Contexte de l'étude. ....</b>	<b>17</b>
<b>2. Les polymères et l'emballage. ....</b>	<b>18</b>
2.1. Les propriétés visées.....	19
2.2. Les polymères employés. ....	33
2.3. Les procédés de transformation.....	43
<b>3. Modification des surfaces polymères par les traitements de surface. ....</b>	<b>45</b>
3.1. Introduction. ....	45
3.2. Les traitements chimiques. ....	46
3.3. Les traitements physiques.....	57
<b>Références.....</b>	<b>76</b>
<b>Chapitre 2. Les traitements par fluoration. ....</b>	<b>85</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>2. Présentation des polymères traités.....</b>	<b>89</b>
<b>3. Les traitements développés. ....</b>	<b>90</b>
3.1. La fluoration directe par le fluor moléculaire F <sub>2</sub> . ....	90
3.2. La fluoration contrôlée avec XeF <sub>2</sub> .....	111
3.3. Bilan sur les traitements par fluoration développés.....	113
<b>4. Les procédés de fluoration appliqués au polyéthylène basse densité (LDPE). ....</b>	<b>114</b>
4.1. Introduction. ....	114
4.2. Caractérisations des surfaces.....	114
4.3. Caractérisations du volume par RMN <sup>19</sup> F à l'état solide.....	130

---

## Table des matières

---

4.4. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de la stabilité des échantillons après les procédés de fluoration.....	136
4.5. Caractérisations des propriétés.....	141
4.6. Discussions autour des traitements par fluoration.....	151
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>Références.....</b>	<b>154</b>
<b>Chapitre 3. Les traitements plasma.....</b>	<b>157</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>161</b>
<b>2. Les traitements développés.....</b>	<b>161</b>
2.1. Le dispositif.....	161
2.2. Les conditions etching.....	164
2.3. Les conditions réactives.....	166
2.4. La combinaison des traitements plasma.....	171
2.5. Bilan sur les traitements plasmas développés.....	172
<b>3. Les traitements plasmas appliqués au polyéthylène basse densité (LDPE).....</b>	<b>173</b>
3.1. Introduction.....	173
3.2. Caractérisations des surfaces.....	175
3.3. Caractérisations des propriétés.....	184
3.4. Etude de la stabilité des échantillons traités.....	189
3.5. Discussions autour des traitements plasma.....	191
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>192</b>
<b>Références.....</b>	<b>194</b>
<b>Chapitre 4. La combinaison des traitements plasma avec les procédés de fluoration.....</b>	<b>195</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>199</b>
<b>2. Les traitements combinés.....</b>	<b>199</b>

---

## Table des matières

---

2.1. 1 <sup>ère</sup> étape : les traitements plasmas. ....	199
2.2. 2 <sup>ème</sup> étape : la fluoration directe.....	200
<b>3. Les combinaisons appliquées au polyéthylène basse densité (LDPE). ....</b>	<b>201</b>
3.1. Introduction. ....	201
3.2. Caractérisations des surfaces. ....	202
3.3. Caractérisations du volume des matériaux traités.....	213
3.4. Caractérisations des propriétés. ....	215
3.5. Etude de la stabilité des échantillons traités. ....	219
3.6. Discussions autour des combinaisons.....	222
<b>4. Conclusion. ....</b>	<b>223</b>
<b>Références. ....</b>	<b>224</b>
<b>Conclusion générale. ....</b>	<b>226</b>
<b>Annexes. ....</b>	<b>233</b>
<b>Annexe 1. Le projet « Fluoplast ». ....</b>	<b>237</b>
1. Le consortium. ....	237
2. Les matières et fonctionnalités sélectionnées. ....	241
3. La stratégie de l'étude. ....	242
<b>Annexe 2. Les techniques de caractérisations.....</b>	<b>243</b>
1. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). ....	243
2. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). ....	251
3. La spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	254
4. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB). ....	256
5. Microscopie à Force Atomique. ....	258
<b>Annexe 3. Les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....</b>	<b>262</b>
1. Evaluation de la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions statiques. ..	262
2. Evaluation de la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions dynamiques.	266

---

## Table des matières

---

3. Caractérisations des films après traitements par fluoration. ....	268
<b>Annexe 4. Les procédés de fluoration appliqués aux autres matériaux polymères. ....</b>	<b>269</b>
1. La fluoration directe. ....	269
2. La fluoration contrôlée. ....	272

---

## **Introduction générale.**



Les matériaux polymères se définissent comme des structures ayant une architecture principalement linéaire ou tridimensionnelle constituée par un enchaînement covalent de plusieurs (*du grec « polus »*) parties (*« meros »*), unités structurales chimiques de répétitions ou motifs unitaires. Ils sont utilisés depuis l'Antiquité sous formes essentiellement naturelles (*bois, peaux, fibres*). Ils ont été ensuite progressivement supplantés par des matériaux métalliques.

Le début du XX<sup>ème</sup> siècle symbolise la découverte des premières substances polymères d'origine synthétiques. En effet, à partir des années 30, l'invention du polyéthylène (1933), du poly(hexaméthylène adipamide), plus communément appelé Nylon (1935), du poly(méthacrylate de méthyle) (1936) marque le début du succès de ces matériaux, renversant la domination commerciale des alliages métalliques. Plus légers, faciles à mettre en œuvre, moins coûteux, ces matériaux deviennent progressivement un symbole de modernité à l'échelle industrielle. A l'avenir, le développement des matériaux polymères (et autres) devra se faire dans l'optique d'une gestion durable des ressources nécessaires. Leurs principales sources de production étant fossiles, il est important de trouver de nouvelles solutions de production.

Qu'ils soient utilisés sous forme complexe, ou plus simplifiée, les matériaux polymères interviennent dans un très grand nombre d'applications de notre vie quotidienne ou plus spécialisées allant de la bouteille de conditionnement d'un liquide, en passant par la reproduction d'objets, jusqu'à des électrolytes de batterie à ions lithium, ou le développement de la Bluecar™ du groupe Bolloré.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet « *Fluoplast* » établi entre différents partenaires académique (Institut de Chimie de Clermont-Ferrand), industriels du domaine de la plasturgie (Barbier, Leygatech, Velfor, Vplast), soutenu par la région Auvergne et les Fonds Européens de Développement Régional (FEDER). Il propose de développer de nouvelles solutions de traitements de surface pour améliorer les propriétés usuelles de films polymères commercialisés dans le domaine de l'emballage. Deux principales techniques ont été étudiées de manière indépendante ou en combinaison : la fluoration et les traitements plasma. Ces deux procédés ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières décennies mais n'ont jamais été combinées comme proposé ici.

Les traitements par fluoration de matériaux polymères constituent des solutions innovantes grâce à l'utilisation du fluor comme réactif. Le succès de ces traitements à l'échelle industrielle est notamment reconnu via l'utilisation du fluor moléculaire comme réactif dans les procédés de fluoration directe. Ces réactions gaz-solide par action d'un flux de fluor moléculaire sur le polymère permettent d'ajuster plusieurs propriétés. Industriellement, ce procédé est déjà exploité par des sociétés (*AirProducts and Chemicals Inc., Solvay Chemicals, Fluoro-Seal Inc., Fluoro Pack (Pty) Ltd*) pour améliorer notamment les propriétés barrières et d'imprimabilité de ces matériaux.

Concernant les traitements plasmas, ils sont également reconnus efficaces et utilisés industriellement depuis de nombreuses années pour améliorer certaines propriétés des polymères. Plus faciles à développer, ces traitements physiques permettent d'augmenter sensiblement les propriétés d'imprimabilité et d'adhésion.

Parallèlement à l'essor industriel de ces traitements, les recherches en laboratoires ont permis d'approfondir la compréhension des mécanismes complexes induits à la surface. Le sujet de cette thèse s'intègre parfaitement au cœur des compétences de deux thématiques de recherche « Fluoration et Matériaux Fluorés » et « Matériaux pour l'Optique - Procédés Plasmas » de l'équipe Matériaux Inorganiques (MI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).

Pour tenter d'appréhender les mécanismes associés aux traitements par fluoration, plusieurs paramètres ont été modulés, notamment la nature du matériau polymère à fluorer, l'espèce réactive fluorée utilisée (fluor moléculaire, fluor atomique provenant de la décomposition du difluorure de Xénon), et ses conditions d'utilisation (débit, dilution, durée d'exposition, temps d'exposition). Pour expliquer au mieux ces mécanismes, un panel de caractérisations a été mis en œuvre et adapté aux matériaux polymères modifiés. Les surfaces traitées ont notamment été caractérisées par des techniques spectroscopiques (Spectroscopie Infrarouge, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X), microscopiques (Microscopie Electronique à Balayage, Microscopie à Force Atomique) spécifiques avant d'envisager la caractérisation des propriétés macroscopiques, d'imprimabilité (mesures des énergies de surface), de machinabilité (indirectement par enregistrement des coefficients de frottement), barrières aux gaz (mesures spécifiques de perméabilité à l'oxygène, à la vapeur d'eau). Le volume du matériau a également été sondé par des analyses de Résonance Magnétique Nucléaire du fluor 19 pour valider les hypothèses avancées quant aux mécanismes de réactivité. La finalité de ce travail est de valider l'efficacité des traitements mis en place en fonction des propriétés macroscopiques modifiées.

En ce qui concerne les traitements plasma, les paramètres modulés (nature des précurseurs gazeux employés, leurs conditions d'utilisation) ont permis de développer des traitements spécifiques permettant d'ajuster à la fois la morphologie et la composition chimique de surface. Le gaz neutre l'argon va induire les traitements etching et le diazote combiné ou non avec le dioxygène les traitements qualifiés de réactifs. Comme après fluoration, les modifications engendrées par traitements plasma ont été caractérisées par un ensemble de techniques spectroscopiques, microscopiques avant d'évaluer les conséquences des traitements sur les propriétés macroscopiques des films traités.

L'aspect multifonctionnel sera ensuite évalué, à savoir, comment un seul et même traitement peut amener plusieurs propriétés d'usages (imprimabilité, hydrophobicité, barrières aux gaz, machinabilité). Les solutions actuelles pour atteindre des propriétés barrières aux gaz impliquent des structures multicouches, chacune spécifique à un gaz. Le principe même de ces multicouches, de natures chimiques différentes, complique voire exclut leur recyclage. La plus-value des traitements plasma et fluoration peut se situer sur ce plan, en plus de l'aspect multifonctionnel. L'autre enjeu primordial sera la durabilité du traitement dans le temps, point faible du procédé couronne, principalement utilisé industriellement pour améliorer l'imprimabilité des films polymères.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, le contexte général de l'étude sera tout d'abord présenté par la description des matériaux polymères utilisés en fonction du domaine d'activité ciblé. Dans cette optique, les propriétés visées seront décrites avant de définir les polymères généralement commercialisés pour ce

type d'applications et les principaux procédés de transformation utilisés pour développer le produit fini destiné à l'industrie de l'emballage « plastique ». Une revue sur les différentes techniques de traitements de surface permettant de modifier les surfaces polymères sera ensuite exposée. Les deux principales solutions sont rapportées et ont fait l'objet d'une étude bibliographique, à savoir les traitements chimiques et physiques. Au sein des traitements chimiques, une attention particulière sera portée sur la fluoration appliquée aux matériaux polymères en fonction du réactif fluoré et sur les traitements plasma dans les traitements physico-chimiques.

Le deuxième chapitre se focalise sur les traitements par fluoration appliqués aux matériaux polymères du projet. Dans un premier temps, leur réactivité sera évaluée par rapport aux deux procédés de fluoration investigués : la fluoration directe via le fluor moléculaire gazeux et la fluoration contrôlée à partir du difluorure de Xénon comme réactif. Ces résultats vont guider le choix du matériau à traiter par les différents procédés de traitements envisagés. Le polymère définissant la plus faible réactivité deviendra la base des résultats exposés dans ce manuscrit. D'autre part, l'optimisation des paramètres expérimentaux en fonction des propriétés ciblées par les partenaires représente également un enjeu de ce second chapitre. Ainsi, l'étude des résultats obtenus sur le polyéthylène basse densité (LDPE) sera présentée. L'objectif est d'associer la réactivité de ce matériau aux propriétés macroscopiques ciblées.

Le troisième chapitre relate des traitements plasma radiofréquence basse pression. Comme pour les procédés de fluoration, la première partie reprend les différents traitements appliqués en précisant chacune des solutions apportées en fonction des précurseurs gazeux choisis. La versatilité de ce procédé permet d'exploiter un grand nombre de modifications à la surface des échantillons traités. En effet, un ajustement de la morphologie peut être couplé à des modifications de la composition chimique de surface en fonction des propriétés attendues. Pour rester dans la continuité des résultats obtenus après fluoration, l'étude complète a été réalisée sur le polyéthylène basse densité.

Le dernier chapitre reprend les résultats obtenus sur une technique de traitement innovante qui combine les deux traitements individuels précédemment décrits. Les combinaisons seront présentées sur l'échantillon LDPE afin d'estimer l'influence sur les propriétés des surfaces traitées. Ces combinaisons ont notamment été développées pour s'affranchir des inconvénients inhérents aux deux premiers procédés, leur stabilité dans le temps, en particulier. Cette étude préliminaire a été réalisée dans la perspective de développer, à plus longs termes, une enceinte spécifique de traitements plasma à partir de précurseurs gazeux fluorés.

Enfin, une conclusion générale et les perspectives de ce travail exploratoire seront développées pour la mise en place de nouvelles solutions de traitements de surface.



## **Chapitre 1. Contexte et étude bibliographique.**



**Sommaire**

<b>1. Contexte de l'étude.</b> .....	<b>17</b>
<b>2. Les polymères et l'emballage.</b> .....	<b>18</b>
2.1. Les propriétés visées.....	19
2.1.1. Les propriétés d'imprimabilité.....	21
2.1.2. Les propriétés barrières.....	27
2.1.3. La machinabilité.....	31
2.2. Les polymères employés. ....	33
2.2.1. Les polymères de grande diffusion. ....	33
2.2.2. Les polymères techniques. ....	37
2.2.3. Les biopolymères et polymères biodégradables.....	41
2.3. Les procédés de transformation.....	43
2.3.1. Films coextrudés. ....	43
2.3.2. Procédés de biorientation avec thermofixation. ....	43
<b>3. Modification des surfaces polymères par les traitements de surface.</b> .....	<b>45</b>
3.1. Introduction. ....	45
3.2. Les traitements chimiques. ....	46
3.2.1. L'hydrolyse acide ou basique.....	46
3.2.2. Les attaques oxydantes.....	46
3.2.3. La fluoration.....	47
3.3. Les traitements physiques.....	57
3.3.1. Le procédé de flammage. ....	57
3.3.2. L'ozonolyse.....	57
3.3.3. Modification de surface par irradiations UV.....	57
3.3.4. Les traitements plasmas. ....	58
<b>Références.</b> .....	<b>76</b>

---



### 1. Contexte de l'étude.

Le projet « *Fluoplast* » a été établi afin de développer de nouvelles solutions de traitements de surface pour modifier les propriétés usuelles des feuilles et films extrudés produits industriellement. Quatre entreprises du domaine de la plasturgie en région Auvergne ont été associées à ce projet : le groupe Barbier, les sociétés Leygatech, Velfor et VPplast. Ce projet fait également intervenir le Cluster de la Jeune Chambre Economique de Plasturgie (*JCEP*). Sa mission est de mettre en place l'action d'innovation entre les partenaires industriels et académique. L'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (*ICCF*), UMR 6296, mobilise ses compétences au niveau de la recherche sur les traitements par fluoration et les traitements plasma basse pression via l'équipe Matériaux Inorganiques (*MI*).

Avec une production supérieure à 280 millions de tonnes et une croissance proche de 5% pour l'année 2013, l'industrie associée aux matériaux polymères est l'une des plus importantes quant au volume. Leur production massive a réellement débuté consécutivement à la seconde guerre mondiale afin de développer des solutions de substitutions aux matières premières initialement utilisées. Par ailleurs, le succès de ces matériaux est principalement dû à un ensemble de caractéristiques qui rend leur utilisation légitime à l'échelle industrielle. Ils présentent un faible coût, une légèreté. Leur mise en forme reste relativement aisée et ils possèdent une stabilité chimique acceptable. Cependant, ces matières présentent également des contraintes non négligeables qui nécessitent une stratégie de recherche et développement permanente afin d'améliorer leur propriétés d'imprimabilité, barrières aux gaz et leur résistance chimique à différents environnements extérieurs.

Les entreprises du projet « *Fluoplast* » ayant chacune leurs spécificités, des objectifs communs ont été initialement définis afin d'améliorer certaines propriétés usuelles des matériaux délivrés. Les propriétés d'imprimabilité seront tout d'abord ciblées pour améliorer l'information au consommateur. Les propriétés barrières aux gaz et à la vapeur d'eau de films monocouches seront ensuite étudiées pour éviter la réalisation de films multicouches dans le cadre du procédé de co-extrusion. Enfin, la résistance mécanique sera indirectement évaluée pour accéder au comportement des films pendant leurs procédés de fabrication.

Les recherches vont être guidées par les deux méthodes de traitements de surface développées au laboratoire : la fluoration et les traitements plasma. Elles seront étudiées de manière indépendante puis combinées. Compte tenu des matières transformées par les partenaires, l'étude est focalisée sur les matrices polyoléfiniques et polyesters. Le travail en commun des chercheurs des thématiques « Fluoration et matériaux fluorés » et « Matériaux pour l'optique-procédé plasma » au sein de l'équipe « Matériaux Inorganiques » de l'ICCF apporte et exploite la versatilité des procédés développés.

## 2. Les polymères et l’emballage.

Historiquement, la toute première matière « plastique » artificielle a été découverte en 1856 après la mise en évidence du « celluloïd » [1]. Il s’agit d’un matériau assemblé essentiellement à partir de nitrate de cellulose et de camphre dont l’objectif était de substituer l’ivoire. Cette découverte lança le début de la recherche sur la synthèse de nouvelles matières permettant de développer des solutions alternatives aux matières premières préalablement utilisées. Les « plastiques » sont ainsi devenus un symbole de modernité. Leur nature chimique variable permet de proposer un grand nombre de solutions en fonction des propriétés visées.

La répartition de leur utilisation pour l’année 2013 est reprise dans la **Figure 1**. Les polyoléfines telles que les polyéthylènes (HDPE, LDPE) et polypropylène sont les matières les plus utilisées. Par ailleurs, la diversité de leurs usages a permis de les identifier comme symbole d’une nouvelle culture dans le domaine des matériaux. Ils sont omniprésents dans notre quotidien, représentés dans de nombreux secteurs d’activités et pour de nombreuses applications. La **Figure 2** décrit la répartition du marché des polymères. Avec 39 % de l’activité, le domaine de l’emballage représente le secteur d’activité principal.

Les polymères ont aussi permis de substituer la plupart des matières traditionnelles : le bois (notamment dans les domaines de la décoration et de la construction), le verre, les métaux, le coton, la soie. La production mondiale a ainsi augmenté de plus de 400 % lors des trente dernières années.

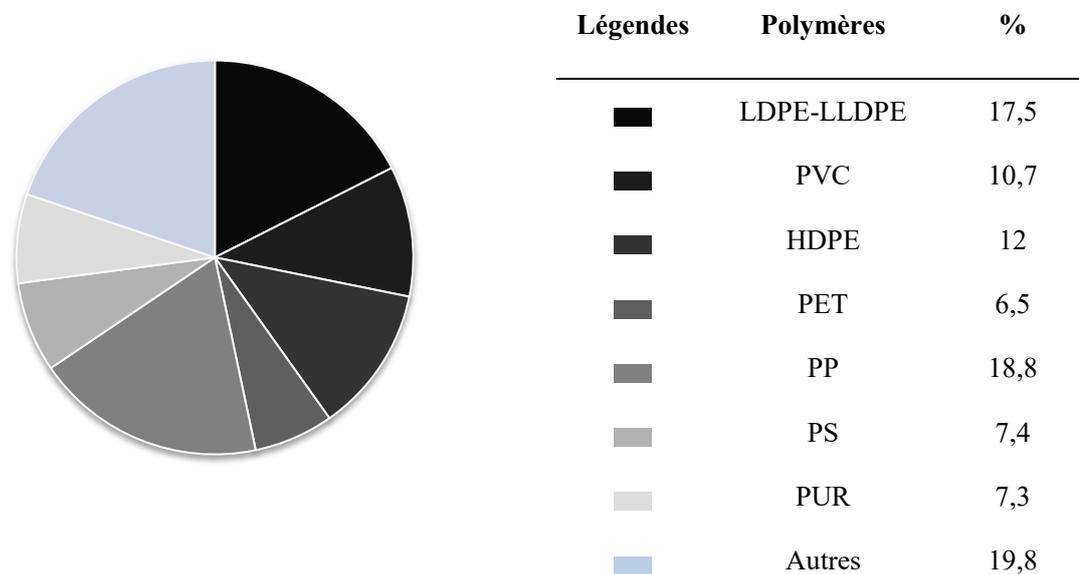


Figure 1. Répartition du marché européen des polymères pour l’année 2013. [Source extraite d’un document rédigé par *PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)\**]

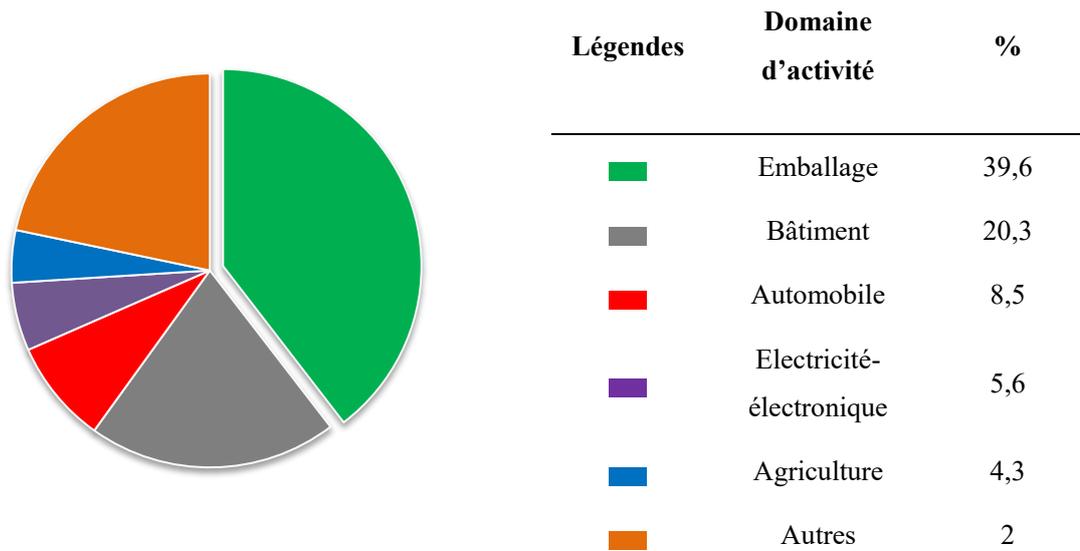


Figure 2. Répartition de l'activité du marché européen des polymères. [\*/]

### 2.1. Les propriétés visées.

Les caractéristiques intrinsèques de ces matériaux expliquent pourquoi ils sont devenus des candidats privilégiés pour les applications visées par l'industrie de l'emballage. En effet, ils possèdent de nombreux atouts, à savoir : légèreté, faible coût de production, malléabilité, facilité de mise en forme, d'entretien, résistance aux chocs, qui s'avèrent indispensables dans le choix de ces matières comme solutions d'emballages. Intrinsèquement aux avantages qu'ils présentent, les différents polymères utilisés dans ce domaine doivent également remplir trois fonctions principales résumées dans la **Figure 3**.

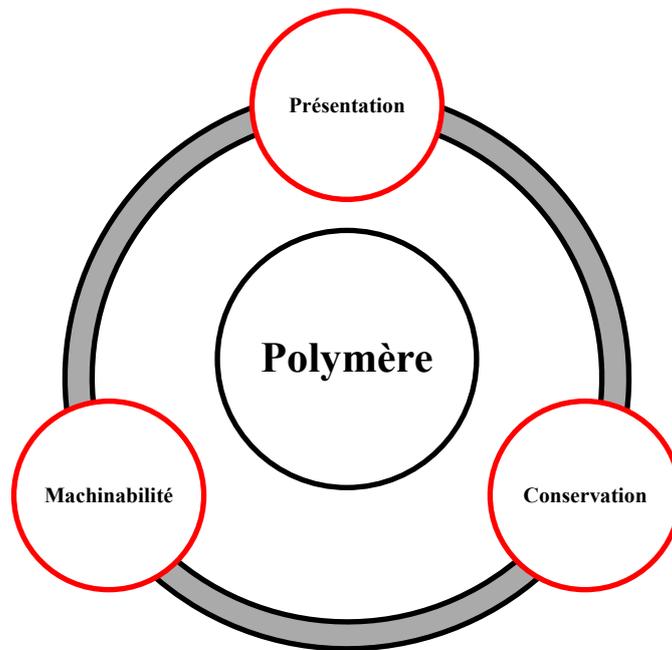


Figure 3. Les fonctions requises pour un polymère utilisé dans le domaine de l'emballage.

La **présentation** de l'échantillon sera le premier paramètre à ajuster afin d'assurer le marquage de l'emballage pour assurer la promotion du produit conditionné, séduire le consommateur, l'identification et le mode d'emploi. Cette fonction sera notamment ajustée à partir des propriétés d'imprimabilité du matériau. La seconde fonction est la **conservation** et/ou le bon état du produit contenu. Cette protection résulte des propriétés physiques et chimiques du contenant, en particulier des propriétés d'imperméabilité, de son comportement thermique, sa tenue au choc ou à la déchirure et la compatibilité contenant/contenu. La conservation s'échelonne généralement de quelques jours à plusieurs mois en fonction de l'emballage développé. C'est pourquoi les propriétés barrières aux gaz ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ) devront être optimisées. Enfin, la dernière fonction à satisfaire est la **machinabilité**. Elle représente l'aptitude d'un matériau à être utilisé sur une technique disponible permettant des cadences de mise en œuvre ou de remplissage et d'obturations satisfaisantes. Ceci nécessite, entre autres, une bonne résistance mécanique, des bonnes propriétés de soudabilité ou de collage.

La modification de ces trois fonctions par l'intermédiaire des techniques de traitements de surface sera l'un des enjeux du projet. Ces notions et la démarche adoptée pour accéder à ces propriétés seront présentées dans la suite de ce paragraphe concernant les polymères et l'emballage.

### 2.1.1. Les propriétés d'imprimabilité.

#### 2.1.1.1. La notion d'angle de contact.

Dans le domaine des matériaux polymères, les propriétés d'imprimabilité peuvent être indirectement estimées par des mesures d'angle de contact. Cette grandeur définit l'angle formé ( $\theta$ ) entre la surface du solide analysé et la goutte de liquide déposée. Il varie entre 0 et 180°. En fonction de sa valeur au contact de l'eau, on peut classer les surfaces en deux grandes catégories : une surface est dite **hydrophile** lorsque  $10 < \theta < 90^\circ$ , et **hydrophobe** lorsque  $90 < \theta < 150^\circ$ .

Les termes « superhydrophile » et « superhydrophobe » seront utilisées lorsque l'angle de contact est respectivement inférieur à 10° et supérieur à 140° [2]. *Tarrade et al.* [3] ont par exemple étudié la modification de surfaces de polyéthylène téréphtalate (PET) par traitements plasmas. L'objectif était de les rendre superhydrophobes pour des applications dans le domaine biomédical (anti-bioadhésives). Ces surfaces ont été élaborées en trois étapes. Tout d'abord, des « nano-motifs » de tailles contrôlées sont induits par un plasma d'oxygène. La deuxième étape a permis de rendre les surfaces hydrophobes à partir d'un plasma de tétrafluorure de carbone (CF<sub>4</sub>). L'angle de contact à l'eau atteint  $145 \pm 4^\circ$ . Finalement, avant d'appliquer le plasma fluoré, une couche de polypyrrole est déposée afin de protéger les surfaces contre la dégradation provoquée par les espèces fluorées générées, en préservant la structuration et le bénéfice du traitement plasma. Les surfaces deviennent alors superhydrophobes avec un angle de contact à l'eau de  $157 \pm 2^\circ$ .

Des surfaces de PET superhydrophiles ont pu également être comparées à des surfaces nanostructurées superhydrophobes obtenues par des traitements plasma oxydants [4]. Ces surfaces ont été structurées avec des « nano fibrilles » isolées ou organisées en faisceaux via l'augmentation des ratios de gravure. Pour atteindre ce résultat, le passage des fibrilles en faisceaux est lissé par la réduction significative de la fraction globale de la zone supérieure et à l'élaboration d'un second niveau d'organisation à une échelle plus importante. Cette complexité se reflète directement sur les propriétés de surfaces. Les structures superhydrophiles et superhydrophobes ont alors été obtenues et se différencient selon la chimie de surface. Ces propriétés sont conservées après une période de stockage prolongée.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, les interactions entre ce liquide, le solide et la phase vapeur conduisent à un état d'équilibre au niveau du point triple solide-liquide-vapeur (**Figure 4**).

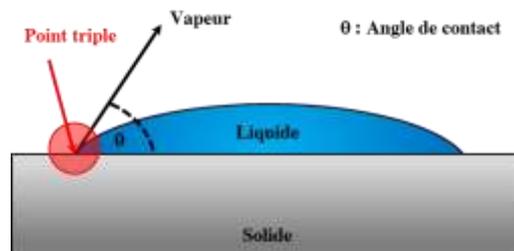


Figure 4. Equilibre obtenu au niveau du point triple entre les phases vapeur, liquide et solide.

Ainsi, la somme des forces présentes en ce point est nulle (équation (1)). La **Figure 5** présente ensuite la projection établie au niveau de l'état d'équilibre étudié.

$$\vec{\gamma}_{SV} + \vec{\gamma}_{LV} + \vec{\gamma}_{SL} = \vec{0} \quad (1)$$

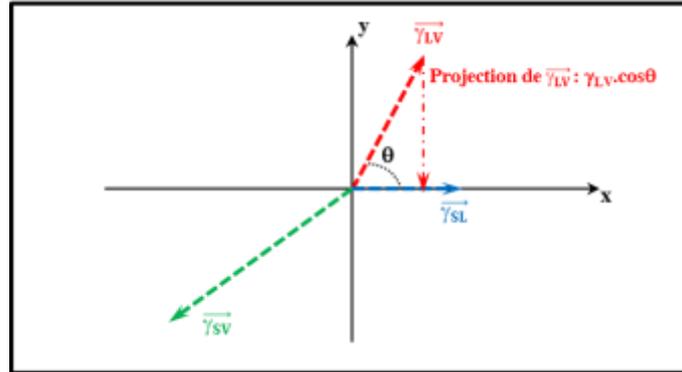


Figure 5. Projection établie au niveau du point triple de la surface étudiée.

L'équation (2) reprend le bilan des forces après projection de  $\vec{\gamma}_{LV}$ . Elle permet d'accéder à la relation de Young (3).

$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \Pi_E = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

La forme de la goutte déposée est donc fonction de plusieurs paramètres :

- $\gamma_{SV}$ , l'énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide,
- $\gamma_S$ , l'énergie de surface du solide testé,
- $\Pi_E$ , la pression d'étalement résultant de l'absorption de la vapeur du liquide à la surface du solide,
- $\gamma_{SL}$ , la tension de surface entre le solide et le liquide,
- $\gamma_{LV}$ , l'énergie de surface du liquide,
- $\theta$ , l'angle de contact à l'équilibre.

Il est important de noter que l'équation de Young (3) suppose une surface parfaitement plane.

2.1.1.2. La notion d'énergie de surface.

Dans la continuité de la notion d'angles de contact, une surface peut être caractérisée par sa valeur d'énergie de surface (ou tension de surface). Une molécule située à l'intérieur d'une entité liquide est en interaction permanente avec l'ensemble des molécules présentes dans son environnement proche permettant la compensation de ces interactions. Au contraire, une molécule située à l'interface liquide-vapeur aura moins de proximité avec les molécules voisines. Cette organisation n'est pas favorable d'un point de vue énergétique et les molécules auront tendance à se regrouper afin de minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-vapeur. L'énergie de surface ( $\gamma$ ) est alors définie comme l'énergie libre ( $E$ ) nécessaire pour augmenter la surface ( $S$ ) d'une unité d'aire (équation (4)).

$$\gamma = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T, n_i} \quad (4)$$

Cette grandeur peut également s'exprimer en tant que force par unité de longueur. La Figure 6 permet d'illustrer ce phénomène : un film liquide est maintenu à l'intérieur d'un périmètre dont l'un des côtés peut se déplacer librement.

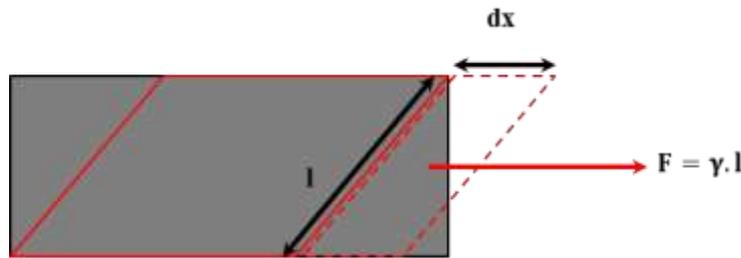


Figure 6. La notion d'énergie de surface.

Une force ( $\vec{F}$ ), proportionnelle à la longueur du mouvement appliqué ( $l$ ), est ainsi générée pour déplacer la limite entre les surfaces d'une distance ( $dx$ ). Le coefficient de proportionnalité ( $\gamma$ ) définit alors l'énergie de surface, exprimée en  $mN \cdot m^{-1}$ .

2.1.1.3. La mouillabilité.

Les mesures conjointes d'angles de contact et le calcul des tensions de surface vont permettre d'évaluer la mouillabilité des surfaces traitées. Cette grandeur représente l'aptitude d'une surface à être mouillée par une matière donnée. De manière plus générale, la mouillabilité décrit les phénomènes physiques lorsque trois phases, dont au moins une est liquide, sont mises en contact. Deux comportements peuvent être identifiés (Tableau 1) : la mouillabilité **partielle** ou faible, lorsqu'il existe un contact à l'interface des trois phases et la mouillabilité **totale**, si la goutte s'étale complètement.

D'autre part, l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide ( $W_{SL}$ ) caractérise le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide. Il est relié aux tensions de surface par la relation de Dupré reprise dans l'équation (5).

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{VL} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

En associant l'équation de Young (3) à celle-ci (5), on peut également déterminer la grandeur  $W_{SL}$  grâce à l'équation de Young-Dupré (6).

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(\cos \theta + 1) \quad (6)$$

La cohésion du liquide ( $W_{LL}$ ) définit le second paramètre nécessaire au calcul du coefficient d'étalement ( $S_e$ ). Cette grandeur caractérise l'aptitude du liquide à mouiller le solide. Les relations respectives sont reprises dans les équations (7) et (8).

$$W_{LL} = 2 \cdot \gamma_L \quad (7)$$

$$S_e = W_{SL} - W_{LL} \quad (8)$$

Ainsi, une surface est dite « mouillée » lorsque  $W_{SL}$  est supérieure ou égale à  $W_{LL}$ . Cette inégalité se vérifie lorsque la pression d'étalement à la surface du matériau est nulle. A partir du modèle de Young (équation (3)) et en combinant les équations (7) et (8), le coefficient d'étalement s'exprime par la relation reprise dans les équations (9) et (10).

$$S_e = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

$$S_e = \Pi_E - \gamma_{LV}(1 - \cos \theta) \quad (10)$$

Par conséquent, un liquide sera d'autant plus apte à mouiller une surface que la grandeur  $S_e$  sera positive ; en d'autres termes, lorsque l'énergie de surface  $\gamma_S$  et la pression d'étalement  $\Pi_E$  sont élevées, l'énergie de surface du liquide  $\gamma_{LV}$  et l'angle de contact  $\theta$  sont faibles.

**Tableau 1. Le phénomène de mouillabilité d'une surface.**

<b>Faible mouillabilité</b>	$\theta \geq 90^\circ$ 
<b>Mouillabilité partielle</b>	$0 < \theta < 90^\circ$ 
<b>Mouillabilité totale</b>	$\theta = 0^\circ$ 

Finalement, la mouillabilité d'une surface peut être évaluée par différentes techniques. La première consiste à réaliser des tests mesurant le coefficient d'étalement pour vérifier l'inégalité  $W_{SL} > W_{LL}$ . La seconde technique permet de déterminer expérimentalement l'angle de contact. Enfin, il est aussi possible d'évaluer l'énergie de surface  $\gamma_s$  à partir des mesures d'angles de contact. C'est cette dernière technique que nous utiliserons par estimer les énergies de surface de nos matériaux.

**2.1.1.4. L'approche d'Owens-Wendt pour le calcul de l'énergie surface des polymères.**

La loi de Young-Dupré ne s'applique que pour des solides parfaits et justifie notre choix dans l'utilisation de la méthode d'Owens-Wendt pour la caractérisation de l'énergie de surface des matériaux polymères [5]. Cette méthode permet d'accéder aux grandeurs caractéristiques des surfaces traitées : la composante polaire ( $\gamma_{Pol}$ ), la composante dispersive ( $\gamma_{Disp}$ ), et l'énergie de surface totale ( $\gamma_{Tot}$ ). L'énergie de surface totale est reliée à l'angle de contact mais aussi à la composition chimique de la surface. Elle représente la somme des deux premières composantes (équation (11)).

$$\gamma_{Tot} = \gamma_{Pol} + \gamma_{Disp} \quad (11)$$

Ces données sont donc estimées à partir de l'équation (12).

$$\frac{(1 + \cos\theta)\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_{Pol}} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_{Disp}} \quad (12)$$

Les grandeurs  $\gamma_l$ ,  $\gamma_l^d$  et  $\gamma_l^p$  sont tabulées en fonction des liquides références de mesure utilisés. Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire de réaliser l'analyse avec au moins deux liquides. Les mesures enregistrées vont permettre de réaliser une moyenne géométrique. Les valeurs des tensions de surface des liquides références utilisés sont reprises dans le **Tableau 2**. Généralement, la méthode est appliquée à l'aide de deux liquides l'un polaire, l'eau et l'autre peu polaire, le formamide ou le diiodométhane.

**Tableau 2. Tensions de surface des liquides références utilisés pour la méthode d'Owens-Wendt.**

Liquides	Tension de surface (mN/m)		
	$\gamma_l$	$\gamma_l^d$	$\gamma_l^p$
<b>Décane</b>	23.4	23.4	0.0
<b>Hexadécane</b>	27.1	27.1	0.0
<b>Ethylèneglycol</b>	48.5	29.5	19.0
<b>Diiodométhane</b>	50.8	48.5	2.3
<b>Formamide</b>	58.2	39.5	18.7
<b>Glycérine</b>	63.4	37.0	26.4
<b>Eau</b>	72.8	21.8	51.0

Les inconnues dans l'équation (12) sont les composantes polaire ( $\gamma_{Pol}$ ) et dispersive ( $\gamma_{Disp}$ ) de la surface du matériau. Elles sont obtenues après mesures d'angles de contact réalisées à l'aide d'au moins deux liquides. On procède alors par régression linéaire de la forme :  $y = ax + b$ . Par transformation de l'équation (12), les points en abscisse (x) et en ordonnée (y) se calculent pour chaque liquide respectif. Ils sont repris respectivement dans les équations (13) et (14).

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}} \quad (13)$$

$$y = \frac{\gamma_1 \cdot (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_1^d}} \quad (14)$$

La régression linéaire conduit directement aux composantes caractéristiques de la surface étudiée. Les valeurs obtenues sont indiquées dans les équations (15) et (16).

$$\gamma_{Pol} = a^2 \quad (15)$$

$$\gamma_{Disp} = b^2 \quad (16)$$

Cette méthode permet de caractériser l'état de surface d'un polymère via la mesure des composantes dispersives et polaires. La composante dispersive caractérise un « état » de surface lié à la morphologie au contraire de la composante polaire qui est plus spécifique à la composition chimique de surface.

L'efficacité d'un traitement sur les propriétés d'imprimabilité est notamment jugée par la valeur de l'énergie de surface mesurée ainsi que sa tenue dans le temps. En effet, le principal inconvénient d'un traitement de surface reste sa durabilité limitée dans le temps en fonction des traitements appliqués. Dans le domaine de l'emballage, des bonnes propriétés d'imprimabilité, exprimées en dynes (ou  $mN.m^{-1}$ ), sont généralement caractérisées par une augmentation par traitement de l'énergie de surface du matériau vierge d'un facteur proche de 1,5 [6].

## 2.1.2. Les propriétés barrières.

### 2.1.2.1. Introduction.

De bonnes propriétés barrières aux gaz, essentiellement à l'eau et l'oxygène, sont indispensables dans le choix d'un matériau destiné à l'industrie de l'emballage. L'objectif sera d'assurer la protection du contenant. Si les technologies utilisées restent multiples, elles permettent de répondre à un cahier des charges aussi diversifié que les applications sont nombreuses pour réussir à minimiser le « *coût barrière* ». Dans le domaine de l'emballage barrière à base de polymère, la solution multicouche reste la plus commune. Néanmoins, les nombreuses exigences du domaine, en particulier en terme de recyclage, ont nécessité de développer de nouvelles techniques commerciales efficaces, notamment via les traitements de surface pour créer des couches barrières.

### 2.1.2.2. La théorie.

A une température donnée, le transport d'une molécule de gaz à travers une membrane homogène (non poreuse) peut se décrire en un processus à 3 étapes (Figure 7) :

1. Condensation du pénétrant sur la face **amont**, correspondante à la plus haute pression partielle du gaz considéré ( $p_1$ ) ;
2. Le gaz va ensuite diffuser à travers la membrane en fonction d'un gradient de concentration ;
3. Evaporation du gaz au niveau de la face **avale**.

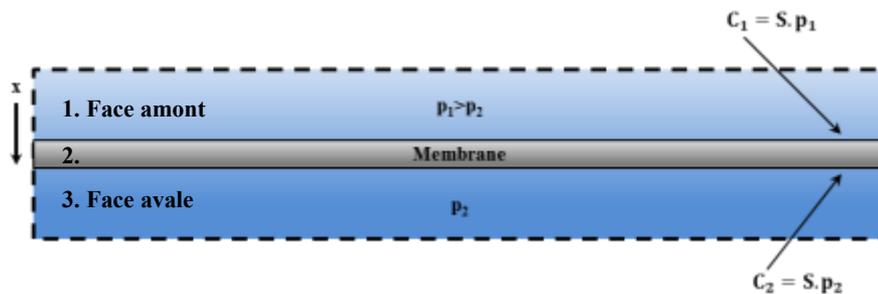


Figure 7. La théorie du phénomène de diffusion d'un gaz à travers une membrane.

La perméabilité ( $P$ ) au gaz considéré est définie par le produit d'un paramètre cinétique, le coefficient de diffusion ( $D$ ) (en  $m^2 \cdot s^{-1}$ ), et d'un paramètre thermodynamique, la solubilité ( $S$ ) (en  $m^3_{\text{perméant}} \cdot m^{-3}_{\text{membrane}} \cdot P^{-1}_{\text{amont}}$ ) (équation (17)). Elle est directement liée aux propriétés barrières des matières testées.

$$P = D \cdot S \quad (17)$$

La diffusion ( $D$ ) caractérise le processus de transfert de petites molécules dans le système grâce aux mouvements moléculaires aléatoires établis. Elle représente donc le terme cinétique exprimant la mobilité du perméant.

D'après la loi de Henry, pour une pression partielle  $p_1$  d'une espèce au sein d'un gaz, une concentration  $C_1$  s'établit au niveau de la surface amont en fonction du coefficient de solubilité ( $S$ ) de l'espèce considérée dans le matériau [7, 8]. De la même façon, la pression  $p_2$  s'établit à la surface avale de l'échantillon. Les équations (18) et (19) reprennent ces équilibres.

$$C_1 = S \cdot p_1 \quad (18)$$

$$C_2 = S \cdot p_2 \quad (19)$$

L'ensemble de ces phénomènes est décrit à travers les lois classiques de la diffusion établies par Fick et dérivées de celles de Fourier décrivant la conduction de chaleur [9]. La première loi de Fick reprend la relation de proportionnalité entre la quantité de matière traversant le matériau par unité d'aire ( $J$ ) et le gradient de concentration ( $\partial C$ ) du diffusant normal à la section traversée ( $\partial x$ ) (équation (20)).

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (20)$$

### 2.1.2.3. Grandeurs mesurées sur les matériaux polymères.

La **Figure 8** décrit l'évolution du flux de perméation  $J$  en fonction du temps. Elle permet de définir les grandeurs caractéristiques du flux transitoire et du flux permanent. Le flux de perméation  $J$ , induit au travers de la membrane, augmente via le régime transitoire pour atteindre un flux stabilisé ( $J_\infty$ ) constant caractérisant le régime permanent.

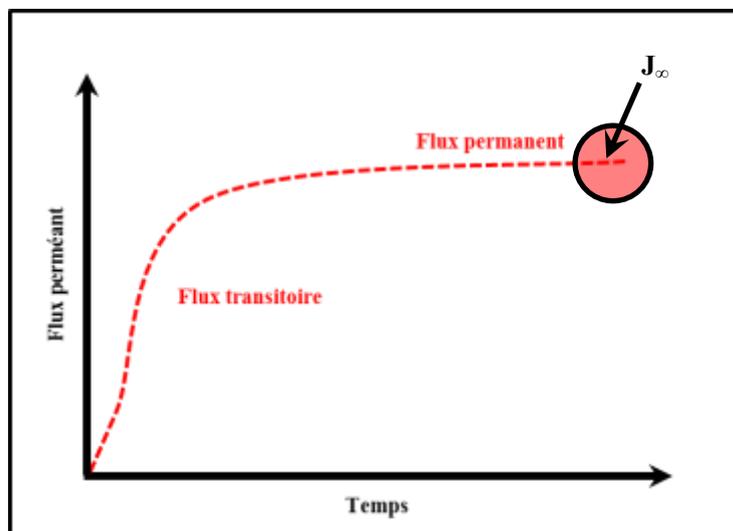


Figure 8. Evolution du flux de perméation en fonction du temps.

Ce flux ( $J_\infty$ ) est défini par la relation reprise dans l'équation (21) ;  $e$  et  $S$  représentent respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon testé.

$$J_{\infty} = C^{ste} = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{e} = D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{e} = p \cdot \frac{\Delta p}{e} \quad (21)$$

Cette grandeur est donc reliée à la différence de pression partielle en perméant de part et d'autre du matériau et non à la pression totale. Le régime permanent est d'autant plus long à atteindre que le film est barrière. La quantité résultante cumulée de perméant ( $Q_t$ ) en fonction du temps est calculée. Son évolution temporelle est reprise dans la **Figure 9**.

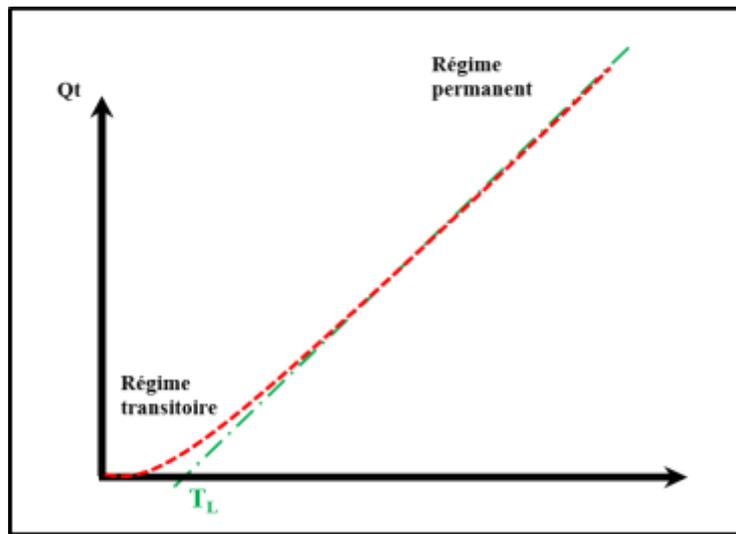


Figure 9. Evolution de la grandeur  $Q_t$  en fonction du temps.

Le régime transitoire permet ensuite de remonter au coefficient de diffusion ( $D$ ) par la méthode dite du time-lag. Elle consiste à intégrer le signal du flux pour calculer la quantité cumulée de perméant ( $Q_t$ ) ayant traversé l'échantillon. La relation reprise dans l'équation (22) définit la grandeur ( $Q_t$ ) obtenue aux temps longs de mesure pour une concentration  $C_2$  considérée comme nulle par rapport à la concentration en amont  $C_1$ .

$$Q_t = \frac{DC_1}{e} \cdot \left( t - \frac{e^2}{6D} \right) \quad (22)$$

L'extrapolation à la valeur  $Q_t$  nulle permet d'obtenir le temps caractéristique  $T_L$ , lié au coefficient de diffusion ( $D$ ) par la relation donnée par l'équation (23).

$$D = \frac{e^2}{6T_L} \quad (23)$$

Les flux de perméation **OTR** ( $O_2$  Transmission Rate) et **WVTR** (Water Vapor Transmission Rate) respectivement pour l'oxygène et l'eau, représentent l'élément directement lié au dispositif d'emballage. Il est généralement normalisé par rapport à la surface et définit le flux obtenu en régime permanent. D'autres quantités (perméabilité, perméance) normalisent ce flux par rapport à l'épaisseur de l'emballage et la pression partielle obtenue en amont (**Tableau 3**).

## Chapitre 1. Contexte et étude bibliographique.

Les propriétés barrières à l'eau généralement requises dans le domaine de l'emballage alimentaire sont définies par un flux compris entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$   $\text{g/m}^2/\text{j}$  (WVTR) (Figure 10).

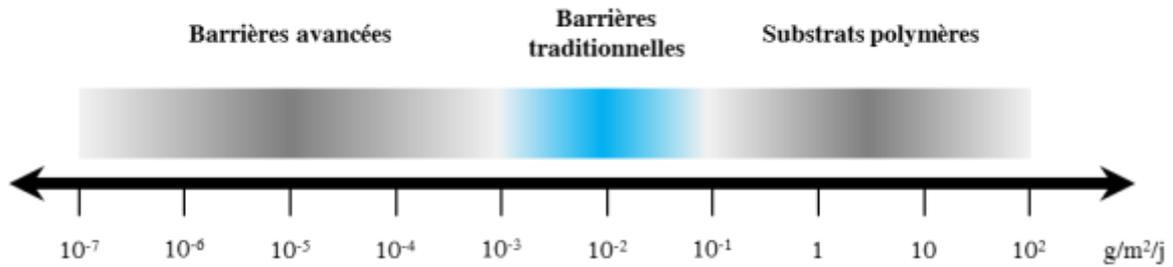


Figure 10. Valeurs des propriétés barrières requises en fonction de l'application ciblée.

Tableau 3. Grandeurs et unités généralement utilisées pour les mesures de perméabilité. \* Les grammes sont caractéristiques des mesures des propriétés barrières à l'eau.

Grandeurs	Dimensions	Unités usuelles
Flux (J)	$\frac{ \text{Quantité}_{\text{perméant}} }{ \text{Temps} }$	$\frac{\text{g}^* (\text{ou cm}^3)}{\text{jour}}$
Flux (J) par unité d'aire	$\frac{ \text{Quantité}_{\text{perméant}} }{ \text{Surface}_{\text{membrane}}  \times  \text{Temps} }$	$\frac{\text{g} (\text{ou cm}^3)}{\text{m}^2 \times \text{jour}}$
Perméance ( $P_e$ )	$\frac{ \text{Quantité}_{\text{perméant}} }{ \text{Surface}_{\text{membrane}}  \times  \text{Temps}  \times  \text{Pression}_{\text{amont}} }$	$\frac{\text{g} (\text{ou cm}^3)}{\text{m}^2 \times \text{jour} \times \text{atm}}$
Perméabilité (P)	$\frac{ \text{Quantité}_{\text{perméant}}  \times  \text{Epaisseur}_{\text{membrane}} }{ \text{Surface}_{\text{membrane}}  \times  \text{Temps}  \times  \text{Pression}_{\text{amont}} }$	$\frac{\text{g} (\text{ou cm}^3) \times \text{cm}}{\text{m}^2 \times \text{jour} \times \text{atm}}$

### 2.1.3. La machinabilité.

D'une manière générale, la machinabilité d'une matière représente son aptitude à être utilisée sur une technologie existante, sur les procédés de transformation des emballages notamment. Une bonne machinabilité d'un matériau repose sur différents facteurs : sa planéité et sa stabilité dimensionnelle en premier lieu. La bonne résistance aux frottements est également un facteur primordial. Pour accéder à cette grandeur, les mesures seront réalisées à partir d'un tribomètre alternatif à géométrie de contact sphère/plan et à grands déplacements. Ce dispositif mesure le frottement et indirectement l'usure du matériau analysé. Le frottement peut être assimilé à une dissipation d'énergie induite par la force tangentielle nécessaire pour assurer le glissement entre deux corps.

#### 2.1.3.1. La notion de coefficient de frottement.

La propriété de machinabilité sera donc estimée par la mesure des coefficients de frottement enregistrés à la surface des polymères traités. Considérons un matériau de poids  $W$  ( $W=mg$ ) reposant sur une surface horizontale, la force appliquée ( $\vec{F}_N$ ) est normale à cette surface (**Figure 11**).

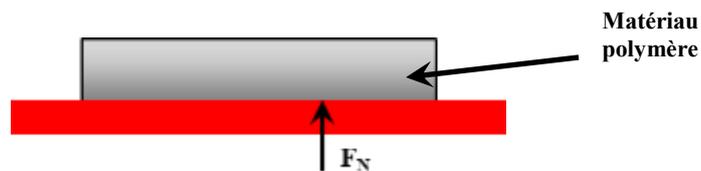


Figure 11. La notion de coefficient de frottement : la force normale.

De plus, lorsqu'une force horizontale ( $\vec{P}$ ) est appliquée sur le matériau (**Figure 12**), un déplacement est généré. Il permet de définir la force de frottement tangentielle ( $\vec{F}_T$ ) due aux irrégularités et aux fonctions de la surface.

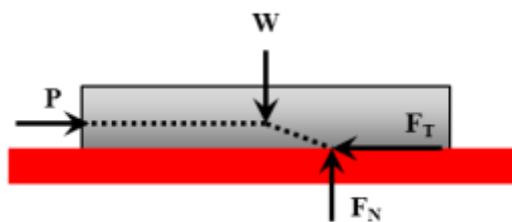


Figure 12. La notion de coefficient de frottement : les forces appliquées.

Le sens de cette force est toujours opposé au mouvement du corps analysé. La force tangentielle ( $\vec{F}_T$ ) qui s'oppose au déplacement du mobile d'analyse (pion ou bille) est alors mesurée. L'enregistrement des signaux permet d'accéder au coefficient dynamique ( $\mu$ ). Il définit le rapport entre cette force tangentielle et la force normale imposée à l'objet se déplaçant sur la surface d'un matériau. Le calcul du coefficient de frottement est repris dans l'équation (24).

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (24)$$

### 2.1.3.2. La mesure sur les polymères.

Ces mesures font intervenir le domaine de la tribologie à l'interface entre la science et la technologie qui concerne « *l'interaction de surfaces en mouvement relatif* ». Contrairement à la notion de machinabilité, l'usure et le frottement ne sont pas des propriétés des matériaux mais celles d'un système tribologique. L'usure correspond donc à la perte progressive de matériau due à l'interaction de surfaces en mouvement relatif. Par conséquent, les coefficients de frottement obtenus devront être les plus bas possibles afin de valider l'efficacité des traitements appliqués sur les propriétés de machinabilité. Typiquement, le coefficient de frottement est d'autant plus élevé que le module d'Young du polymère est grand : à force normale élevée, le frottement des polymères de haut module est donc supérieur à celui des polymères à bas module, c'est notamment le cas pour un matériau fluoré type poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) qui présente un coefficient de frottement faible, proche de 0,2 [10-12].

Ces trois fonctions (imprimabilité, barrières et machinabilité) seront étroitement liées à la nature chimique et au comportement physico chimique des polymères utilisés dans le domaine de l'emballage. Ils seront décrits dans la partie suivante de ce chapitre et permettront de valider l'importance du choix du matériau par rapport aux propriétés ciblées avant d'envisager les traitements de surface appliqués.

### 2.2. Les polymères employés.

Par définition, les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (*macromolécules*) de masse moléculaire élevée, constituées elles-mêmes d'unités élémentaires (*dérivés de monomères*). Elles sont associées entre elles par des liaisons covalentes. Généralement, ces chaînes sont constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments qui vont directement influencer la nature chimique et expliquer le grand nombre de structures possibles. Trois grandes familles sont alors décrites : les thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.

Dans le domaine ciblé de l'emballage, les matériaux thermoplastiques seront principalement utilisés. En effet, contrairement aux matériaux thermodurcissables qui forme un réseau par greffage covalent des chaînes entre-elles, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres sous l'effet de la chaleur. L'état mécanique change en passant par une phase dite « plastique » permettant sa mise en forme. Lors de l'étape de refroidissement, sa forme se fige. La caractéristique principale de cette famille est de pouvoir répéter cette étape jusqu'au procédé de recyclage du matériau.

Les différents polymères employés pour des applications d'emballages peuvent être classés en trois catégories, les polymères de **grande diffusion**, les polymères **techniques** et les **biopolymères**.

#### 2.2.1. Les polymères de grande diffusion.

Actuellement, l'activité liée à l'emballage est guidée par la production massive de matériaux à base de polyéthylène (PE), polypropylène (PP) et polystyrène (PS). Ces matières seront présentées en fonction de leur nature chimique, de leurs propriétés physiques et des applications visées.

##### 2.2.1.1. Le polyéthylène (PE).

Le polyéthylène caractérise la matière plastique clé du domaine, produite à plus de 85 Mt/an. Ce polymère est défini par son unité monomère :  $-(CH_2-CH_2)-_n$ . Il décrit les polyoléfines issues de la polymérisation de la molécule d'éthylène. Il fut isolé pour la première fois par Hans von Pechmann à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, après avoir chauffé du diazométhane ( $CH_2N_2$ ) [13]. Les polyéthylènes peuvent être linéaires ou ramifiés et classés par rapport à :

- leur **densité**, en fonction de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires.
- leur **masse molaire**,
- leur **taux de réticulation**, par rapport à la présence de liaisons covalentes entre les chaînes créées par des réactions chimiques après l'étape de polymérisation.
- leur **masse volumique**. Trois grandes familles sont répertoriées, et définissent les noms usuels employés pour définir ces matériaux (**Tableau 4**).

Tableau 4. Les différentes familles de polyéthylènes classées en fonction de leur densité.

Les différentes familles de polyéthylènes	Abréviations	Densité ( $\rho$ )
Polyéthylène Basse Densité 'Low Density Polyethylene'	PE-BD 'LDPE'	$0,92 < \rho < 0,94$
Polyéthylène Haute Densité 'High Density Polyethylene'	PE-HD 'HDPE'	$0,94 < \rho < 0,97$
Polyéthylène Linéaire à Basse Densité 'Linear Low Density Polyethylene'	PE-BDL 'LLDPE'	$0,93 < \rho < 0,94$

Les matériaux polyéthylènes sont principalement utilisés pour le développement d'emballages souples. Les emballages à base de polyéthylène haute densité présentent un bruit craquant lors de la déformation mécanique et reviennent plus ou moins spontanément à une forme d'origine. Au contraire, les emballages souples à base de polyéthylène basse densité possèdent un aspect plus opaque, ils se froissent sans bruit, et leurs propriétés mécaniques sont moins bonnes.

Ainsi, les nombreuses applications visées par cette matière dans le domaine de l'emballage vont principalement dépendre des **procédés de polymérisation** (des catalyseurs) utilisés, de la **densité** et du **grade** du polymère synthétisé.

#### 2.2.1.1.1. Influence des procédés de polymérisation.

Les procédés de polymérisation associés aux synthèses de polyéthylènes permettent de déterminer trois structures (**Tableau 5**).

- le **polyéthylène radicalaire**. Il résulte du procédé de polymérisation radicalaire qui s'établit majoritairement à haute pression. Il est néanmoins admis comme le procédé préférentiel pour développer les matériaux dans le domaine de l'emballage puisque de bonnes caractéristiques physiques et mécaniques sont obtenues assurant une excellente machinabilité. Toutefois, certaines de ses propriétés se révèlent encore insuffisantes et nécessitent de s'orienter vers d'autres voies de synthèses afin de diminuer les épaisseurs, augmenter la soudabilité, et la transparence.
- le **polyéthylène linéaire**. Les chaînes moléculaires sont cette fois organisées à partir de branchements ajustés sur mesure en fonction des propriétés ciblées. Cette matière améliore les propriétés mécaniques, d'allongement et de résistance à la déchirure. Cependant, appliqué au domaine de l'emballage, le rendement de production de ces matériaux reste faible.

- le **polyéthylène métallocène**. Il est obtenu par polymérisation à partir de catalyseurs dérivés de métaux qui remplacent les catalyseurs Ziegler/Natta initialement utilisés [13-15]. Ce procédé entraîne la formation de branchements au sein de la structure du polymère. La répartition des chaînes sera contrôlée au contraire du PE linéaire.

**Tableau 5. Structure macromoléculaire en fonction du procédé de polymérisation des polyoléfines.**

Nature du procédé de polymérisation	PE radicalaire	PE linéaire	PE métallocène
Structure macromoléculaire			

#### 2.2.1.1.2. Influence de la densité et du grade.

La densité et le grade d'un polymère vont également jouer un rôle primordial sur les propriétés des matériaux ciblés. L'évolution de ces paramètres sera indépendante du type de polymérisation développée. En diminuant la **densité**, les propriétés de souplesse seront améliorées et le point de fusion sera abaissé. Au contraire, l'augmentation de la densité va accroître la température de soudure, améliorer les propriétés barrières à la vapeur d'eau (déjà intrinsèquement significatives) et rigidifier le matériau. Le **grade** d'un polymère définit l'indice de fluidité normalisé ; il mesure la masse de polymère écoulé pendant un temps donné, sous une charge définie à travers un orifice calibré et à une température donnée. Un faible indice de fluidité va caractériser un échantillon visqueux avec une bonne rigidité. Au contraire, un grade élevé favorisera la production de matériaux fluides avec des chaînes courtes, plus souples.

#### 2.2.1.2. Le polypropylène (PP).

Le polypropylène caractérise la seconde matière majeure du domaine, produite à plus de 70 Mt/an. Ce polymère est défini par son unité monomère :  $-(CH_2-CH(CH_3))_n-$ . La polymérisation radicalaire sous haute pression, utilisée pour la synthèse du polyéthylène, ne s'applique pas à ce polymère. Il a fallu attendre le début des années 50 et les découvertes de Karl Ziegler et Giulio Natta sur la polymérisation de l'éthylène catalysée par le produit de la réaction de composés organoaluminiques sur le tétrachlorure de titane [14] pour observer la polymérisation stéréorégulière du propylène [16] grâce aux catalyseurs Ziegler. Ces systèmes, transposables à d'autres matières plastiques, ont valu à ces deux auteurs l'attribution du Prix Nobel de Chimie en 1963. Les procédés industriels ont ainsi démarré à la fin des années 50.

Trois familles de polypropylènes homopolymères sont tout d'abord définies :

- Homopolymère **isotactique**, les unités méthyles sont réparties de manière *régulière* dans la structure.
- Homopolymère **atactique**, la répartition des unités méthyles est *aléatoire* dans la structure.

- Homopolymère **syndiotactique**, les fonctions méthyles  $\text{CH}_3$  sont réparties d'une façon *alternée* sur la chaîne.

On distingue ensuite les polypropylènes copolymères : **statistiques** (ou random) avec généralement 2 à 4 % d'éthylène en masse et à **blocs** (séquencés).

Comme les polyéthylènes, ces matériaux sont largement utilisés dans le domaine de l'emballage souple sous forme de monocouches mais aussi en films coextrudés dans le procédé de fabrication de films barrières multicouches. Complexé avec du papier ou du PET, ces matières peuvent être utilisées pour des applications médicales (stérilisation d'objets), ou sous forme de triplex (PP(ou PET)/OPA\*/PP) comme support de liquides devant être stériles. (\* *Polyamide biorienté*)

### 2.2.1.3. Le polystyrène (PS).

La dernière matière plastique présentée dans la catégorie des polymères de grande diffusion concerne le polystyrène, produit à plus de 20 Mt/an. Son unité monomère est  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph}))_n$  (Avec Ph : un groupement phényle ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )). Chronologiquement, ce matériau a été découvert en 1839 et industrialisé en 1931 [17]. Il est largement utilisé dans des applications dédiées au domaine de l'emballage, mais reste difficilement biodégradable. Il se caractérise par son côté cassant avec un blanchissement sur les zones de contraintes. Il développe aussi une faible résistance chimique et à la fissuration sous contraintes. Il se présente sous trois formes structurales :

- le polystyrène, « **crystal** ». Contrairement à sa dénomination, ce matériau est non cristallin. Il porte ce nom à cause de son aspect transparent.
- le polystyrène « **choc** ». Il est obtenu en ajoutant au milieu réactionnel 2 à 10 % de poly-1,3-butadiène. Il présente une très bonne résistance aux chocs, mais il n'est pas transparent.
- le polystyrène **expansé** (PSE). Il existe sous deux formes, les polystyrènes expansés moulés (PSE-M) et les polystyrènes expansés extrudés (PSE-E).

Comme pour le polypropylène, la nature chimique du polystyrène permet de définir trois structures en fonction de la position du groupement phényle : **atactiques** (produit commercial le plus répandu), **syndiotactiques**, **isotactiques**. Ces matières pourront être utilisées afin d'assurer la résistance aux chocs, un pouvoir isolant thermique conséquent, d'augmenter les propriétés d'imperméabilité, la légèreté (incorporation du PSE pour alléger le matériau).

### 2.2.2. Les polymères techniques.

Bien que coûteux à produire, l'utilisation des **polymères techniques** est devenue incontournable car ils permettent de répondre aux nombreuses exigences de la grande distribution. Ils présentent notamment des fonctionnalités remarquables en termes de propriétés barrières H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>, tenue thermique et résistance mécanique. De plus, leur efficacité est d'autant plus importante que la quantité de matériau nécessaire pour atteindre les propriétés visées est faible.

Ce paragraphe reprend une description rapide des trois principales matières reconnues dans cette catégorie : les **polyamides** (PA), le copolymère **poly(éthylène/alcool vinylique)** (EvOH), et le **polyéthylène téréphtalate** (PET). Nous avons également ciblé nos recherches bibliographiques sur un autre polymère technique, moins conventionnel dans le domaine de l'emballage, mais essentiel pour appréhender les procédés de fluoration développés dans la suite du projet. Il s'agit des **fluoropolymères**.

#### 2.2.2.1. Les polyamides (PA).

L'unité monomère des polyamides est caractérisée par la présence de fonctions amides : -C(=O)-NH-. Elles résultent de la réaction de polycondensation entre des fonctions acides carboxyliques et amines. D'une manière générale, ces matériaux possèdent une grande résistance mécanique, notamment à la perforation et à l'abrasion. Ils sont également reconnus pour leur transparence et leur propriété barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau. C'est pourquoi ils sont utilisés comme solution de choix pour les conditionnements sous vide et pour les produits stérilisés à la vapeur. En fonction de la composition de leur unité monomère, les polyamides sont divisés en plusieurs familles : les polyamides **aliphatiques**. Le PA 6 (polycaprolactame) est le plus couramment utilisé, les **copolyamides** et les polyamides **aromatiques**.

Le développement de ces matériaux permet d'améliorer les propriétés barrières à l'oxygène surtout en milieu humide, mais aussi les propriétés barrières aux arômes. Ils sont donc principalement utilisés dans les domaines agroalimentaire, de la santé (notamment pour la stérilisation d'instruments chirurgicaux), de la construction pour le développement d'agent de démoulage, et aussi dans le domaine alimentaire afin d'assurer la conservation de boissons « carbonatées » puisque, complexé avec des films de PET.

#### 2.2.2.2. Le copolymère poly(éthylène/alcool vinylique) (EvOH).

Cette matière est décrite comme un copolymère cristallin issu de l'alcool polyvinylique (PVOH) modifié par la copolymérisation avec de l'éthylène. La synthèse du copolymère poly(éthylène/alcool vinylique) (EvOH) est réalisée en deux étapes. La première consiste à former l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) après polymérisation d'éthylène et d'acétate de vinyle. Ce copolymère est ensuite hydrolysé pour obtenir la structure finale de l'EvOH.

Actuellement, il est largement utilisé dans les procédés de coextrusions pour apporter les propriétés barrières à l'oxygène dans les solutions d'emballages multicouches. Ces propriétés vont dépendre du

pourcentage d'éthylène copolymérisé et deviennent moins intéressantes à la saturation d'humidité. Généralement, la solution barrière multicouche est fabriquée en une seule étape où la polyoléfine, les couches liantes et la barrière EvOH sont transformées. Ainsi, la cohésion des matériaux est excellente et les propriétés barrières restent constantes. L'épaisseur de la couche EvOH peut varier en fonction des propriétés souhaitées.

### 2.2.2.3. Le polyéthylène téréphtalate (PET).

Le polyéthylène téréphtalate (PET), un polyester saturé, est un polymère thermoplastique linéaire élaboré par la réaction de polycondensation entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol, généralement catalysée par l'oxyde d'antimoine. Les fibres de polyester sont mises en œuvre par extrusion puis étirées à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse (60-75 °C). Cette action induit une orientation spécifique des chaînes polymères pouvant apporter des propriétés mécaniques spécifiques.

Le PET peut être **amorphe** (*aPET*) ou **partiellement cristallisé**. Le taux de cristallinité va directement influencer ses propriétés. En effet, l'état cristallisé améliore largement certaines propriétés mécaniques comme la rigidité, les résistances en traction et au déchirement. On peut aussi relier le taux de cristallinité aux propriétés de perméabilité et de diffusion des gaz. *Sammon et al.* [18] ont notamment constaté que le coefficient de diffusion de l'eau diminue d'un facteur 10 lorsque le taux de cristallinité d'un PET passe de 5 à 25 %.

Ces matériaux exhibent une bonne stabilité dimensionnelle, une faible hygroscopicité, des bonnes propriétés mécaniques, une température de fusion élevée permettant aux polyesters partiellement cristallins d'être stables thermiquement et de posséder une bonne résistance aux graisses et aux huiles.

### 2.2.2.4. Les fluoropolymères.

Dans la catégorie des polymères techniques, une attention particulière a été portée dans la description des fluoropolymères. Ils sont définis comme des polymères dont l'unité structurale est un fluorocarbure : ils possèdent de multiples liaisons covalentes C-F. Par opposition à la chimie des composés organofluorés, la chimie du fluor macromoléculaire est plus contemporaine. Cette science est née après la découverte des premiers polymères fluorés, le poly(chlorotrifluoroéthylène) (PCTFE) et le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) de motif  $-(CF_2-CF_2)_n$  respectivement en 1934 et 1938 [19]. Aujourd'hui, pour le consommateur, le succès de ces matériaux est principalement reconnu grâce au PTFE. Cependant d'autres fluoropolymères présentent aussi des intérêts commerciaux : le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) :  $-(CH_2-CF_2)_n$  et le poly(fluorure de vinyle) (PVF) :  $-(CH_2-CHF)_n$ .

De plus, en raison des propriétés remarquables de l'élément fluor (grande électronégativité, faible polarisabilité, petit rayon de Van Der Waals : 1.32 Å) et de la force de la liaison C-F (490 kJ.mol<sup>-1</sup>), les fluoropolymères développent des propriétés uniques et remarquables : une importante résistance chimique, thermique, au vieillissement, une inertie exceptionnelle face aux hydrocarbures, solvants, acides, bases... Ces matériaux possèdent également de faibles constante diélectrique, énergie de surface, inflammabilité, indice de réfraction et absorption de l'humidité. La force de la liaison C-F va aussi influencer la résistance, à la fois à l'hydrolyse et à l'oxydation [20-22]. Ces nombreux avantages permettent d'envisager des applications diverses dans le domaine de la construction, de l'industrie automobile. Ainsi, malgré un coût de production assez élevé pour les procédés de polymérisations non conventionnelles (principalement lié au coût de production des monomères gazeux utilisés) et une production à l'échelle industrielle restreinte, les fluoropolymères jouent un rôle important dans le développement des nouvelles technologies de pointes.

Le PTFE est par exemple synthétisé par des procédés de polymérisation en suspension. Ils permettent d'obtenir un produit sous forme de granules adaptées au moulage et à l'extrusion. L'unité  $CF_2=CF_2$  est généralement polymérisée sous pression dans des autoclaves à partir d'initiateurs de radicaux libres (persulfate d'ammonium). La réaction est rapide, exothermique et nécessite un contrôle minutieux de la température. Ce polymère possède une très grande masse molaire. Les conditions de réaction peuvent être ajustées pour obtenir une dispersion du polymère avec des tailles de particules plus fines ou une masse moléculaire plus faible.

Le PCTFE est quant à lui préparé à partir du 1-chloro-1,2,2-trifluoroéthène. Ce composé est lavé avec l'eau pour éliminer l'alcool généré, séché puis distillé sous pression. Le matériau final est préparé par polymérisation en suspension en utilisant des procédures similaires à celles utilisées pour la synthèse du PTFE. La polymérisation en émulsion est également utilisée pour obtenir un polymère de masse molaire élevée. Les températures de réaction sont maintenues entre 0 et 40°C. L'amorçage de la réaction est réalisée via des systèmes rédox activés par un sel métallique (persulfate ou bisulfite avec un sel ferreux) [23]. Sa production à l'échelle industrielle reste néanmoins légèrement inférieure à celle du PTFE [24] ou du PVDF [25]. Ce matériau est l'un des meilleurs matériaux barrières aux gaz actuellement reconnu sur le marché. Son inertie chimique est très importante et il est facilement mis en forme [26].

Il faut néanmoins reconnaître que les polymères fluorés présentent des inconvénients non négligeables. Les homopolymères fluorés ont par exemple une cristallinité élevée ayant pour conséquence une faible solubilité dans les solvants organiques usuels. C'est notamment l'une des raisons justifiant le développement de nouveaux matériaux : *les copolymères fluorés*. Ces matériaux sont constitués d'au moins un co-monomère entraînant l'insertion de groupements « pendants » volumineux. Ce mécanisme induit un désordre dans la structure macromoléculaire du matériau et permet de réduire le taux important de cristallinité de l'homopolymère. Le développement de ces matériaux est actuellement en plein essor.

Ces dernières années ont vu se développer la recherche (universitaire et industrielle) dans le domaine des polymères fluorés. La nécessité de synthétiser des matériaux de très hautes performances est devenue un enjeu majeur. L'ingénierie macromoléculaire est alors apparue comme un outil efficace pour modifier l'architecture des polymères : télomères, téléchéliques, dendrimères, alternés (en blocs, étoiles, copolymères greffés).

De nombreux travaux ont été publiés dans le domaine des fluoropolymères, notamment dans la synthèse et les applications visées par ces matériaux [27-29]. Actuellement, de plus en plus de recherches se focalisent sur les fluoropolymères bien architecturés. Il est bien évident que la littérature sur les fluoropolymères est relativement vaste et ce paragraphe reprend juste une rapide introduction concernant ces matériaux.

2.2.3. Les biopolymères et polymères biodégradables.

Ces matériaux définissent la dernière catégorie de matériaux potentiels du domaine de l’emballage. La diminution des ressources fossiles, non renouvelables, ainsi que la forte augmentation du prix du pétrole ont poussé les chercheurs à mettre au point de nouvelles solutions de synthèses afin de développer une génération de matériaux encore plus respectueuse de l’environnement. Ces matières peuvent être classées selon deux critères principaux : leur origine renouvelable et/ou leur caractère biodégradable. Leur classification est reprise dans le **Tableau 6**.

Tableau 6. Classification des polymères innovants.

		Notion liée à l’origine	
		Pétro-sourcés	Bio-sourcés
Notion liée à la fin de vie	Non biodégradables	<u>Polymères traditionnels</u> : PP, PE, PVC, PET, PS, ...	<u>Polymères traditionnels</u> (issus de la synthèse d’origine renouvelable) : PE, PP, PET, PA, ...
	Biodégradables	<u>Polymères issus de synthèse chimique</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polycaprolactone : PCL</li> <li>• Polyesters aromatiques : PBAT, PBT, ...</li> <li>• Polyesters aliphatiques : PBS, PBA et copolymères.</li> </ul>	<u>Agropolymères (extrait de la biomasse)</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polysaccharides : cellulose, amidon, etc...</li> <li>• Protéines : gluten, kératine, ...</li> <li>• Biopolyesters : synthétisés à partir de monomère d’origine renouvelable : PLA.</li> <li>• Biopolyesters, issus de micro-organismes</li> </ul>

2.2.3.1. Les biopolymères.

Les biopolymères, définis comme « *des polymères issus de ressources renouvelables* », sont classés en fonction de leur origine : les polymères d’origine renouvelables « **bio-sourcés** » et les polymères d’origine non renouvelables « **pétro-sourcés** ».

L’acide polylactique (PLA) constitue la référence dans le domaine des biopolymères. Il a été développé en 1950 à partir de l’amidon de maïs. Le dextrose de ce composé est fermenté pour obtenir l’acide lactique qui est polymérisé pour former le PLA.

Les recherches actuelles concernant ces matériaux sont en plein essor. Il est évident que l’engouement du consommateur pour des solutions d’emballages « écologiques » a suscité un intérêt réel pour la mise au point de nouveaux matériaux biopolymères, biodégradables, l’enjeu étant de combiner le savoir-faire des

industriels du domaine de l'emballage avec de nouvelles sources de matières premières innovantes. Ce matériau est ainsi largement utilisé dans le domaine de l'emballage.

### ***2.2.3.2. Les polymères biodégradables.***

Selon la norme « *NF EN 13432 : 2000* », les polymères biodégradables sont des polymères dont la dégradation (*en présence de dioxygène ou non*) génère du dioxyde de carbone, de l'eau, des sels minéraux (*du méthane en l'absence de dioxygène*) et l'apparition d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'environnement.

Pour répondre aux différentes contraintes imposées par le domaine industriel, l'une des solutions consiste à associer entre eux, par complexage, extrusion-lamination ou extrusion plusieurs polymères. Cependant, ce genre de procédé reste encore perfectible du fait d'un coût de synthèse élevé et des problèmes liés à la recyclabilité du produit. En effet, des couches adhésives peuvent être utilisées pour associer les polymères entre eux et poser des problèmes dans l'étape de recyclage de l'emballage.

### 2.3. Les procédés de transformation.

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou granulés prêts à être transformés en produits semi-finis ou finis. Il existe de nombreux procédés de transformation adaptés à la nature du polymère à développer et à la forme finale souhaitée (injection, extrusion, rotomoulage, compression, calandrage, enduction, thermoformage). La diversité de ces solutions permet d'imaginer une large gamme de combinaisons pour modifier les propriétés ciblées des films destinés à l'industrie de l'emballage. Les techniques de transformation développées par les partenaires industriels vont directement influencer la nature des matériaux visés par nos recherches. La réactivité par rapport aux traitements développés pourra ainsi être affectée.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous limiterons à la présentation des deux techniques utilisées par les partenaires industriels du projet pour obtenir le produit fini sous forme de film.

#### 2.3.1. Films coextrudés.

La coextrusion est le procédé le plus répandu pour la fabrication de films dans l'industrie de l'emballage car il permet d'obtenir le produit fini en une seule étape. L'objectif est de répondre aux différentes contraintes fondamentales des matériaux : machinabilité, résistance mécanique, barrière H<sub>2</sub>O et aux gaz, soudabilité. Le principe consiste à superposer différents polymères en les portant à leur point de fusion.

Pendant la phase de fusion, les polymères sont guidés dans des canaux. La spécificité du process permet aux matériaux de ne pas se mélanger. Les films se superposent uniquement en fin de procédé pour créer les films multicouches. L'adhérence entre ces couches est le point le plus difficile à maîtriser car elle est assurée par la rhéologie des polymères soit par des liaisons chimiques, ioniques, par la polarité intrinsèque de ces matériaux ou par leur capacité d'absorption d'énergie. L'optimisation de cette propriété sera ajustée en fonction des conditions d'extrusion appliquées et de la viscosité à l'état fondu des polymères. Les produits de films coextrudés seront réalisés en fonction de la finalité des matériaux et des propriétés visées, des assemblages : typiquement, souple pour une utilisation directe, souple ou rigide pour le thermoformage.

#### 2.3.2. Procédés de biorientation avec thermofixation.

Le procédé de **biorientation** permet d'assembler plusieurs matières entre elles de manière contrôlée. L'ensemble des polymères destinés à l'industrie de l'emballage peuvent être soumis à ce type de transformation. Ce procédé va induire une orientation spécifique et contrôlée de leurs chaînes moléculaires. Il permettra notamment d'augmenter certaines propriétés usuelles comme les résistances mécanique, à la perforation, à la déchirure non amorcée mais aussi d'améliorer les propriétés barrières O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, de transparence, la stabilité dimensionnelle. Cependant, il induit indirectement une diminution de certaines performances, notamment pour le coefficient d'allongement du matériau et pour la soudabilité. La normalisation des échantillons obtenus par cette technique fait apparaître la lettre « O » devant le symbole du polymère.

La recherche, nécessaire dans ce domaine ultra concurrentielle, a permis de développer de nouveaux matériaux apportant une plus-value sur les propriétés ciblées. Il n'est pas nécessaire d'appliquer la synthèse de ces matériaux dans tout le volume, la plupart des fonctionnalités se trouvant à la surface. Des matériaux techniques peuvent y être déposés ou créés à la surface du film à un moindre coût. Ainsi, notre sujet de recherche se focalisera sur la modification des surfaces de polymères destinés à l'industrie de l'emballage par les traitements de surface.

Une revue des principales méthodes répertoriées, avec un intérêt possible dans le domaine de l'emballage, sera reprise dans la suite de ce chapitre.

### 3. Modification des surfaces polymères par les traitements de surface.

#### 3.1. Introduction.

Par définition, une surface caractérise une frontière entre deux milieux homogènes. Elle possède une certaine épaisseur impliquant un gradient de propriétés. En fonction de la ou des propriété(s) ciblée(s), cette épaisseur et sa nature peuvent varier. L'étude des surfaces a fait l'objet de nombreux travaux depuis le début du XX<sup>lème</sup> siècle notamment suite aux travaux de Langmuir et Blodgett [30], qui ont obtenu des couches monomoléculaires à la surface d'un liquide. Ces couches s'organisent avec de très faibles épaisseurs (1-5 nm) et deviennent transférables et superposables sur une surface identifiée.

Si les propriétés intrinsèques d'un matériau dictent généralement ses propriétés mécaniques, les interactions entre ce matériau et son environnement extérieur sont classiquement gouvernées par ses propriétés de surface. Modifier et contrôler ses propriétés sans changer ses propriétés intrinsèques sera un enjeu majeur du secteur de l'emballage.

L'objectif d'un traitement sera de modifier à la fois la morphologie mais aussi la composition chimique de surface afin d'augmenter certaines des propriétés usuelles du matériau vierge. En effet, en plus du caractère hydrophobe, ces traitements permettront d'ajuster les propriétés de mouillabilité, l'aptitude au soudage, les propriétés tribologiques (résistance aux frottements, à l'usure), mais aussi d'une manière plus générale, la résistance à l'environnement extérieur (propriétés barrières, impact sur le vieillissement), son adhésion par rapport à d'autres matériaux.

On peut répertorier ces traitements en trois groupes principaux :

- i. **Les modifications chimiques** par une espèce chimique réactive (liquide, solide et /ou gazeuse).
- ii. Les surfaces pourront également être modifiées par des **traitements physiques** après irradiation par un milieu possédant une importante énergie d'activation.
- iii. Il sera également possible de traiter la surface d'un polymère indirectement en faisant varier la composition de son volume par la technique de **greffage**. Néanmoins, cette dernière solution ne sera pas exploitée dans le cadre de ces travaux.

### 3.2. Les traitements chimiques.

Les modifications de surface par traitements chimiques impliquent la réaction entre un réactif chimique et la surface. Les réactions d'hydrolyses acides ou basiques ainsi que certaines attaques oxydantes constituent les principales méthodes de modifications chimiques de surfaces encore utilisées industriellement sur les polymères. Nos recherches se sont également focalisées sur une méthode moins conventionnelle faisant intervenir des réactifs fluorés spécifiques. La spécificité de ces techniques et sa maîtrise au sein de notre laboratoire seront également exposées dans cette partie.

#### 3.2.1. L'hydrolyse acide ou basique.

Ces traitements sont efficaces pour modifier les propriétés de plusieurs types de polymères. Ils vont notamment permettre d'ajuster la polarité de surface des polyoléfines par **hydrolyse acide** via l'action de l'acide chromique en présence d'eau et d'acide sulfurique. L'objectif de ces traitements est d'améliorer les propriétés de mouillabilité et d'adhésion de ces matériaux puisque il développe initialement un caractère apolaire rédhibitoire. Cette particularité est principalement liée à l'utilisation de réactifs hydrocarbonés dans les procédés de synthèse. Les matériaux polyesters peuvent aussi subir un traitement chimique [31-33]. Leur unité structurale est caractérisée par une combinaison de groupements hydroxyles et acide carboxylique générés par l'hydrolyse des liaisons esters. Le succès de ce traitement est directement corrélié à l'augmentation du caractère hydrophile et de la rugosité générée sur la surface.

Enfin, malgré la présence intrinsèque de groupements oxygénés au sein de sa structure, le PET peut être traité chimiquement par l'action d'une **hydrolyse basique** via l'utilisation de la soude pour réagir sur les fonctions esters de ce polymère. La surface deviendra alors encore plus hydrophile et son caractère polaire sera amélioré.

#### 3.2.2. Les attaques oxydantes.

La seconde méthode consiste à oxyder la surface d'un matériau. Cette technique permet notamment de traiter les polyoléfines à l'aide d'acide chromique ou de permanganate de potassium dans de l'acide sulfurique. Ce traitement permet d'incorporer des fonctions « oxygénées » de type alcools, cétones, acides, ou encore esters sur des polymères inertes chimiquement [34-37]. L'objectif de ces traitements sera aussi d'augmenter le caractère hydrophile des surfaces. Du fait de l'efficacité de ce réactif, l'homogénéité de ces attaques reste cependant perfectible.

### 3.2.3. La fluoration.

#### 3.2.3.1. Introduction.

Le troisième traitement chimique fait intervenir le fluor comme réactif. Il constitue un élément à part dans la classification périodique car il possède l'électronégativité la plus élevée, une faible taille et une stabilité importante. Ces caractéristiques vont induire une forte polarisation de la liaison formée avec le carbone ( $490 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Par ailleurs, l'énergie de dissociation du fluor moléculaire est relativement faible ( $153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et lui confère une réactivité exceptionnelle. Elle doit cependant être nuancée par rapport au caractère irritant, toxique et corrosif de ce composé. Son point d'ébullition a été évalué à  $-188^\circ\text{C}$ . L'ensemble de ces caractéristiques favorisent la réactivité du fluor avec la plupart des matériaux carbonés et polymères. Les matériaux fluorés seront aussi définis comme des matériaux hydrophobes voir superhydrophobes [38, 39].

Actuellement, pour obtenir ces matériaux, plusieurs procédés de fluoration sont décrits. Ils peuvent s'appliquer sur des matériaux de nature et de réactivité différentes. D'une manière générale, les matériaux (**M**) réagissent selon la réaction présentée dans l'équation (25). La description sera dans un premier temps réalisée sur un matériau carboné uniquement par soucis de simplification.



Lorsque 'x' est inférieur ou égal à 1, le procédé conduit à l'incorporation d'atomes de fluor dans la matrice carbonée. 'x' peut également dépasser l'unité lorsque des groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  se forment en bords de plan graphitique et/ou dans les défauts intrinsèques liés à leur structure. Pour des matériaux plus réactifs, le taux de fluoration peut dépasser 3 et former des groupements volatiles comme  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Le matériau se décompose et « brûle » sous atmosphère fluorée comme il peut le faire avec l'oxygène de l'air à haute température. C'est potentiellement le cas des traitements de fluoration appliqués aux matériaux polymères.

#### 3.2.3.2. La fluoration directe appliquée aux matériaux polymères.

La première solution fait intervenir le fluor moléculaire gazeux ( $\text{F}_2$ ) comme réactif. On parle alors de **fluoruration directe**. Ce procédé est défini comme un phénomène de diffusion contrôlée où seule l'extrême surface du matériau sera atteinte. Il permet d'envisager la modification des propriétés de surface d'un matériau sans que ses propriétés intrinsèques ne soient changées si la fluoration est contrôlée.

L'essor de la recherche sur la fluoration directe de matériaux polymères remonte au début des années 90s. *Anand, M. et al.* [40] se sont notamment intéressés au phénomène de fluoration sur les matériaux polymères et ont pu cibler une réaction à la surface du matériau traité. *Sanderson, R. et al.* [41] ont aussi étudié l'influence de la fluoration sur différentes polyoléfinés en fonction de la nature du précurseur réactif gazeux fluoré choisi.

La référence du domaine de la fluoration de polymères reste incontestablement le professeur *Alexander P. Kharitonov*. Ces travaux ont permis d'associer l'intérêt de la fluoration directe avec une application industrielle pour modifier les propriétés de surfaces de polymères. Ce phénomène a été largement étudié sur les matériaux suivants :

- polyéthylène [41-50],
- polypropylène [51-55],
- polyfluorure de vinyle (PVF) [56],
- polyfluorure de vinylidène (PVDF) [56],
- polystyrène [57],
- polyéthylène téréphtalate (PET) [43, 51],
- poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [46, 58],
- poly(vinyl triméthylsilane) (PVTMS) [59, 60],
- poly(phénylène oxyde) (PPO) [59, 61],
- polyétheréthercétones sulfonés (SPEEK) [48],
- poly(4-méthyl-pentène-1) (PMP) [56],
- polyimides (matrimid® 5218) [62].

La réactivité de ces matériaux a pu être établie en fonction des propriétés ciblées générant un vif intérêt industriel. La fluoration directe a pu être identifiée comme une réaction hétérogène entre le fluor moléculaire  $F_2$  pouvant être utilisé seul ou en mélange avec  $O_2$  [44, 63-69], on parle alors du procédé d'oxyfluoruration, ou avec une espèce inerte He [41, 70] et la surface du matériau polymère.

L'épaisseur de la couche fluorée formée (généralement entre 0,01 et 10  $\mu\text{m}$ ) et sa nature chimique ont une importance primordiale dans l'efficacité des traitements par rapport aux propriétés. Ces caractéristiques vont dépendre de la nature du matériau utilisé, de sa composition chimique et sa cristallinité, mais aussi des conditions de synthèses appliquées. Ainsi, pour une réaction développée à température ambiante et à la pression partielle en  $F_2$  de 0,1 bar, le temps nécessaire pour former une couche fluorée de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est de l'ordre de quelques minutes pour le polystyrène mais proche de 700 minutes pour le polyéthylène basse densité ( $\rho=0.926 \text{ g.cm}^{-3}$ ) (Figure 13) [71].

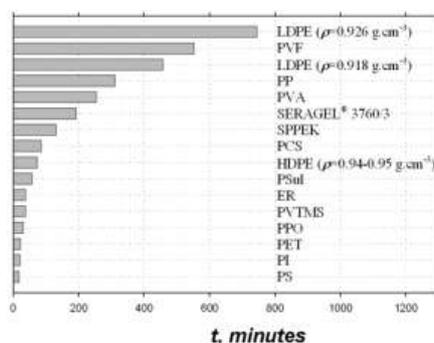


Figure 13. Durée du traitement (t) nécessaire pour former une couche fluorée de 1  $\mu\text{m}$  lorsque la pression partielle en  $F_2$  est de 0.1 bar et le traitement développé à température ambiante [71].

La relation reprise dans l'équation (26) permet d'accéder à l'épaisseur de la couche fluorée ( $\delta_F$ ).

$$\delta_F = (2 \cdot n_F \cdot \Delta\nu)^{-1} \quad (26)$$

Avec :  $\Delta\nu$ , l'écart en nombre d'onde enregistré entre deux interférences ;  
 $n_F$ , une constante fonction du polymère étudié.

Cette relation a été étudiée pour un polyéthylène spécifique, le polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMWPE) [49]. L'échantillon a été traité à partir d'une atmosphère de fluor moléculaire pur avec une pression partielle de 0,1 bar pendant 6 h. à 19°C. La spectroscopie UV-Visible a permis d'identifier les phénomènes d'interférences (Figure 14).

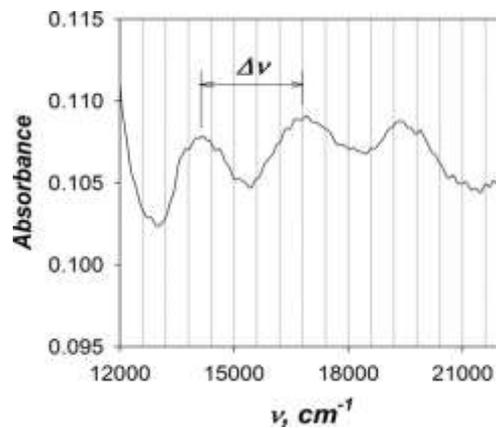


Figure 14. Spectre UV du film fluoré UHMWPE validant le phénomène d'interférences [49].

Il a ainsi été montré que l'épaisseur de la couche fluorée était proportionnelle à la racine carrée de la durée du traitement appliqué (Figure 15).

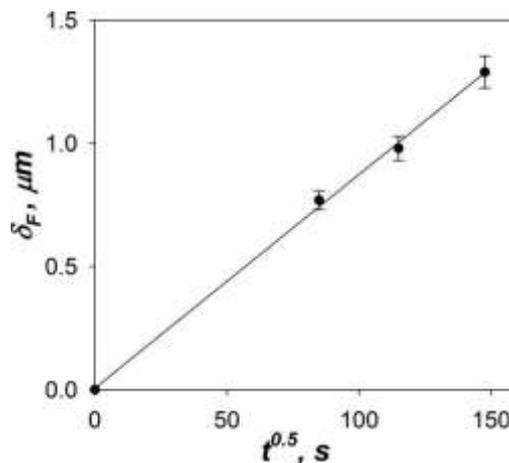


Figure 15. Variation de l'épaisseur de la couche fluorée ( $\delta_F$ ) en fonction de la durée de fluoration ( $t$ ) [49].

Le phénomène d'interférences permet également de valider la structure multicouche du procédé de fluoration : le film fluoré se compose de deux couches distinctes couvrant le matériau non atteint par le

traitement. La vitesse de formation de la couche fluorée est définie par le taux de pénétration du fluor à travers la couche fluorée vers le bulk, et donc par un phénomène de diffusion contrôlée.

En raison de la très grande exothermicité du procédé, la réaction peut être développée à température ambiante. Ce procédé est aussi reconnu comme une technique sèche ne nécessitant aucun solvant. Les étapes de conditionnement et de purification des solvants et réactifs sont éliminés avec toutes les contraintes de sécurité associées. Comme procédé gaz/solide, le traitement d'objets de toutes formes géométriques peut également être envisagé. Il existe aussi des techniques sûres et viables pour neutraliser le fluor moléculaire non utilisé et le(s) produit(s) final(aux) de la réaction. Ces détails seront présentés dans la partie expérimentale du chapitre correspondant.

Toutes ces caractéristiques font de la fluoration directe une méthode de choix pour ajuster les propriétés des matériaux polymères de natures diverses. Son efficacité a été prouvée sur les propriétés suivantes :

- les **propriétés barrières**. L'efficacité de la fluoration directe a notamment été étudiée pour améliorer les propriétés barrières de cuves et réservoirs de carburants destinés à l'industrie automobile [40, 46, 48, 72-76]. La fluoration de l'intérieur des cuves empêche la diffusion de substances non polaires ou faiblement polaires.

*Hobbs et al.* [72] ont par exemple estimé la perméabilité d'un polyéthylène haute densité traité par fluoration directe autour de  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  (mL.cm.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Cette valeur est 6 à 7 fois plus faible que l'échantillon non traité. La fluoration directe génère une couche barrière à la perméation des substances hydrocarbonées. Ce procédé induit aussi des ruptures de chaînes sur les matériaux traités. Les effets de gonflement et de plastification seront alors supprimés sous l'effet des hydrocarbures et les valeurs de perméabilité sont diminuées.

- les **propriétés de séparation des gaz d'une membrane** [46, 70, 71, 73, 74, 76]. Des membranes polymères peuvent être utilisées pour séparer des mélanges gazeux. Elles possèdent généralement une importante perméabilité aux gaz mais un faible facteur de séparation ou inversement. La fluoration directe permet de réduire significativement la perméabilité sur les gaz multiatomiques (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ...) par rapport aux gaz diatomiques et monoatomiques. Ce procédé peut donc être utilisé pour augmenter efficacement la valeur du facteur de séparation d'une membrane sans réduire sa valeur de perméabilité.

L'exemple d'une membrane polyméthylpentène (PMP) peut être repris ici à titre d'exemple, la valeur du coefficient de séparation des gaz pour un mélange CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S passe d'environ 1 à 4 et la perméabilité en CO<sub>2</sub> à travers cette membrane peut être diminuée d'un facteur 1,6 [73].

- les **propriétés de mouillabilité** [42, 43, 53, 54, 59, 65, 66, 70-74] peuvent être améliorées en fonction des matières traitées et des procédés développés. La faible adhésion des polyoléfines peut par exemple être ajustée par la modification de la composante polaire de leur énergie de surface.

Ainsi, après fluoration directe, la composante polaire d'un polyéthylène haute densité augmente largement de 0 à 12 mN.m<sup>-1</sup> après un traitement développé via un mélange réactionnel F<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et jusqu'à 40-43 mN.m<sup>-1</sup> lorsqu'un mélange F<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> est utilisé favorisant la formation de groupements polaires oxygénés à la surface de l'échantillon [42].

*Kharitonov et al.* [59] ont aussi validé l'amélioration des propriétés d'adhésion, de mouillabilité sur le PVTMS. La composante polaire augmente de 1,9 à 12,9 mN.m<sup>-1</sup> après un traitement développé avec une atmosphère F<sub>2</sub> pur.

- les **propriétés de résistance mécanique**. Ces propriétés sont indirectement évaluées par des mesures de coefficients de frottements. Les principaux résultats ont notamment été obtenus sur des élastomères. La fluoration directe peut être appliquée pour réduire les coefficients de frottement statiques et dynamiques et augmenter la durée de vie des élastomères [46, 73, 77].
- les **propriétés antireflets, antibactériennes** [46, 48, 73, 76-78]. Les polymères fluorés réduisent les indices de réfraction (**n<sub>F</sub>**) pour atteindre des valeurs comprises entre 1,36 et 1,40. En effet, le procédé contrôlé par la diffusion induit une couche fluorée séparée du massif du matériau par une zone intermédiaire dont l'épaisseur est inférieure au ¼ de la longueur d'onde dans le domaine du visible. C'est pourquoi une couche antireflet peut être formée à la surface du matériau lors du traitement. Ainsi, la pression partielle en fluor moléculaire et la durée du traitement peuvent être optimisées pour former une couche fluorée dont l'épaisseur résout l'équation (27).

$$\delta_F = \frac{\lambda}{(4n_F)} \quad (27)$$

Avec :  $\lambda$  ; la longueur d'onde pour laquelle la transparence peut être améliorée.

- la **densité** des polymères traités. L'augmentation de cette grandeur résulte de l'incorporation d'atomes de fluor à la place des atomes d'hydrogène dans la structure des matériaux traités.
- les **propriétés de transmission de la lumière du soleil**. La fluoration directe a permis d'améliorer cette propriété sur des échantillons de polyéthylènes, polypropylène, poly(acrylonitrile), polyesters, polycarbonate, poly(4-méthyl-1-pentène) [79]. Ce procédé peut aussi être utilisé pour former une couche protectrice diminuant la transparence à une onde UV.
- La **résistance chimique** des matériaux traités par fluoration directe peut également être améliorée puisque le procédé forme des liaisons C-F stables.

Cependant, des limites apparaissent lors de la fluoration dans des conditions trop drastiques. En effet, lorsqu'un flux dynamique est utilisé, le fluor moléculaire se trouve toujours en excès dans le réacteur pouvant mener à une dégradation du matériau. Un ajustement de ces conditions doit être réalisé. Le

**Tableau 7** résume l'ensemble des étapes réactionnelles pouvant intervenir pendant le procédé de fluoration directe dans le cas du polyéthylène.

**Tableau 7. Les différentes étapes de fluoration directe.**

<b>Le procédé de fluoration directe</b>	<b>Les étapes</b>
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-} + \text{F}_2 (g)$	Réaction du fluor moléculaire ( $\text{F}_2$ ) avec une unité structurale d'éthylène
$\rightarrow \text{CHF-CHF}$	Fluoration
$\rightarrow \text{CF}_2\text{-CF}_2$	Perfluoration
$\rightarrow \text{CF}_4$ et/ou $\text{C}_2\text{F}_6$	Hyperfluoration

Si l'on considère une unité formulaire ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ), sa réaction avec le fluor moléculaire  $\text{F}_2$  gazeux conduit, dans un premier temps, à la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome fluor, il s'agit de l'**étape de fluoration** ( $-\text{CHF-CHF}-$ ). La deuxième étape implique la **perfluoration**. Elle intervient lorsque le taux de fluor greffé de manière covalente est maximum, soit ( $-\text{CF}_2\text{-CF}_2-$ ). Enfin, si la réaction est maintenue, l'étape d'**hyperfluoration** peut se produire avec formation d'espèces gazeuses type  $\text{CF}_4$  et/ou  $\text{C}_2\text{F}_6$  ; le polymère « brûle ». Cette dernière doit être évitée, ou tout du moins maîtrisée, par le savoir-faire de l'expérimentateur. Les différentes étapes du procédé de fluoration directe sont reprises dans le **Tableau 7**.

Finalement, malgré sa toxicité et la difficulté à la contrôler, la fluoration directe permet de développer une réaction spontanée à température ambiante. La décomposition thermique d'un agent fluorant apparaît comme une solution alternative puisqu'elle permet de générer un mécanisme de fluoration différent et d'envisager la réalisation de propriétés différentes.

3.2.3.3. La fluoration contrôlée appliquée aux matériaux polymères.

Cette seconde technique vise à limiter la dégradation du matériau traité par le procédé de **fluoration contrôlée**. Cette réaction est développée par la décomposition d'un agent fluorant solide. Il va générer le fluor atomique  $F^\bullet$  par décomposition thermique ou par contact direct de sa vapeur saturante avec la cible à fluorer. Le but de ce procédé est de contrôler l'apport en fluor afin de privilégier la fluoration au détriment de la décomposition mais aussi de moduler la covalence de la liaison C-F en jouant sur la différence de réactivité. La quantification de l'agent fluorant  $MF_x$  est possible selon le mécanisme réactionnel repris dans l'équation (28).



La nature des agents fluorants peut être diverse : on peut par exemple citer les fluorures de métaux de transition,  $ReF_7$ ,  $ReF_6$ ,  $OsF_6$ ,  $IrF_6$ ,  $UF_6$ ,  $RuF_5$ ,  $VF_5$  et  $CrF_5$ , les fluorures d'oxyde de métaux de transition,  $VOF_3$ ,  $MoOF_4$ ,  $WOF_4$ ,  $ReOF_4$ ,  $ReOF_5$ ,  $OsO_3F_2$ ,  $OsO_2F_3$ ,  $OsOF_5$  et  $OsOF_4$ .

$TbF_4$  est aussi reconnu comme un excellent agent fluorant [80]. Il se caractérise par une température de décomposition thermique relativement basse (300-400°C) en raison d'une faible enthalpie de formation (Figure 16).

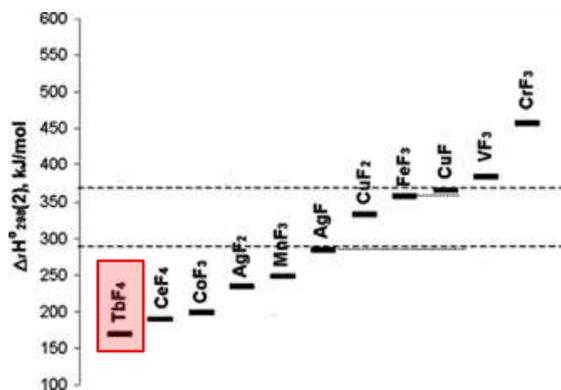


Figure 16. Pouvoir fluorant de fluorures inorganiques en fonction de leur enthalpie de formation  $\Delta_rH^\circ_{298}$ . [81]

Cette propriété va limiter le phénomène de sublimation et donc la perte de rendement constaté par exemple pour le composé  $CeF_4$  [82]. La décomposition de l'agent  $TbF_4$  se réalise comme indiquée dans l'équation (29).



Chilingarov *et al.* [80] ont ainsi identifié  $TbF_4$  comme un excellent générateur de fluor atomique qui peut se recombinaison en fluor moléculaire selon l'équilibre  $2F^\bullet \leftrightarrow F_2$ . La réactivité du fluor atomique étant supérieure à celle du fluor moléculaire, il est consommé lors de la réaction avec le carbone. L'équilibre est donc déplacé vers la formation de fluor atomique au détriment du fluor moléculaire. Cet équilibre permet de maintenir une concentration constante et un apport permanent en fluor atomique.

La maîtrise du laboratoire dans les procédés de fluoration permet de disposer d'une gamme élargie d'agents fluorants. En effet, différents précurseurs ont pu être fluorés par réaction avec le fluor moléculaire gazeux  $F_2$  comme par exemple des précurseurs chlorés, nitrés, des oxydes de métaux de transition pour former les fluorures correspondants à leur degré d'oxydation maximum ( $FeF_3$  et  $CoF_3$  par exemple).

Une publication récente [83] a ainsi permis d'identifier l'efficacité d'un agent fluorant spécifique vis-à-vis d'un matériau polymère : un polyéthylène basse densité commercial. L'étude vise la synthèse d'un agent fluorant contenant un mélange de Co et Fe.  $CoF_3$  et  $FeF_3$  sont intrinsèquement de bons agents fluorants potentiels. Leurs enthalpies de formation sont respectivement égales à 199 et 356  $kJ.mol^{-1}$ . Ces grandeurs sont à corrélérer avec des températures de décomposition plus importantes et des températures de réactions plus élevées que la cible à fluorer ne peut supporter. Ce mélange intime entre les cations  $Co^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  permet de déstabiliser ces composés et de diminuer la température de décomposition en diminuant le coût thermique. La stratégie a consisté à fluorer à partir du fluor moléculaire un hydroxyde double lamellaire  $CO_2Fe(OH)_6Cl.2H_2O$ . La conversion des groupements hydroxydes en fluorures génère une solution solide  $Fe_{1-x}Co_xF_3$ .

Le difluorure de Xénon ( $XeF_2$ ) constitue aussi un autre agent fluorant très intéressant. Sa décomposition peut être provoquée par plusieurs procédés :

- i. par irradiation à une longueur d'onde située dans l'ultraviolet [84] ;
- ii. par une activation thermique ;
- iii. par une énergie mécanique comme un broyage.

L'équation (30) reprend le mécanisme de décomposition de ce composé. Le produit  $Xe(g)$  présente une inertie chimique non négligeable dans les traitements envisagés.



Le composé utilisé dans nos recherches a également été synthétisé dans notre laboratoire par la réaction entre le fluor moléculaire  $F_2$  et le Xénon à 360°C. La synthèse reste confidentielle. Son mode d'action diffère de celui présenté pour l'agent  $TbF_4$  puisqu'il se décompose spontanément à la surface du matériau traité pour libérer le fluor atomique. Sa forte réactivité impose de séparer l'agent fluorant et le matériau à traiter dans un réacteur fermé pour éviter des inhomogénéités aux contacts  $XeF_2$ /polymère. L'équilibre de sublimation  $XeF_2(s) \leftrightarrow XeF_2(g)$  est alors mis en jeu. En effet, à température ambiante,  $XeF_2$  se présente sous forme d'un solide cristallisé. Il possède une pression de vapeur saturante qui augmente fortement avec la température ; elle passe de 5 mbar à 25°C à 424 mbar à 100°C. Cette propriété implique des difficultés dans sa conservation. Ce composé se sublime facilement pour former des monocristaux transparents [85].

Principalement reconnue pour la synthèse de fullerènes fluorés [86, 87], la fluoration via un agent solide est très peu étudiée sur les matériaux polymères. Concernant la réactivité du fluor atomique, elle est supposée supérieure au fluor moléculaire  $F_2$ . En effet, sa diffusion est facilitée du fait de sa plus petite taille au sein du matériau. Quelle que soit la matrice fluorée, carbure (SiC) [88], ou pour des nanotubes de

carbones monoparois (SWCNTs) [89], les mécanismes de fluoration diffèrent selon l'espèce réactive utilisée :  $F^\bullet$  ou  $F_2$ . *Anand, S. P.* a été le premier en 1975 à développer cette technique sur des matériaux hydrocarbonés polycycliques [90]. Plus tard, *Zubov, V. et al.* [91] ont étudié l'influence de la fluoration avec  $XeF_2$  en solution sur des films de polyéthylènes.

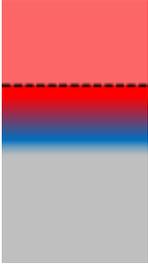
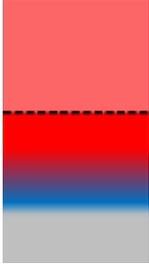
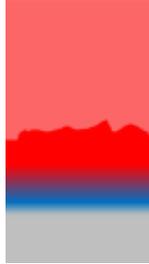
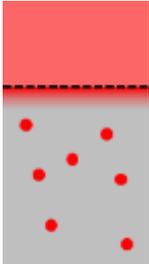
*Zhang, W. et al.* [92] ont également étudié les différences induites par la fluoration contrôlée sur un polymère spécifique : le poly(para-phénylène) (PPP) par rapport à la fluoration directe. L'étude a permis de valider le contrôle du pourcentage de fluor greffé au sein du matériau et la formation de défauts de structures, les liaisons pendantes formées par la rupture des liaisons C-C et C-H. Le caractère aromatique du PPP est en partie maintenu contrairement au procédé de fluoration directe qui favorise le phénomène d'hyperfluoruration et la décomposition partielle du polymère.

*Kharitonov, A. P.* et ses collaborateurs [49] ont pu comparer la fluoration développée via  $XeF_2$  et  $TbF_4$  avec la technique de fluoration directe via le fluor moléculaire  $F_2$ . L'étude a été réalisée sur un matériau polyoléfine : le polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMWPE). Ce polymère est un polyéthylène haute densité caractérisé par une excellente tenue à l'abrasion. En raison de sa très forte masse molaire, il présente un indice de fluidité très faible. Sa mise en forme est donc difficile.

3.2.3.4. Bilan sur les procédés de fluoration.

Si l'on considère le matériau vierge polymère, le **Tableau 8** schématise les mécanismes associés à la fluoration directe et contrôlée. La fluoration directe va favoriser un mécanisme de diffusion contrôlée de l'atmosphère fluorée au contact du polymère en formant une couche fluorée de surface, une couche intermédiaire séparant la surface et le bulk du matériau **(a)**. Lorsque les conditions de traitements seront maintenues, le phénomène de perfluoration est induit puis la décomposition **(b)**. Ils entraînent le phénomène d'érosion. Une rugosité avancée de la surface sera alors caractérisée et décrit le phénomène d'hyperfluoration **(c)**. La fluoration contrôlée va se concentrer essentiellement dans le volume du matériau.

Tableau 8. Mécanismes associés à la fluoration directe et contrôlée.

La fluoration directe		
Fluoration (a)	Perfluoration (b)	Hyperfluoration (c)
		
La fluoration contrôlée		
		

Un des objectifs scientifiques de ce travail est d'évaluer l'impact du mode de fluoration sur la distribution du fluor au sein des matériaux polymères et par conséquent évaluer l'influence sur les propriétés modifiées.

### **3.3. Les traitements physiques.**

Ce paragraphe va ensuite reprendre les principales méthodes reconnues pour modifier les propriétés de surface de matériaux polymères avant de se focaliser plus spécifiquement sur la technique de plasma radiofréquence basse pression utilisée dans le cadre de ce projet.

#### **3.3.1. Le procédé de flammage.**

Le traitement par flammage, relativement simple à mettre en œuvre, est l'un des procédés physiques le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il consiste à exposer la surface du matériau au contact d'une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure. Il est notamment utilisé de manière efficace sur des polymères hydrocarbonés (PE, PP et leurs mélanges) suffisamment épais avec des géométries relativement simples. Les paramètres ajustables du dispositif sont : le mélange gazeux formant la flamme et la température de la flamme, la distance brûleur-échantillon, la vitesse de passage du polymère devant la flamme.

L'oxydation thermique qui résulte du procédé induit le greffage de fonctions polaires. L'énergie de surface du matériau (et sa mouillabilité) est ainsi augmentée. Cette technique favorise aussi la création de fonctions chimiques pouvant interagir avec l'environnement extérieur. En outre, il permet également de brûler les contaminations organiques résiduelles de surface. *Garbassi et al.* [93, 94] ont par exemple étudié l'influence de ce procédé sur le polypropylène. Ils ont démontré qu'un nombre limité de passages devant la flamme (1 à 2) permettait de modifier la réactivité de la surface pour améliorer la mouillabilité de ce matériau.

#### **3.3.2. L'ozonolyse.**

Les surfaces peuvent aussi être modifiées par ozonolyse favorisant l'oxydation de la surface. *Hoffman et al.* [95] ont notamment démontré l'introduction de fonctions peroxydes et hydroperoxydes par ozonolyse sur des surfaces de polypropylène (PP). Les réactions d'ozonolyses peuvent être utilisées seules ou combinées avec des traitements UV. La cinétique de la réaction est favorisée. *Walzak et al.* [96] ont comparé le procédé d'ozonolyse seule et la combinaison UV/ozonolyse sur le polypropylène (PP) et polyéthylène téréphtalate (PET). Les résultats démontrent que l'effet du traitement est clairement dépendant des propriétés du polymère exposé : le PET est ainsi beaucoup plus sensible à la lumière UV ; le PP est quant à lui sensible aux espèces réactives présentes dans le gaz.

#### **3.3.3. Modification de surface par irradiations UV.**

L'irradiation UV peut ainsi être utilisée comme prétraitements sur des surfaces polymères afin d'incorporer des fonctions réactives. L'irradiation va générer des radicaux à la surface du matériau pour former de nouvelles fonctions chimiques par recombinaisons [97]. Ce type de traitement a également été

largement utilisé pour greffer des polymères sur des surfaces en présence de photoamorceurs comme la benzophénone [98].

Yu *et al.* [99] ont aussi greffé du polyacrylamide (PAAM) par irradiations UV sur des membranes de polypropylène (PP) afin d'améliorer les propriétés antiadhésives de ce polymère puisque la présence de fonctions amines semble améliorer sensiblement les propriétés antibactériennes du matériau.

### 3.3.4. Les traitements plasmas.

#### 3.3.4.1. Introduction.

En 1923, Irving Langmuir et Levy Tonks, deux chimistes américains de General Electric, observent le mouvement d'oscillation collective d'un nuage d'électrons pendant une décharge dans le mercure à basse pression. Le terme « *plasma* » est alors introduit pour désigner certaines régions équipotentiellles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Il est assimilé au « quatrième état de la matière ». Dans leur état normal, les gaz sont assimilés à des isolants électriques. Ils ne contiennent donc pas de particules chargées, mais seulement des molécules neutres. En appliquant des champs électriques assez importants, ces gaz deviennent conducteurs et ils s'ionisent dans le volume.

Nous focaliserons cette partie sur l'application d'un champ électrique radiofréquence (RF) pour générer la décharge. Les différents phénomènes induits au moment de cette décharge seront décrits avec l'apparition d'électrons et d'ions libres dans l'enceinte formant un gaz ionisé composé d'espèces chimiques (électrons, ions, radicaux et particules neutres) et de photons. Les particules excitées peuvent revenir à leur état initial par des mécanismes de photoémission et expliquent en partie l'émission d'une lumière par le plasma.

L'efficacité des traitements plasmas sur les modifications de surface des matériaux polymères est actuellement bien reconnue. Cependant, de nombreuses questions restent encore non résolues, principalement dues à la complexité inhérente aux plasmas.

Après une première partie introductive sur les plasmas, les phénomènes se déroulant en phase-hétérogène (plasma-surface) seront ensuite présentés par rapport à l'enceinte utilisée dans notre laboratoire. En effet, pour assurer une bonne qualité et une parfaite reproductibilité d'un traitement, plusieurs paramètres devront être contrôlés. Enfin, nous aborderons la décomposition des précurseurs gazeux utilisés au contact des polymères pour cibler les propriétés pouvant être modifiées.

#### 3.3.4.2. Définitions et composition d'un plasma.

Classiquement, trois types de plasma sont définis :

- Les plasmas **chauds** ; la température des électrons générés est très élevée (autour de  $10^7$  K) et le milieu est totalement ionisé.

- Les plasmas **thermiques** ; le plasma généré à hautes températures, est en équilibre thermodynamique ; toutes les espèces présentes dans le plasma sont à la même température.
- Les plasmas **froids** ; ils décrivent les plasmas dont le degré d'ionisation est faible ( $< 10^{-4}$ ).

Le degré d'ionisation ( $\alpha$ ) définit le rapport des densités des électrons ( $n_e$ ) et des neutres ( $n_n$ ) :  $\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n}$ .

Dans cette partie nous nous concentrerons plus spécifiquement sur l'influence des plasmas froids puisqu'ils ne détruiront pas la surface des polymères contrairement aux deux premiers plasmas. Le gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique se retrouve donc dans un état hors équilibre thermodynamique. L'énergie transmise aux particules est redistribuée au cours des nombreuses collisions induites pour entretenir l'état ionisé. Les électrons créés par le champ électrique entrent en collision avec les molécules de gaz générés. Une ionisation ou dissociation est alors produite avec création de radicaux, le degré d'ionisation de ce type de plasma restent généralement faible :  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$ . Le plasma est donc essentiellement constitué de particules neutres et chargées.

#### 3.3.4.2.1. Les neutres.

Dans les plasmas froids, les neutres (**a**) dominent en nombre toutes les autres espèces contenues dans le plasma. Ils définissent dans leur état fondamental, pour des temps proches du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, des atomes ou molécules ne se dissociant pas spontanément et ne réagissant ni entre eux, ni avec les parois du réacteur. L'équation (40) définit la densité des neutres ( $n_a$ ).

$$N_a = \frac{n_a}{n_a + n_i + n_e} \quad (31)$$

#### 3.3.4.2.2. Les électrons.

Les électrons libres (**e**) constituent quant à eux la véritable source des décharges électriques. A énergie égale, la faible masse relative des électrons explique pourquoi ils sont les principales espèces accélérées. Ils deviennent très énergétiques et induisent la très grande température atteinte entre  $10^5$  et  $10^6$  K. Ils sont dépendants des perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Leur grande mobilité explique aussi pourquoi les électrons sont responsables du phénomène de conductivité des plasmas. La densité des électrons ( $n_e$ ) est reprise dans l'équation (32).

$$N_e = \frac{n_e}{n_a + n_i + n_e} \quad (32)$$

3.3.4.2.3. Les ions.

Lors du phénomène de décharge, les ions (**i**) formés sont tout d'abord dans leur état monochargé avant d'atteindre leurs états multichargés. Par exemple, dans le cas d'un plasma d'Argon et en appliquant une décharge électrique, on peut avoir des ions  $Ar^+$ ,  $Ar^{2+}$ ,  $Ar^{3+}$ . Néanmoins, pendant les décharges réactives usuelles, les ions restent monochargés mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule favorisant la polymérisation en phase gazeuse. Les ions les plus lourds vont entrer en collision avec d'autres molécules de gaz et échanger leur énergie. Ceci influencera directement la température du plasma « froid » ( $< 1\ 000\ K$ ). Les ions existent donc principalement sous forme d'ions positifs, mais dans le cas de gaz électronégatifs (oxygène, halogène, etc...), ils peuvent aussi être décrits sous leur forme négative. Finalement, la masse importante et la faible mobilité de ces espèces explique le comportement différent de celui décrit pour les électrons. La densité des ions (**n<sub>i</sub>**) est décrite à travers l'équation (33).

$$N_i = \frac{n_i}{n_a + n_i + n_e} \quad (33)$$

Attirés par le champ électrique négatif, les ions entrent en collision avec la surface du matériau à traiter. Il en résulte plusieurs effets cinématiques (**Figure 17**) :

- la réflexion des ions et des atomes neutres,
- l'émission d'électrons secondaires injectés vers le plasma,
- l'éjection des atomes du matériau,
- l'implantation d'ion argon,
- le changement de la morphologie de surface.

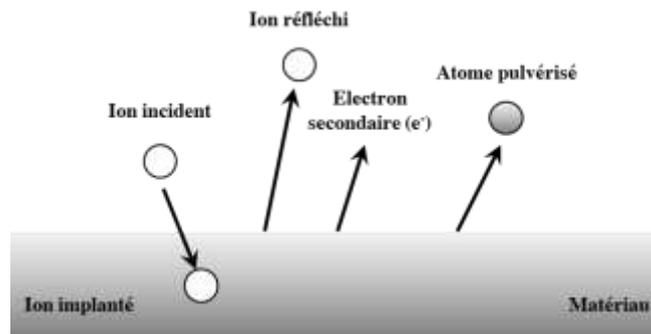


Figure 17. Interactions des ions avec la surface du matériau.

Suivant l'énergie de l'ion incident (**E<sub>i</sub>**) et l'énergie de cohésion du solide (**E<sub>s</sub>**), trois domaines d'énergie sont définis :

- $E_i < E_s$  ;  $E_i$  n'est pas suffisante pour éjecter les atomes du matériau. L'interaction conduit à des échanges électroniques par transitions résonantes et transition Auger.

- ii.  $E_i \approx E_s$  ;  $E_i$  est suffisante pour éjecter des atomes mais reste inefficace pour provoquer des collisions en cascade.
- iii.  $E_i > E_s$  ; l'énergie de l'ion incident est assez grande pour favoriser des collisions multiples. C'est le régime principal de la pulvérisation cathodique.

#### 3.3.4.2.4. Les photons.

Emis le plus souvent par désexcitation des états électroniques, les photons possèdent des énergies bien définies. Ils présentent des longueurs d'onde caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma.

#### ***3.3.4.3. La notion de température électronique.***

La notion de plasma « hors équilibre thermodynamique » répond au principe de la non-équiartition de l'énergie entre les différents états énergétiques d'une molécule : vibration, rotation, translation, état électronique. Il est donc abusif de parler d'une température pour décrire les distributions de chaque classe de particules si chacune d'entre elles est en équilibre statistique. Les notions de température électronique ( $T_e$ ), température des ions ( $T_i$ ) et de température du gaz (des neutres stabilisés) sont alors employées. Pour déterminer l'écart énergétique entre les neutres et les électrons, le concept à deux températures est généralement utilisé. L'expression reprise dans l'équation (34) permet d'exprimer cet écart. Il traduit aussi l'énergie des électrons ( $T_e = 10^4$  K) et des neutres ( $\sim 100$  K).

$$\left(\frac{e \cdot V_i}{h \cdot T_e}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{e \cdot V_i}{h \cdot T_e}\right) = 1,16 \cdot 10^7 \cdot (C \cdot P \cdot R)^2 \quad (34)$$

Avec :

$e$  ; la charge de l'électron (en Coulomb) ;

$V_i$  ; le potentiel d'ionisation du gaz de décharge (en V) ;

$P$  ; la pression (en mmHg : x 1,33 mbar) ;

$C$  ; la constante pour le gaz de décharge considéré ;

$T_e$  ; la température des électrons (en °K) ;

$R$  ; le rayon du réacteur de décharge (en cm) ;

$h$  ; la constante de Planck :  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s.

#### ***3.3.4.4. Les électrons : des acteurs majeurs du plasma.***

##### 3.3.4.4.1. La fonction de distribution en énergie des électrons.

L'influence des électrons dans le plasma est tout d'abord évaluée par leur fonction de distribution et énergie cinétique (*f.d.v.e.*). Cette grandeur complète la valeur d'énergie moyenne des électrons qui devient

insuffisante pour accéder aux différents mécanismes d'excitation et de dissociation en milieu plasma. En effet, les sections efficaces des processus collisionnels électron-molécule varient avec l'énergie des électrons. Le nombre de particules ( $\mathbf{d}_n$ ), pour une espèce donnée, à un temps donné, comprises dans le volume élémentaire  $d^3r$  et donc le vecteur de vitesse est compris dans un volume  $d^3v$ , est repris dans le calcul présenté dans l'équation (35).

$$\mathbf{d}_n = \mathbf{f}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3v d^3r \quad (35)$$

Dans un plasma, l'étude du comportement de la fonction de distribution maxwellienne isotrope  $\mathbf{f}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  par rapport à la diffusion, aux forces extérieurs exercées et aux collisions entre les diverses espèces revient à étudier l'équation de Boltzmann. Par commodités, ce comportement est généralement étudié par une distribution Maxwellienne des vitesses. En considérant un équilibre thermodynamique local, la fonction  $\mathbf{f}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  est reprise dans l'équation (36).

$$\mathbf{f}(\mathbf{v}_e) = n_e \left( \frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{3/2} \cdot \exp\left( \frac{-m_e v_e^2}{2k T_e} \right) \quad (36)$$

Avec :

$m_e$  ; masse de l'électron (g) ;

$v_e$  ; vitesse moyenne électronique ;

$k$  ; constante de Boltzmann :  $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  ;

$T_e$  ; température des électrons ( $^{\circ}\text{K}$ ).

La grandeur  $\mathbf{dn}$  se calcule alors comme indiqué dans l'équation (37).

$$\mathbf{dn} = 4\pi \cdot v_e^2 \cdot \mathbf{f}(v_e) dv_e \quad (37)$$

Cette fonction dépend de paramètres comme la puissance, la fréquence, la géométrie du réacteur. Ainsi, pour une puissance fournie à forte pression, la *f.d.v.e.* se déplace vers les plus faibles énergies entraînant la diminution de l'énergie cinétique des électrons. Par contre, à faible pression, cette fonction se déplace vers les plus grandes énergies. Les électrons deviennent plus énergétiques et leur libre parcours moyen plus important. Si l'on considère l'énergie électronique comprise entre 1 et 3 eV, la population électronique est capable de produire une excitation vibrationnelle, électronique ou une ionisation des espèces moléculaires.

#### 3.3.4.4.2. Le transfert d'énergie électron-molécule dans la phase gazeuse.

Les collisions entre les électrons et les molécules de gaz peuvent être de nature élastiques ; une faible partie de l'énergie des électrons est transférée à la molécule favorisant l'augmentation de l'énergie translationnelle du gaz, ou inélastiques ; l'énergie interne de la molécule (électronique, vibrationnelle, rotationnelle) est modifiée avec éventuellement perte ou création de particules (dissociation, ionisation, attachement électronique) et émission de photons d'énergie  $h\nu$ . Les réactions générales induites par ces mécanismes sont reprises dans le **Tableau 9**.

**Tableau 9. Les réactions induites par le transfert d'énergie électron-molécule dans la phase gazeuse.**

<b>Les réactions engendrées</b>	<b>Equations</b>
<i>Excitation électronique</i>	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
Relaxation	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation de Penning	$A^* + B \rightarrow B^+ + e^- + A$
<i>Dissociation</i>	$AB_x + e^- \rightarrow AB_{x-1} + B^-$
<i>Ionisation</i>	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$
<i>Attachement électronique</i>	$A + e^- \rightarrow A^-$

Les transferts d'énergie entre les différents états d'excitation dépendent directement de la section efficace du processus considéré et de l'énergie des électrons (**E**) :

- $E < 1$  eV ; les électrons modifient préférentiellement l'énergie vibrationnelle de la molécule pour une fraction de puissance transférée de 80 %.
- $1 < E < 2$  eV ; l'excitation électronique est favorisée pour une fraction transférée comprise entre 20 et 80%.
- $E > 2$  eV ; le phénomène d'ionisation apparaît pour une faible fraction de puissance.

Finalement le nombre de réactions (**r**) par unité de volume et par seconde peut s'exprimer par la relation reprise dans l'équation (38).

$$\mathbf{r} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{n}_e \cdot \mathbf{N} \quad (38)$$

Avec :  $n_e$  ; la densité électronique ;

$N$  ; la concentration du réactant ;

$K$  définit la fréquence de réaction. Sa relation est reprise dans l'équation (39).

$$\mathbf{K} = \int_0^{+\infty} \left( \frac{2\mathbf{E}}{\mathbf{m}_e} \right)^{1/2} \sigma(\mathbf{E}) \mathbf{f}(\mathbf{E}) \mathbf{dE} \quad (39)$$

$E$  ; énergie de l'électron ;

$m_e$  ; la masse de l'électron ;

$\sigma(E)$  ; la section efficace de la réaction ;

$f(E)$  ; la fonction de distribution en énergie des électrons.

Dans le domaine des traitements de surface par plasma, deux grandes catégories se distinguent : les plasmas développés à **pression atmosphérique** et **sous vide**. Une revue bibliographique visant les matériaux polymères sera présentée dans la suite de paragraphe.

### 3.3.4.5. Les traitements plasmas développés à pression atmosphérique.

#### 3.3.4.5.1. Via la décharge couronne.

La décharge couronne (ou *traitement corona*) est induite par l'ionisation d'un gaz. Un courant continu est appliqué entre deux électrodes portées à fort potentiel de courant par un générateur haute-tension (HT). Au niveau de la région ionisée, diverses espèces sont présentes : ions, radicaux libres, électrons, molécules dans un état excité. Un champ électrique non homogène est alors produit sur un petit volume. Concrètement, l'amorçage de la décharge est créé par un arc électrique entre les deux électrodes. Cet arc induit un flux continu de gaz ionisé qui permettra de traiter la surface du matériau ciblé (**Figure 18**).

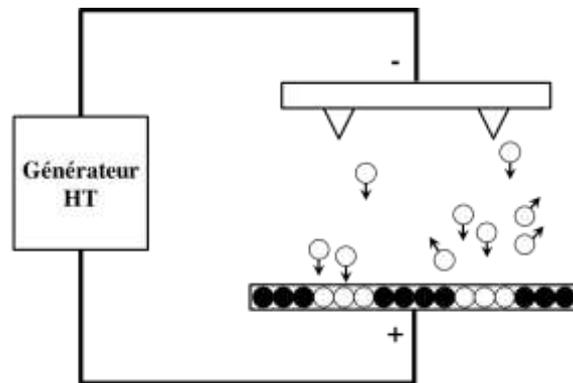


Figure 18. La décharge couronne.

La technique s'applique aux objets de forme simple. Sa simplicité explique son succès à l'échelle industrielle. Elle est utilisée depuis plusieurs années dans le traitement de films plastiques. Cependant, le fait de travailler à pression atmosphérique engendre des instabilités au niveau des charges. Les densités de courant élevées provoquent aussi l'élévation de la température des gaz. Toutes ces caractéristiques peuvent entraîner une dégradation locale de la surface traitée.

Généralement, cette technique entraîne l'oxydation de la surface qui intervient après la décharge par un processus faisant majoritairement intervenir les radicaux libres [100]. Le traitement permet de modifier l'énergie de surface d'un matériau pour faciliter son impression ou sa métallisation. Ce procédé a notamment été étudié sur la mouillabilité de films polyéthylène [101-103], polyéthylène téréphtalate [103, 104], polypropylène biorienté (BOPP) [102], de tissus en polyesters [105], des fibres de polyéthylène de masses molaires élevées (UHMWPE) [106], des silicones, de copolymères d'éthylène acétate de vinyle (EVA) [107]. En plus des propriétés visées, ces études ont également étudié leur stabilité dans le temps ; principal inconvénient de ces procédés.

### 3.3.4.5.2. Via la décharge barrière diélectrique.

Pour pallier à ces instabilités, un deuxième type de plasma à pression atmosphérique peut être utilisé : les plasmas par décharge à barrière diélectrique (*DBD*). Cette décharge se traduit par un plasma froid hors équilibre généré à pression atmosphérique entre deux électrodes, la première électrode étant recouverte d'un matériau diélectrique. Pour éviter le phénomène d'instabilité des charges et l'augmentation locale de la température, un courant alternatif HT est appliqué (**Figure 19**).

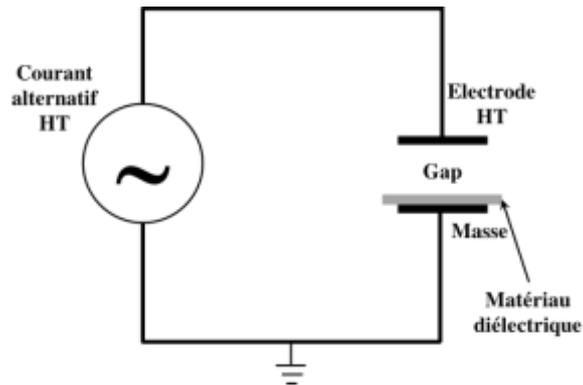


Figure 19. La décharge barrière diélectrique (DBD).

Ce type de procédé est utilisé industriellement pour améliorer les propriétés d'adhésion de certains polymères. Par ajout de groupements polaires, les propriétés de mouillabilité de polyoléfines peuvent être améliorées par cette technique. *Goossens et al.* [108] ont par exemple étudié les décharges DBD à pression atmosphérique obtenues à partir de mélanges Hélium/Argon comme gaz support et d'additifs réactifs tels que des hydrocarbures, de l'hydrogène et de l'azote pour : déposer des films polymères, nettoyer des substrats Ag et Cu, activer des surfaces de polyuréthane (PU) et d'acier. Les modifications de surface engendrées par traitements DBD ont également été étudiées sur des films polyéthylène téréphtalate (PET) [109-111], poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [112], polyuréthane (PU) [111]. Il en ressort principalement des modifications de propriétés structurales et morphologiques qui impliquent l'augmentation du caractère hydrophile des surfaces traitées et donc l'augmentation des propriétés d'adhésion des polymères traités.

Par ailleurs, la faible stabilité dans le temps des traitements développés à pression atmosphérique reste un désavantage majeur qui nécessite une utilisation rapide après traitement du matériau pour éviter de perdre le bénéfice des propriétés modifiées.

3.3.4.6. Les plasmas générés sous vide.

3.3.4.6.1. La décharge.

Les **plasmas sous vide** se révèlent alors comme une solution alternative de choix pour traiter et modifier de façon plus durable la surface des matériaux polymères. Ces traitements sont réalisés dans un réacteur fermé, placé sous vide (de  $10^{-5}$  à 10 mbar). L'équipement comprend un bloc de pompage, une enceinte étanche et une source d'excitation. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, nous nous focaliserons sur une décharge électromagnétique RF permettant de fonctionner à une fréquence de 13,56 MHz. Les plasmas type RF peuvent être de type capacitif ou inductif (**Figure 20**).

La structure spatiale de la décharge capacitive (**a**) est composée de trois zones distinctes :

- l'espace sombre cathodique ou gaine ionique au voisinage de l'électrode HT (**cathode**),
- la lueur négative (**zone lumineuse**).
- une gaine étroite sombre près de l'électrode de masse (**anode**).

Dans la configuration d'une décharge générée à partir d'une source RF de type inductif (**b**), le plasma oscille dans le champ.

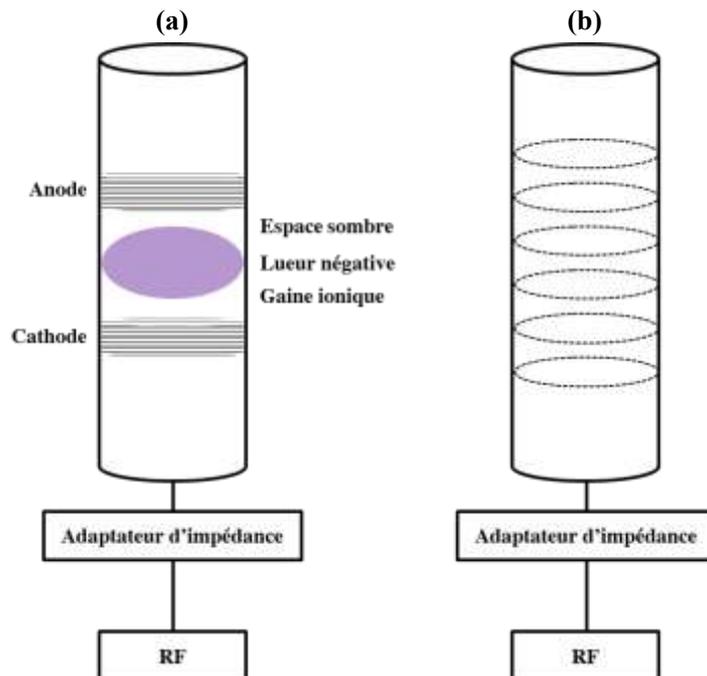


Figure 20. Plasma généré avec une source RF de type capacitif (a) et inductif (b).

Dans le cas d'une décharge capacitive, la gaine est constituée essentiellement d'ions de densité  $n_i$  et de vitesse moyenne  $v_i$ . Cette zone reste dépourvue d'électrons. Cette différence de répartition s'explique par la différence de mobilité dans le milieu. Les zones proches des parois (isolées ou non) présentent des caractéristiques particulières qui les distinguent du volume du plasma. L'électroneutralité induite oblige l'égalité entre les flux d'ions ( $F_i$ ) et d'électrons ( $F_e$ ).

Une zone dépourvue d'électrons et riche en ions se crée donc dans la gaine : le plasma est perturbé par ce potentiel et forme une zone où l'électronneutralité est modifiée (gaine ionique). Un état stationnaire est atteint lorsque la charge négative, attirant les ions positifs et repoussant les électrons, permet d'équilibrer les flux d'ions et d'électrons. L'élément venant perturber le plasma se place alors à un potentiel flottant. Un champ électrique apparaît : les ions sont accélérés vers l'élément flottant et les électrons repoussés vers le plasma. Finalement, le plasma ne peut être maintenu que par des collisions électrons-molécules. La tension RF appliquée mais aussi l'influence des gaines jouent un rôle primordial sur le processus de gain d'énergie des électrons.

A basse pression, les décharges générées sont plus stables et les réactions dans le plasma plus faciles à appréhender et contrôler. Les électrons créés par le champ électromagnétique demeurent très énergétiques et ionisent les particules de gaz. L'optimisation de la pression au sein de l'enceinte est un paramètre primordial puisque si elle est trop élevée, les électrons deviendront moins énergétiques et l'étape d'ionisation sera moins importante. Au contraire, si la pression dans le dispositif est trop basse (de l'ordre du  $10^{-3}$  mbar), les électrons seront trop énergétiques mais il y aura moins de particules en volume et donc moins de réactions à la surface du matériau traité. L'efficacité du plasma est donc soumise à l'optimisation d'une pression stable dans le réacteur.

### 3.3.4.6.2. Les réactions générales induites en phase hétérogène.

Le plasma peut induire une grande diversité de réactions à la surface du matériau traité. Il peut conduire à une modification chimique (nettoyage, greffage), à un phénomène de gravure ou de dépôts. La modification d'une surface se fait généralement en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le champ électromagnétique et les molécules de gaz créés vont générer la collision entre les électrons et le transfert d'énergie qui constitue l'étape d'ionisation ou de dissociation avec création de radicaux. Les espèces excitées vont ensuite diffusées dans l'enceinte du réacteur et à la surface du matériau. Plusieurs types de réactions peuvent alors intervenir à la surface : l'implantation, le transfert d'énergie, la création ou la destruction de liaisons.

La réactivité des surfaces se déroule en phase hétérogène et dépend principalement de la nature des sites réactifs et des propriétés physico-chimiques de l'espèce incidente. La complexité des phénomènes générés dans le plasma en interaction avec le polymère sera décrite dans la **Figure 21 [113]**.

Les principaux phénomènes produits en phase hétérogène sont donc les suivants : [113]

- Absorption des radicaux sur les surfaces spécifiques [114] ;
- Réactions formant des produits intermédiaires ou stables [114] ;
- Bombardement ionique [114] ;
- Réflexion des particules et de l'énergie pendant l'étape de bombardement ionique [114, 115] ;
- Implantation ionique et production de défauts [116] ;
- Pulvérisation [117, 118] ;

- Diffusion des espèces adsorbées [117, 119] ;
- Redéposition des espèces désorbées [120] ;
- Gravure de la surface [121] ;
- Désorption induite par les électrons [117, 122, 123] ;
- Emission électronique [117, 124] ;
- Procédés photostimulés [125] ;
- Procédés donnant naissance à des espèces métastables [126].

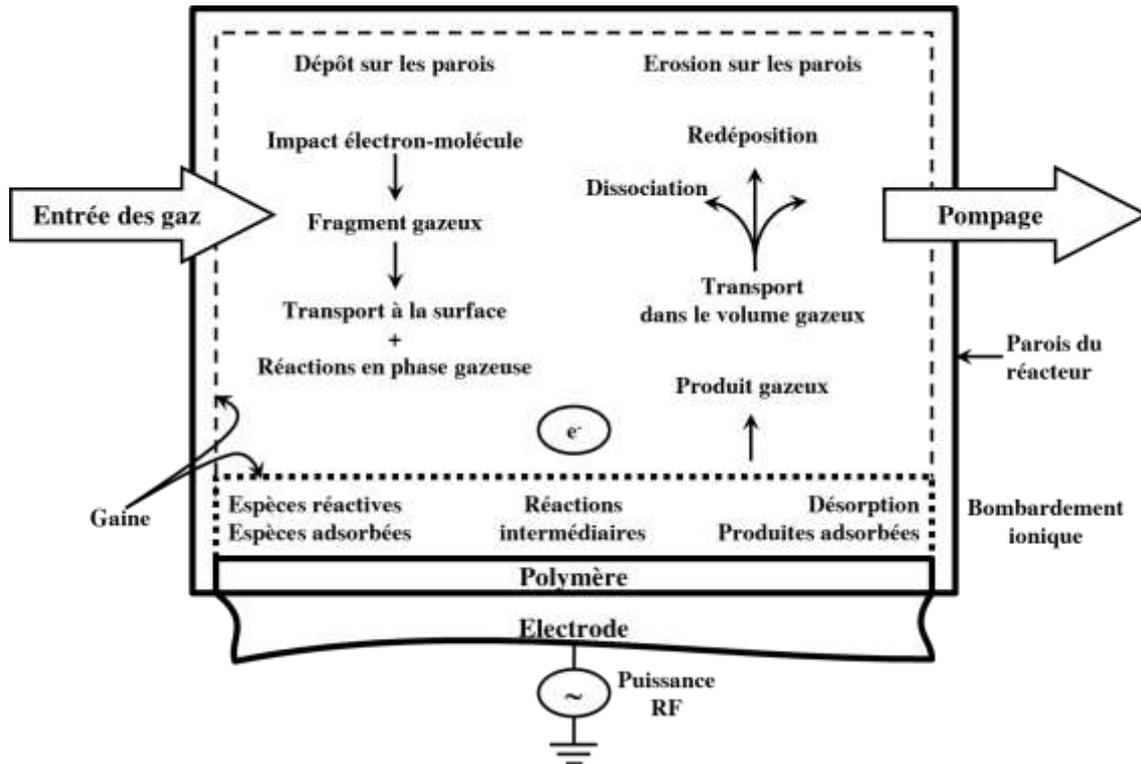


Figure 21. Processus microscopiques ayant lieu lors d'un traitement plasma sur un matériau polymère [113].

Le contrôle des réactions et de la cinétique à la surface du film pendant le procédé plasma est crucial pour le succès du traitement. La cinétique des réactions induites, les phénomènes de transport des espèces réactives et les différentes interactions plasma-surface sont autant de facteurs qui influencent l'efficacité du traitement pour modifier les propriétés et la structure du traitement.

3.3.4.6.3. Les contributions des différentes espèces dans le plasma.

**L'action des neutres :**

En se rapprochant d'une surface, une espèce peut être piégée après avoir circulé sur une certaine distance de la surface. L'espèce s'arrête au contact d'un site de haute énergie de liaison et décrit le phénomène d'adsorption pouvant être physique ou de chimisorption.

**L'action des ions :**

Les ions ne répondent pas à la variation du signal RF (13,56 MHz). Les espèces chargées ne peuvent pas s'écouler à la surface, mais s'accumulent pour former une gaine électrique provoquant l'augmentation du champ électrique local. Lorsque la décharge est positive, une gaine de charges positives se forme. Par ailleurs, au cours de l'alternance négative, les espèces créées vont tout d'abord neutraliser cette gaine d'un point de vue électrique avant de réagir avec la surface. Les charges négatives ainsi déposées seront neutralisées dans l'alternance positive. Finalement, il n'y aura pas d'interactions avec la surface mais plutôt des interactions entre les différentes espèces générées dans le plasma.

**L'action des électrons :**

L'action des électrons peut être de quatre types :

- Emission d'électrons secondaires ; le bombardement électronique va induire l'émission d'électrons à la surface du matériau.
- Dissociation de molécules adsorbées ; elle résulte d'un mécanisme d'excitation électronique. La particule excitée peut se désorber sous forme d'atomes, de molécules neutres à l'état fondamental, d'ions, ou de métastables si l'énergie acquise est suffisante.
- Activation de réactions chimiques ; le bombardement électronique peut fournir l'énergie d'activation nécessaire à la réaction chimique entre une espèce gazeuse adsorbée et la surface.
- Phénomènes physiques à la surface ; ils sont dépendant des propriétés de surface soumise au bombardement électronique.

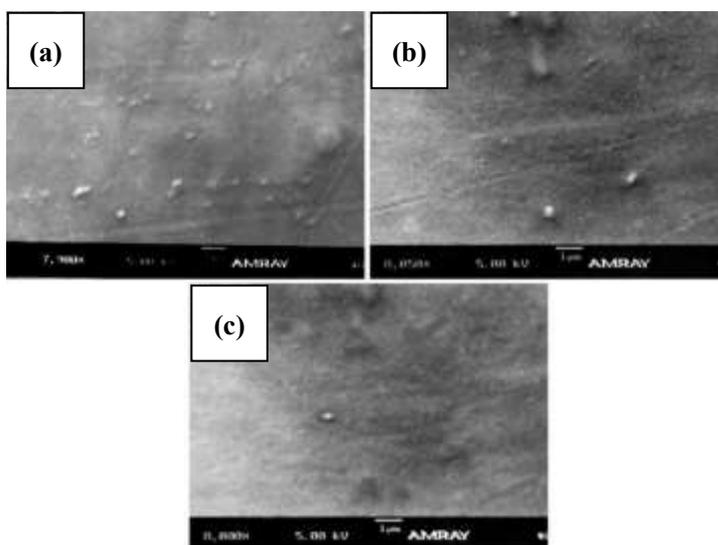
**L'action des photons :**

La lumière du plasma émet dans l'infrarouge, le visible et l'ultraviolet. L'absorption par le matériau ou les adsorbats dans le domaine du visible et de l'infrarouge est faible. Lorsque l'énergie des photons augmente (dans le domaine de l'UV), la formation de radicaux libres directement à l'intérieur du matériau est favorisée.

### 3.3.4.6.4. Les principaux effets observés lors des traitements de surface de matériaux polymères en fonction des précurseurs gazeux.

Lors d'un traitement de surface, quatre effets importants sont observés en fonction des précurseurs gazeux utilisés. *Liston et al.* [127] ont notamment publié une revue généraliste sur les modifications envisageables sur des surfaces polymères en fonction des précurseurs utilisés afin d'améliorer les propriétés d'adhésion.

Le premier effet consiste à « nettoyer la surface » par plasma en retirant spécifiquement les contaminants organiques et les produits de basse masse moléculaire. *Lai et al.* [128] ont par exemple étudié cet effet sur des surfaces de PET traitées par un plasma d'Argon en enregistrant des images MEB de  $12\ \mu\text{m}$  x  $8\ \mu\text{m}$  (**Figure 22**). L'image de l'échantillon vierge (**a**) est dominée par des irrégularités liées à la nature intrinsèque de l'échantillon. L'échantillon traité pendant 6 secondes à 500 W fait encore apparaître ces irrégularités, mais la surface devient plus lisse (**b**). En doublant la durée du traitement à 12 secondes à une puissance maintenue de 500 W, la surface devient de plus en plus lisse et les irrégularités disparaissent (**c**). Ces résultats montrent l'efficacité de ces traitements pour atténuer les imperfections de surface qui constituent des zones préférentielles d'attaque du précurseur gazeux. Ceci trouve une explication dans le bombardement de la surface par les particules suffisamment énergétiques formées dans le plasma.



**Figure 22.** Images MEB enregistrées au grossissement x 8 000 sur un échantillon de polyéthylène téréphtalate vierge (a), et des échantillons traités par un plasma d'Argon pendant 6 secondes (b) et 12 secondes (c) à 500 W [128].

Lorsque ces conditions de réactions sont maintenues, l'ablation et l'attaque du polymère ont lieu avec modification de la rugosité. Cet effet se distingue du nettoyage par la quantité de matériau retiré [128]. Cette action a notamment été étudiée par *Gomathi et al.* [129] sur des changements de morphologie de surface de films polypropylène vierge (**a**) et traités par un plasma d'Argon développé à une puissance de 110 W, une pression de  $2.10^{-3}$  mbar et un débit de 15 sccm pendant 2 (**b**) et 10 min (**c**) (**Figure 23**). Ces

conditions favorisent l'augmentation de la rugosité de surface et donc indirectement l'énergie de surface de ces matériaux. L'impact des espèces actives générées par le plasma d'Argon explique ce phénomène.

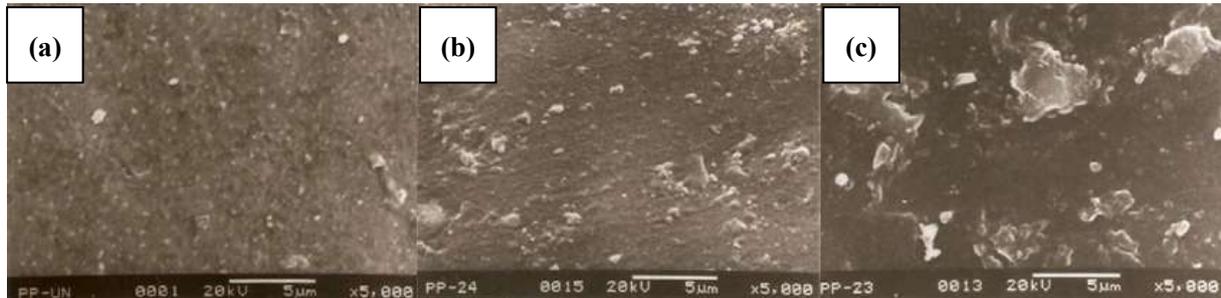


Figure 23. Images MEB d'un échantillon polypropylène vierge (a), et d'échantillons traités par un plasma d'Argon à la puissance de 110 W, à une pression de 0,2 mbar et un débit 15 sccm pendant 2 min (b) et 10 min (c) [129].

L'effet d'un plasma d'Argon (à une puissance de 1,7 W) sur des échantillons polyéthylène a aussi été étudié par *Svorcik et al.* [130] (Figure 24). Le film HDPE fait apparaître après traitement une structure lamellaire, fibrilleuse (b). En revanche, un arrangement sphérolitique (« stries ») semble apparaître à la surface de l'échantillon LDPE traité (d) validant la différence de cristallinité entre ces matériaux. Les régions amorphes du polymère seront donc préférentiellement dégradées par le traitement plasma ; les zones cristallines seront atteintes dans un second temps. Ainsi, la rugosité du polyéthylène HDPE sera plus prononcée après traitements plasma que celle du LDPE.

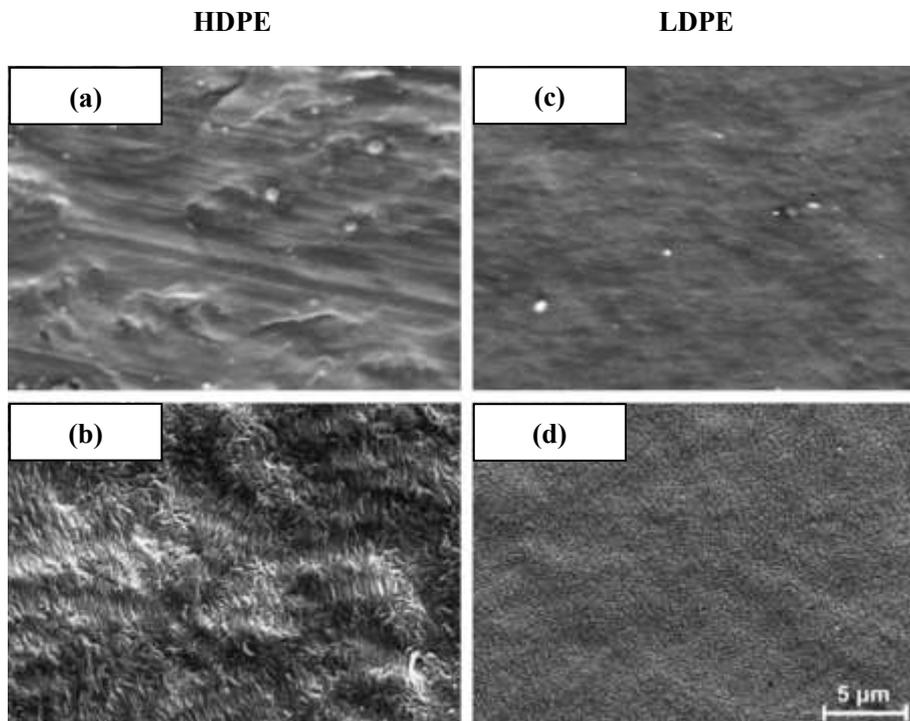


Figure 24. Images MEB de films polyéthylène HDPE et LDPE avant traitements (a) et (c) et après un traitement plasma d'Argon développé à la puissance de 1,7 W pendant 400 secondes (b) et (d) [130].

*Kay et al.* [131] ont aussi évalué les modifications de matériaux fluorocarbonés par des traitements plasma etching et de polymérisation. Cette étude s'est focalisée sur la description des mécanismes contrôlant ces deux types de plasma via des caractérisations structurales avant d'envisager les propriétés physiques modifiées.

La **réticulation des couches de surfaces** est également possible. Ce phénomène a tout d'abord été relié à l'action de gaz inertes. Il intervient lorsque le polymère est exposé à un plasma de gaz noble (He, Ar, ...) pouvant générer des radicaux libres mais sans ajouter de nouvelles fonctions chimiques de surface. Les radicaux peuvent réagir avec des radicaux de la surface ou avec d'autres chaînes du polymère. Ce phénomène a pu être étudié sur de nombreux matériaux polymères ; polyéthylène [130], polypropylène [129, 132, 133], PMMA [132] et PET [4, 132, 134-136].

Finalement, le dernier effet consiste à **modifier la composition chimique des surfaces traitées**. Cet effet est actuellement le plus étudié. Il permet d'ajuster la réactivité de surface des matériaux vis-à-vis du milieu extérieur. Typiquement, un plasma « réactif » sera utilisé pour former des groupes fonctionnels polaires et modifier les propriétés de mouillabilité de surface. Inversement, ce procédé peut également être repris pour augmenter le caractère hydrophobe des surfaces en diminuant leur polarité. Les changements de compositions chimiques seront principalement fonction des précurseurs gazeux utilisés dans le réacteur. Dans le cadre de ce projet, les recherches ont aussi portées sur l'étude de précurseurs gazeux fluorés, particulièrement sur  $CF_4$  et  $C_2F_6$ .  $CF_4$  a été largement utilisé et étudié en combinaison avec  $O_2$  [137-139] sur différents matériaux polymères polyéthylènes [50, 140], polystyrène [141], polycarbonates (PC) [142], des films époxy [143] afin d'améliorer le caractère hydrophobe de leur surface. Selon les conditions appliquées, ce type de plasma va générer des groupements fluorés, type  $CF_x$ , ajustables en fonction des propriétés ciblées. *Di Mundo et al.* [141] ont étudié ce dernier effet sur des surfaces de polystyrène. La **Figure 25** reprend des images MEB enregistrées. L'image (a), décrivant le polymère vierge, est comparée avec celles enregistrées pour des échantillons traités à 150 W pendant 5 minutes à partir des précurseurs  $CF_4$  (100%) (b) et  $O_2$  (17 (c) et 100 % (d)). La rugosité d'une surface est généralement évaluée par sa grandeur rms (*Roughness Mean Square*). L'efficacité des traitements est clairement mise en évidence : la valeur initiale est doublée après traitement à partir du précurseur gazeux fluoré.

L'influence du précurseur  $C_2F_6$  a également été étudié sur les matériaux polymères [138, 144], mettant en évidence la formation de fluor atomique [50] et favorisant la modification du caractère hydrophobe des surfaces traitées [145].

En plus des traitements « etching », les précurseurs gazeux choisis sur l'enceinte de traitements de notre laboratoire nous ont également permis d'envisager la modification de surfaces des polymères par des plasmas « azotés » combinés ou non avec des plasmas de type « oxygénés ». Les traitements développés via  $N_2$  ont notamment été combinés avec une atmosphère fluorée sur des films de polypropylène (PP) et polyéthylène téréphtalate (PET) pour former une couche barrière contre la perméation de certains solvants et carburants [51]. L'influence du précurseur  $N_2$  a également été combinée avec de l'Argon sur des copolymères de PMMA pour confirmer l'efficacité de ces traitements dans le contrôle des modifications

des surfaces [146]. Plus généralement, ces traitements ont aussi été explorés afin d'identifier les propriétés macroscopiques modifiées des polymères [108], pour améliorer leur propriété d'adhésion [147] en modifiant la composition de surface [148].

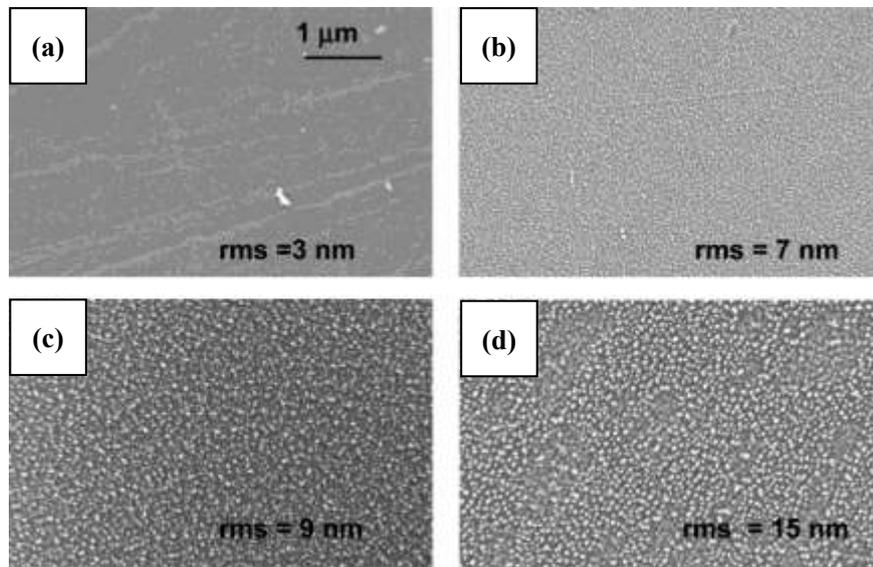


Figure 25. Images MEB d'un échantillon polystyrène vierge (a), et d'échantillons traités à 150 W pendant 5 min. à partir des précurseurs CF<sub>4</sub> (100 %) (b), et O<sub>2</sub> à 17% (c) et 100 % (d) [141].

L'effet d'un traitement plasma de nature « azotée » sur la morphologie de surfaces polyuréthane a également été étudié par *Sanchis et al.* [149] (Figure 26). La puissance du traitement est fixée à 300 W, le flux de diazote à un taux de 100 sccm et la pression entre 0,31 et 0,32 mbar. La durée du traitement va directement influencer la modification de la rugosité initiale du matériau. Le film non traité (a) présente une surface relativement lisse qui va progressivement tendre vers la formation de micro-craquelures.

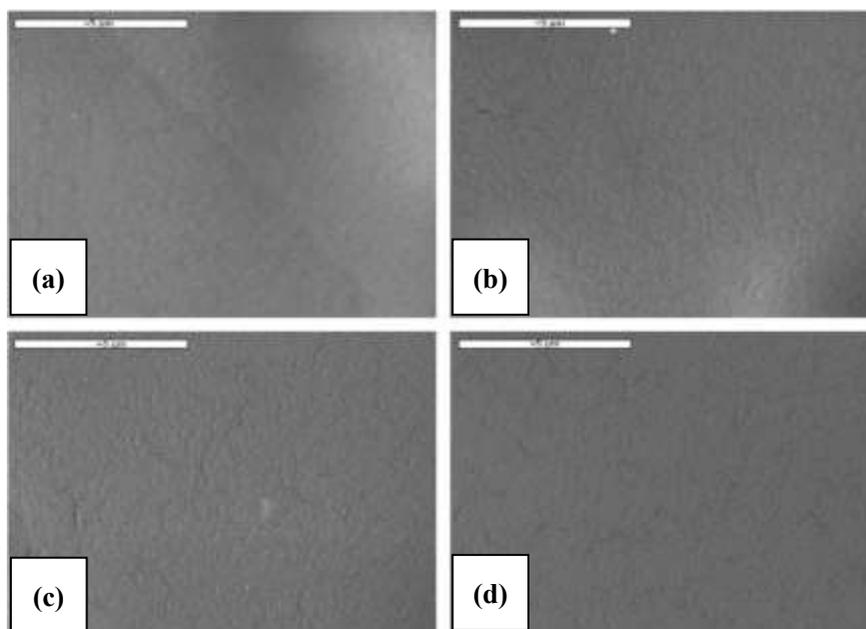


Figure 26. Images MEB enregistrées au grossissement x 10 000 sur un film polyuréthane non traité (a), et des films traités par un plasma « azoté »  $N_2$  pendant 2 min. (b), 10 min. (c) et 20 min. (d) [149].

Les seconds traitements faisant intervenir le dioxygène  $O_2$  comme précurseur ont aussi été largement étudiés [136, 150].

#### 3.3.4.7. Bilan sur les traitements plasma.

Les avantages de ces traitements dans la modification de surface de matériaux polymères sont donc nombreux :

- Les modifications se concentrent sur l'extrême surface (de l'ordre du nanomètre) ;
- Les propriétés intrinsèques du matériau restent inchangées dans des conditions de traitements adaptées ;
- Le traitement est uniforme ;
- Des objets de forme plus ou moins complexes peuvent être modifiés ;
- Il est possible d'ajuster la fonctionnalisation de surface en fonction du gaz utilisé ;
- Cette technique peut être qualifiée de « propre » puisqu'elle ne génère pas de déchets.
- Aucun solvant n'est utilisé contrairement aux traitements chimiques, évitant notamment le phénomène de gonflement du matériau.

Par conséquent, la diversité des solutions apportées par les traitements physiques permet d'envisager de nombreuses applications par rapport aux propriétés ciblées. Néanmoins, la réactivité post traitement plasma reste un inconvénient majeur pour cette technique. La formation de radicaux à la surface demeure incontournable et entraîne la formation de fonctions oxygénées qui rendront plus ou moins instables la surface traitée en fonction des conditions appliquées. Ainsi, nous porterons une attention toute particulière à surveiller l'évolution temporelle des surfaces traitées.

Hormis la versatilité sur le gaz (seuls  $F_2$  ou  $F^*$  peuvent être choisis), la fluoration présente les mêmes avantages et inconvénients. La combinaison plasma/fluoration a été envisagée pour la première fois pour pallier à ces inconvénients. La démarche consiste à étudier les traitements séparément avant de les combiner. Les paramètres de la fluoration à température ambiante (débit gazeux, temps de traitements, dilution du gaz) étant plus limités que pour le plasma, elle a été investiguée en premier pour comparer les réactivités des matières et définir le polymère de référence de cette thèse. Le chapitre 2 du manuscrit lui est consacré.

### Références.

1. Friedel, R.D., *Pioneer plastic: the making and selling of celluloid*. 1983: University of Wisconsin Press. 153.
2. Yilgor, I., et al., *Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces*. *Polymer*, 2012. **53**(6): p. 1180-1188.
3. Tarrade, J., et al., *Texturation and superhydrophobicity of polyethylene terephthalate thanks to plasma technology*. *Applied Surface Science*, 2014. **292**: p. 782-789.
4. Fernández-Blázquez, J.P., et al., *Superhydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011. **357**(1): p. 234-238.
5. Owens, D.K. and R.C. Wendt, *Estimation of the surface free energy of polymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
6. Moosheimer, U. and C. Bichler, *Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packagings*. *Surface and Coatings Technology*, 1999. **116-119**(0): p. 812-819.
7. Hedenqvist, M.S., et al., *Multi-layer modeling of diffusion of water in acrylamide-grafted aliphatic polyesters*. *Polymer Engineering & Science*, 1998. **38**(8): p. 1313-1323.
8. Bret, B., J.C. Keister, and E.R. Cooper, *Diffusion in heterogeneous media*, in *Controlled-Release Technology*. 1987, American Chemical Society. p. 34-48.
9. Paul, D.R., *Fundamentals of transport phenomena in polymer membranes*, in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, E. Drioli and L. Giorno, Editors. 2010, Elsevier: Oxford. p. 75-90.
10. Zhang, S.W., *State-of-the-art of polymer tribology*. *Tribology International*, 1998. **31**(1-3): p. 49-60.
11. Fan, F. and T. Miyashita, *Tribology of Fluorinated Polymer Langmuir-Blodgett films on hard disk*. *Thin Solid Films*, 2003. **434**(1-2): p. 239-243.
12. Myshkin, N.K., M.I. Petrokovets, and A.V. Kovalev, *Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer*. *Tribology International*, 2005. **38**(11-12): p. 910-921.
13. Mehmet, D., *The History of Polyethylene*, in *100+ Years of Plastics.*, E.T. Strom and Rasmussen, S. C., Editors. 2011, American Chemical Society. p. 115-145.
14. Ziegler, K., K. Schneider, and J. Schneider, *Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtriisobutyl als Reduktionsmittel statt Lithiumaluminiumhydrid*. *Angewandte Chemie*, 1955. **67**(16): p. 425-425.
15. Natta, G., et al., *Crystalline High Polymers of  $\alpha$ -olefins*. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**(6): p. 1708-1710.
16. Morris, P.J., *Polymer pioneers: A popular history of the science and technology of large molecules*. 2005: Chemical Heritage Foundation. 88.
17. Wunsch, J.R., *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*. 2000: Rapra Technology Limited.
18. Sammon, C., J. Yarwood, and N. Everall, *A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols*. *Polymer*, 2000. **41**(7): p. 2521-2534.
19. Wall, L.A., *Fluoropolymers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. Vol. 10. 1972, New York: Wiley Interscience. 316.
20. Feiring, A.E., *Fluoroplastics*, in *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, R.E. Banks, B.E. Smart, and J.C. Tatlow, Editors. 1994, Plenum Press: New York. p. 339-372.

21. Ameduri, B. and B. Boutevin, *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*. 2004, Amsterdam: Elsevier.
22. Moore, A.L., *Fluoroelastomers Handbook; the Definitive User's Guide and Data Book*. Plastic Design Library. 2006, Norwich, NY: William Andrew Publishing.
23. Ibeh, C.C., *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. 2011: Taylor & Francis. 640.
24. Ebnesajjad, S., *Fluoroplastics*. 1st ed. Melt Processible Fluoroplastics The Definitive User's Guide and Handbook. Vol. 2. 2002, Norwich, NY: William Andrew Publishing.
25. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends*. Chemical Reviews, 2009. **109**(12): p. 6632-6686.
26. Boschet, F. and B. Ameduri, *(Co)polymers of Chlorotrifluoroethylene: Synthesis, Properties, and Applications*. Chemical Reviews, 2014. **114**(2): p. 927-980.
27. Smith, D.W., et al., eds. *Advances in Fluorine-Containing Polymers*. ACS Symposium Series. Vol. 1106. 2012, American Chemical Society. 0.
28. Boday, D.J., *The State of Fluoropolymers*, in *Advances in Fluorine-Containing Polymers*. 2012, American Chemical Society. p. 1-7.
29. Smith, D.W., S.T. Iacono, and S.S. Iyer, *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*. 2014, Hoboken, New Jersey: Wiley. 672.
30. Castner, D.G. and B.D. Ratner, *Biomedical surface science: Foundations to frontiers*. Surface Science, 2002. **500**(1-3): p. 28-60.
31. Deldime, M., et al., *Reactivity assay of surface carboxyl chain-ends of poly(ethylene terephthalate) (PET) film and track-etched microporous membranes using fluorine labelled- and/or 3H-labelled derivatization reagents: tandem analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and liquid scintillation counting (LSC)*. Applied Surface Science, 1995. **90**(1): p. 1-14.
32. Croll, T.I., et al., *Controllable surface modification of Poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by hydrolysis or aminolysis I: Physical, chemical, and theoretical aspects*. Biomacromolecules, 2004. **5**(2): p. 463-473.
33. Tanahashi, M., et al., *Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: improvement in adhesion to substrate by HCl treatment*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1995. **6**(6): p. 319-326.
34. Sheng, E., et al., *Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1995. **9**(1): p. 47-60.
35. Kong, J.S., D.J. Lee, and H.D. Kim, *Surface modification of low-density polyethylene (LDPE) film and improvement of adhesion between evaporated copper metal film and LDPE*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(7): p. 1677-1690.
36. Goddard, J.M., J.N. Talbert, and J.H. Hotchkiss, *Covalent Attachment of Lactase to Low-Density Polyethylene Films*. Journal of Food Science, 2007. **72**(1): p. E036-E041.
37. Lee, J.A. and T.J. McCarthy, *Polymer surface modification: Topography effects leading to extreme wettability behavior*. Macromolecules, 2007. **40**(11): p. 3965-3969.
38. Wu, J., et al., *Fabrication of superhydrophobic surfaces with double-scale roughness*. Materials Letters, 2010. **64**(11): p. 1251-1253.
39. Di Mundo, R., F. Palumbo, and R. d'Agostino, *Influence of chemistry on wetting dynamics of nanotextured hydrophobic surfaces*. Langmuir, 2009. **26**(7): p. 5196-5201.

40. Anand, M., J.P. Hobbs, and I.J. Brass, *Surface fluorination of polymers*, in *Organofluorine Chemistry*, R.E. Banks, B.E. Smart, and J.C. Tatlow, Editors. 1994, Springer US. p. 469-481.
41. Sanderson, R., et al., *Fluorination rates of polyolefins as a function of structure and gas atmosphere*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1994. **41**(2): p. 563-581.
42. Du Toit, F.J., et al., *The effect of surface fluorination on the wettability of high density polyethylene*. Journal of Fluorine Chemistry, 1995. **74**(1): p. 43-48.
43. Carstens, P.A.B., S.A. Marais, and C.J. Thompson, *Improved and novel surface fluorinated products*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **104**(1): p. 97-107.
44. Lee, B.K. and J.S. Rho, *Hydrophilic modification of Low Density Polyethylene film by Direct Fluorination*. Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 2001. **12**(4): p. 353-366.
45. Ferraria, A.M., J.D. Lopes da Silva, and A.M. Botelho do Rego, *Optimization of HDPE direct fluorination conditions by XPS studies*. Journal of Fluorine Chemistry, 2004. **125**(7): p. 1087-1094.
46. Kharitonov, A.P., et al., *Direct fluorination - Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles*. Journal of Fluorine Chemistry, 2005. **126**(2): p. 251-263.
47. Kharitonov, A.P., et al., *The kinetics and mechanism of the direct fluorination of polyethylenes*. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2005. **88**(3): p. 201-212.
48. Kharitonov, A.P. and B. Loginov, *Direct fluorination of polymer final products: From fundamental study to practical application*. Russian Journal of General Chemistry, 2009. **79**(3): p. 635-641.
49. Kharitonov, A.P., et al., *Modification of ultra-high-molecular weight polyethylene by various fluorinating routes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(16): p. 3559-3573.
50. Kharitonov, A.P., et al., *Comparison of the surface modifications of polymers induced by direct fluorination and rf-plasma using fluorinated gases*. Journal of Fluorine Chemistry, 2014. **165**(0): p. 49-60.
51. Friedrich, J.F., et al., *Barrier properties of plasma and chemically fluorinated polypropylene and polyethyleneterephthalate*. Surface and Coatings Technology, 1995. **74-75, Part 2**(0): p. 910-918.
52. Du Toit, F.J. and R.D. Sanderson, *Surface fluorination of polypropylene: 1. Characterisation of surface properties*. Journal of Fluorine Chemistry, 1999. **98**(2): p. 107-114.
53. Du Toit, F.J. and R.D. Sanderson, *Surface fluorination of polypropylene: 2. Adhesion properties*. Journal of Fluorine Chemistry, 1999. **98**(2): p. 115-119.
54. Hruska, Z. and X. Lepot, *Ageing of the oxyfluorinated polypropylene surface: evolution of the acid-base surface characteristics with time*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **105**(1): p. 87-93.
55. Maity, J., et al., *Fluorinated aramid fiber reinforced polypropylene composites and their characterization*. Polymer Composites, 2007. **28**(4): p. 462-469.
56. Kharitonov, A.P., *Direct fluorination of polymers—From fundamental research to industrial applications*. Progress in Organic Coatings, 2008. **61**(2-4): p. 192-204.
57. Kharitonov, A.P. and Y.L. Moskvina, *Direct fluorination of polystyrene films*. Journal of Fluorine Chemistry, 1998. **91**(1): p. 87-93.
58. Wochnowski, C., et al., *UV-laser-assisted liquid phase fluorination of PMMA*. Applied Surface Science, 2007. **253**(24): p. 9435-9442.
59. Kharitonov, A.P., et al., *Direct fluorination of poly(vinyl trimethylsilane) and poly(phenylene oxide)*. Journal of Fluorine Chemistry, 1999. **93**(2): p. 129-137.

60. Syrtsova, D.A., et al., *Improving gas separation properties of polymeric membranes based on glassy polymers by gas phase fluorination*. Desalination, 2004. **163**(1-3): p. 273-279.
61. Le Roux, J.D., et al., *Surface fluorination of Poly(phenylene oxide) composite membranes: Part II. Characterization of the fluorinated layer*. Journal of Membrane Science, 1994. **90**(1-2): p. 37-53.
62. Kharitonov, A.P., et al., *Direct fluorination of the polyimide matrimid® 5218: The formation kinetics and physicochemical properties of the fluorinated layers*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(1): p. 6-17.
63. Swart, P.L., L. Tu, and A.A. Chtcherbakov, *Effect of surface oxyfluorination on the bonding between acrylic coated optical fiber and cementitious and polyester resin matrices*. Optical Engineering, 2000. **39**(4): p. 1038-1043.
64. Park, S.J., et al., *Effect of surface oxyfluorination on the dyeability of polyethylene film*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **283**(1): p. 190-195.
65. Taege, R. and G. Ferrier, *Reliable, robust and safe: How surface oxyfluorination improves adhesion of coatings to plastics*. European Coatings Journal, 2006. **5-6**: p. 36-40.
66. Achereiner, F., H. Münstedt, and T. Zeiler, *Improved adhesion for thermoplastic polymers using oxyfluorination*. Journal of Physics: Conference Series, 2008. **100**(1): p. 012032.
67. Yue, J., et al., *Influence of oxyfluorination time on space charge behavior in polyethylene*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 2010. **17**(6): p. 1814-1823.
68. Jeong, E., et al., *Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **373**(1-3): p. 36-41.
69. Schlögl, S., et al., *Fluorination of elastomer materials*. European Polymer Journal, 2011. **47**(12): p. 2321-2330.
70. Nazarov, V.G., *Structure and composition of the surface layer in polymers modified by elemental fluorine*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(4): p. 897-902.
71. Kharitonov, A.P. and L.N. Kharitonova, *Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles*. Pure and Applied Chemistry, 2009. **81**(3): p. 451-471.
72. Hobbs, J.P., M. Anand, and B.A. Campion, *Fluorinated High-Density Polyethylene barrier containers*, in *Barrier polymers and structures*. 1990, American Chemical Society. p. 280-294.
73. Kharitonov, A.P., *Practical applications of the direct fluorination of polymers*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **103**(2): p. 123-127.
74. Kharitonov, A.P., *Kinetics and mechanism of direct fluorination of polymers*. 2005, Chernogolovka, Russia p. 278.
75. Nazarov, V., et al., *Morphology of the surface layer of polymers modified by gaseous fluorine*. Polymer Science Series A, 2006. **48**(11): p. 1164-1170.
76. Tressaud, A., et al., *Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications*. Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(4): p. 378-391.
77. Gao, J., et al., *Surface modification of fluoroelastomer by direct fluorination with fluorine gas*. Materials Letters, 2014(0).

78. Nazarov, V.G., et al., *Fluorinated rubber with improved tribotechnical properties*. Russian Journal of General Chemistry, 2009. **79**(3): p. 565-577.
79. Jorgensen, G. and P. Schissel, *Effective antireflection coatings of transparent polymeric materials by gas-phase surface fluorination*. Solar Energy Materials, 1985. **12**(6): p. 491-500.
80. Chilingarov, N.S., et al., *Atomic fluorine in thermal reactions involving solid TbF<sub>4</sub>*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **104**(2): p. 291-295.
81. Goryunkov, A.A., et al., *Reaction of silver(I) and (II) fluorides with C60: thermodynamic control over fluorination level*. Journal of Fluorine Chemistry, 2001. **112**(2): p. 191-196.
82. Gibson, J.K. and R.G. Haire, *Thermal decomposition of curium tetrafluoride and terbium tetrafluoride*. Journal of Solid State Chemistry, 1988. **73**(2): p. 524-530.
83. Louvain, N., et al., *Efficient fluorinating agent through topochemical fluorination of Co-Fe layered double hydroxides*. Inorganic Chemistry, 2013. **53**(2): p. 852-860.
84. Unger, E., et al., *Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride*. Chemical Physics Letters, 2004. **399**(1-3): p. 280-283.
85. Malm, J.G., et al., *The Chemistry of Xenon*. Chemical Reviews, 1965. **65**(2): p. 199-236.
86. Boltalina, O.V., *Fluorination of fullerenes and their derivatives*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **101**(2): p. 273-278.
87. Taylor, R., *Why fluorinate fullerenes?* Journal of Fluorine Chemistry, 2004. **125**(3): p. 359-368.
88. Batisse, N., et al., *Fluorination of silicon carbide thin films using pure F<sub>2</sub> gas or XeF<sub>2</sub>*. Thin Solid Films, 2010. **518**(23): p. 6746-6751.
89. Zhang, W., et al., *Comparative study of SWCNT fluorination by atomic and molecular fluorine*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(10): p. 1744-1751.
90. Anand, S.P., et al., *Direct fluorination of polycyclic hydrocarbons with xenon difluoride*. The Journal of Organic Chemistry, 1975. **40**(25): p. 3796-3797.
91. Zubov V, P., et al., *Modification of polyethylene films with xenon difluoride in solution*. Russian journal of applied chemistry, 1998. **71**(5): p. 875-878.
92. Zhang, W., et al., *Fluorination of poly(p-phenylene) using TbF<sub>4</sub> as fluorinating agent*. Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(11): p. 1402-1409.
93. Garbassi, F., E. Occhiello, and F. Polato, *Surface effect of flame treatments on polypropylene*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(1): p. 207-212.
94. Garbassi, F., et al., *Surface effect of flame treatments on polypropylene*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(4): p. 1450-1456.
95. Gatenholm, P., T. Ashida, and A.S. Hoffman, *Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(8): p. 1461-1467.
96. Walzak, M.J., et al., *UV and ozone treatment of polypropylene and poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1995. **9**(9): p. 1229-1248.
97. Chan, C.M., T.M. Ko, and H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface Science Reports, 1996. **24**(1-2): p. 1-54.

98. Deng, J., et al., *Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations*. Progress in Polymer Science, 2009. **34**(2): p. 156-193.
99. Yu, H.-Y., et al., *Photoinduced graft polymerization to improve antifouling characteristics of an SMBR*. Journal of Membrane Science, 2007. **302**(1–2): p. 235-242.
100. Kinloch, A.J., *Adhesion and adhesives: Science and technology* British Polymer Journal. 1988, London and New York: John Wiley & Sons, Ltd. 441.
101. Park, S., *Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **236**(1): p. 155-160.
102. Guimond, S. and M.R. Wertheimer, *Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **94**(3): p. 1291-1303.
103. Lahti, J., et al., *The role of surface modification in digital printing on polymer-coated packaging boards*. Polymer Engineering & Science, 2004. **44**(11): p. 2052-2060.
104. O'Hare, L.A., et al., *Surface physico-chemistry of corona-discharge-treated poly(ethylene terephthalate) film*. Surface and Interface Analysis, 2002. **33**(7): p. 617-625.
105. Xu, W. and X. Liu, *Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation*. European Polymer Journal, 2003. **39**(1): p. 199-202.
106. Zheng, Z., et al., *Surface modification of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(3): p. 463-472.
107. Zhu, Y., M. Otsubo, and C. Honda, *Degradation of polymeric materials exposed to corona discharges*. Polymer Testing, 2006. **25**(3): p. 313-317.
108. Goossens, O., et al., *Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation*. Surface and Coatings Technology, 2001. **142–144**: p. 474-481.
109. Esena, P., et al., *Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 664-667.
110. De Geyter, N., et al., *DBD treatment of polyethylene terephthalate: Atmospheric versus medium pressure treatment*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(13): p. 3000-3010.
111. Kostov, K.G., et al., *Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(18-19): p. 3064-3068.
112. Liu, C., N.M.D. Brown, and B.J. Meenan, *Dielectric barrier discharge (DBD) processing of PMMA surface: Optimization of operational parameters*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 2341-2350.
113. Oehrlein, G.S., *Surface processes in low pressure plasmas*. Surface Science, 1997. **386**(1–3): p. 222-230.
114. Winters, H.F. and J.W. Coburn, *Surface science aspects of etching reactions*. Surface Science Reports, 1992. **14**(4–6): p. 162-269.
115. Coburn, J.W. and H.F. Winters, *Plasma-Assisted etching in microfabrication*. Annual Review of Materials Science, 1983. **13**(1): p. 91-116.
116. Winters, H.F., et al., *Energy transfer from rare gases to surfaces: Collisions with gold and platinum in the range 1–4000 eV*. Physical Review B, 1990. **41**(10): p. 6240-6256.
117. Winters, H.F., *Elementary processes at solid surfaces immersed in low pressure plasmas*, in *Plasma Chemistry III*, S. Vepřek and M. Venugopalan, Editors. 1980, Springer Berlin Heidelberg. p. 69-125.

118. Behrisch, R., *Introduction and overview*, in *Sputtering by Particle Bombardment I*, R. Behrisch, Editor. 1981, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-8.
119. Oehrlein, G.S. and G.J. Scilla, *Secondary ion mass spectrometry measurements of deuterium penetration into silicon by low pressure RF glow discharges*. Radiation Effects and Defects in Solids, 1989. **111-112**(1-2): p. 299-308.
120. Oehrlein, G.S., J.F. Rembetski, and E.H. Payne, *Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 1990. **8**(6): p. 1199-1211.
121. Oehrlein, G.S., R.G. Schad, and M.A. Jaso, *Mechanism of silicon surface roughening by reactive ion etching*. Surface and Interface Analysis, 1986. **8**(6): p. 243-246.
122. Coburn, J.W. and H.F. Winters, *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(5): p. 3189-3196.
123. Chuang, T.J., H.F. Winters, and J.W. Coburn, *An XPS and Auger investigation of CF<sup>+3</sup> ion bombardment of silicon*. Applications of Surface Science, 1979. **2**(4): p. 514-531.
124. Lieberman, M.A. and A.J. Lichtenberg, *Introduction*, in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-22.
125. Horriike, Y., *Emerging Etching Techniques*, in *Plasma Processing for VLSI*, G.E. Norman and M.B. Dale, Editors. 1984, Elsevier. p. 447-486.
126. Brucker, C.F., *Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications*, in *Surface and Interface Analysis*, A.D. Baker, Editor. 1982, Heyden & Son Ltd.: Academic Press London. p. i-ii.
127. Liston, E.M., L. Martinu, and M.R. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1993. **7**(10): p. 1091-1127.
128. Lai, J., et al., *Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment*. Applied Surface Science, 2006. **252**(10): p. 3375-3379.
129. Gomathi, N. and S. Neogi, *Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables*. Applied Surface Science, 2009. **255**(17): p. 7590-7600.
130. Švorčík, V., et al., *Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(6): p. 1219-1225.
131. Kay, E., J. Coburn, and A. Dilks, *Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization*. 1980, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-42.
132. Collaud Coen, M., et al., *Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments*. Applied Surface Science, 2003. **207**(1-4): p. 276-286.
133. Yaman, N., et al., *Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff*. Applied Surface Science, 2009. **255**(15): p. 6764-6770.
134. Esena, P., S. Zanini, and C. Riccardi, *Plasma processing for surface optical modifications of PET films*. Vacuum, 2007. **82**(2): p. 232-235.
135. Yang, L., et al., *Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma*. Applied Surface Science, 2009. **255**(8): p. 4446-4451.
136. Wohlfart, E., et al., *Nanofibrillar patterns on PET: The influence of plasma parameters in surface morphology*. Plasma Processes and Polymers, 2011. **8**(9): p. 876-884.

137. D'Agostino, R., et al., *Spectroscopic diagnostics of CF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> plasmas during Si and SiO<sub>2</sub> etching processes* Journal of Applied Physics, 1981. **52**(3): p. 1259-1266.
138. D'Agostino, R., F. Cramarossa, and S. Benedictis, *Diagnostics and decomposition mechanism in radio-frequency discharges of fluorocarbons utilized for plasma etching or polymerization*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1982. **2**(3): p. 213-231.
139. Svirachev, D.M. and N.A. Tabaliov, *Treatment of polymer surfaces in plasma Part II. Qualitative analysis*. Journal of Physics: Conference Series, 2006. **44**: p. 151-154.
140. Fresnais, J., J.P. Chapel, and F. Poncin-Epaillard, *Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(18-19): p. 5296-5305.
141. Di Mundo, R., F. Palumbo, and R. d'Agostino, *Nanotexturing of Polystyrene surface in fluorocarbon plasmas: from sticky to slippery superhydrophobicity*. Langmuir, 2008. **24**(9): p. 5044-5051.
142. Occhiello, E., M. Morra, and F. Garbassi, *XPS and SSIMS studies on CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> plasma treated polycarbonate*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1989. **173**(1): p. 183-193.
143. Emmi, F., F.D. Egitto, and L.J. Matienzo, *Etching behavior of an epoxy film in O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> plasmas* Journal of Vacuum Science & Technology A, 1991. **9**(3): p. 786-789.
144. D'Agostino, R., F. Cramarossa, and F. Illuzzi, *Mechanisms of deposition and etching of thin films of plasma-polymerized fluorinated monomers in radio frequency discharges fed with C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> mixtures* Journal of Applied Physics, 1987. **61**(8): p. 2754-2763.
145. Favia, P., et al., *Surface chemical composition and fibrinogen adsorption-retention of fluoropolymer films deposited from an RF glow discharge*. Plasmas and Polymers, 1996. **1**(4): p. 299-326.
146. Valsesia, A., et al., *Surface topographic and structural characterization of plasma treated PMAA-PMMA copolymer films*. Surface Science, 2004. **560**(1-3): p. 121-129.
147. Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, *Plasma Treatment of Polymers for Surface and Adhesion Improvement*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 281-286.
148. Foest, R., et al., *Non-thermal atmospheric pressure discharges for surface modification*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2005. **47**(12B): p. B525.
149. Sanchis, M.R., et al., *Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film*. Polymer Testing, 2008. **27**(1): p. 75-83.
150. Atsushi, K., K. Shin-ichi, and K. Hitoshi, *Polymer surface treatment by atmospheric pressure low temperature surface discharge plasma: Its characteristics and comparison with low pressure oxygen plasma treatment*. Plasma Science and Technology, 2007. **9**(2): p. 181.



## **Chapitre 2. Les traitements par fluoration.**



**Sommaire**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>2. Présentation des polymères traités.....</b>	<b>89</b>
<b>3. Les traitements développés.....</b>	<b>90</b>
3.1. La fluoration directe par le fluor moléculaire F <sub>2</sub> .....	90
3.1.1. En mode statique.....	91
3.1.2. En mode dynamique.....	106
3.2. La fluoration contrôlée avec XeF <sub>2</sub> .....	111
3.2.1. Les traitements appliqués.....	111
3.2.2. Réactivités des polymères sélectionnés.....	112
3.3. Bilan sur les traitements par fluoration développés.....	113
<b>4. Les procédés de fluoration appliqués au polyéthylène basse densité (LDPE).....</b>	<b>114</b>
4.1. Introduction.....	114
4.2. Caractérisations des surfaces.....	114
4.2.1. Par spectroscopie Infrarouge.....	114
4.2.2. Caractérisations de la surface par spectroscopie XPS.....	121
4.2.3. Caractérisation des surfaces traitées par Microscopie.....	127
4.3. Caractérisations du volume par RMN <sup>19</sup> F à l'état solide.....	130
4.4. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de la stabilité des échantillons après les procédés de fluoration.....	136
4.5. Caractérisations des propriétés.....	141
4.5.1. Les propriétés d'imprimabilité.....	141
4.5.2. Tribologie/Coefficient de frottement.....	145
4.5.3. Les propriétés barrières.....	150
4.6. Discussions autour des traitements par fluoration.....	151
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>Références.....</b>	<b>154</b>

---



### 1. Introduction.

La réactivité des matériaux ciblés a tout d'abord été évaluée par rapport à une atmosphère fluorée en conditions de fluoration directe à partir du fluor moléculaire gazeux  $F_2$ . Nous avons ensuite fait le choix de présenter les paramètres d'optimisation du procédé de fluoration directe sur une seule matière, identifiée comme le polymère le moins réactif. L'objectif est d'améliorer les propriétés intrinsèques du matériau vierge référence. Finalement, l'idée est de développer l'ensemble des traitements envisagés dans ce projet (fluoruration, plasma et leurs combinaisons) sur un seul échantillon pour avoir une idée globale de la réactivité de ce matériau afin d'extrapoler la réactivité sur les autres échantillons polymères du projet. En plus de la fluoruration directe, la fluoruration contrôlée a également été utilisée. Pour procéder à ces traitements, nous avons choisi le difluorure de Xénon comme réactif, libérant le fluor atomique (radicalaire)  $F^\bullet$ . Les mécanismes de fluoruration associés à ces deux procédés seront dans un premier temps étudiés par la caractérisation des modifications engendrées au niveau de la surface et du volume des matériaux traités. Les conséquences de ces mécanismes sur les propriétés macroscopiques visées seront ensuite déterminées. Enfin, leur durabilité sera également estimée. Elle représente un enjeu primordial, directement liée aux conditions de fluoruration appliquées.

### 2. Présentation des polymères traités.

La principale spécificité des polymères modifiés par les procédés de fluoruration repose sur leur grande réactivité vis-à-vis du réactif fluoré. Comme évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, cette réactivité dépend principalement de la nature chimique et des propriétés physicochimiques (cristallinité, densité, orientation des chaînes,...) de ces matériaux. Par ailleurs, une autre spécificité réside dans leur grande diversité, de nombreuses matières étant employées dans le secteur de l'emballage plastique. Selon la ou les applications visées, un polymère « référence » sera choisi.

Les traitements ont donc été réalisés sur différentes matières : des polyoléfines (PE, PP), un polyester saturé (PET), un polymère styrénique (PS), biosourcés et un vinylique (PVA), délivrés par les partenaires industriels du projet.

Chaque partenaire industriel du projet travaille sur des matériaux types en utilisant des techniques de mises en forme spécifiques qui nécessiteront une attention particulière au moment de caractériser leur réactivité. Ceci est notamment confirmé par certaines de leurs caractéristiques macroscopiques. Ils présentent des épaisseurs variables en fonction de l'application visée. La spécificité de la production à l'échelle industrielle des matériaux dans des procédés d'extrusion va également influencer leur composition chimique et morphologie de surface.

Pour appréhender au mieux l'ensemble de ces caractéristiques, différentes caractérisations physico-chimiques complémentaires ont été réalisées sur les produits vierges. La composition chimique de surface a tout d'abord été évaluée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) et Spectrométrie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS). La morphologie de surface a pu ensuite être caractérisée par

Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM). Enfin, les propriétés de surface résultantes ont été validées par différentes mesures.

L'objectif sera d'établir et d'expliquer la réactivité de ces matériaux en fonction des mécanismes de fluoration développés. Il faudra donc prendre en compte l'ensemble de ces caractéristiques au moment de conclure sur les traitements appliqués. Le positionnement de la thèse est de travailler sur la matière finale industrielle, déjà mise en forme. Par conséquent, les procédés de fabrication appliqués pourront induire des spécificités, par exemple des rayures dues aux aspérités « des rouleaux » d'extrusion utilisés.

### 3. Les traitements développés.

#### 3.1. La fluoration directe par le fluor moléculaire $F_2$ .

Le procédé de fluoration directe est développé à température ambiante à partir du réactif spécifique, le fluor moléculaire gazeux,  $F_2$ . La réaction est décrite comme une réaction gaz-solide puisque le réactif gazeux réagit au contact de la surface des polymères traités. Deux voies de fluoration directe ont été étudiées. Leurs différences résident dans le flux gazeux appliqué, en mode **statique** ou **dynamique**.

Le premier dispositif utilisé dans le cadre du projet « *Fluoplast* » est repris dans la **Figure 27**. Il permet de contrôler la température de fluoration par un régulateur numérique. Un réacteur tubulaire horizontal en nickel passivé par une couche de  $NiF_2$  est disposé à l'intérieur de ce four. L'étape de passivation est réalisée à  $500^\circ C$  par réaction avec le fluor moléculaire  $F_2$  pendant 12h. Le réacteur est refroidi par un système de refroidissement ajustable. Ce dispositif est placé aux deux extrémités extérieures du réacteur et est alimenté par l'eau. Ce montage fait intervenir les gaz suivants : le fluor moléculaire ( $F_2$ ) et le diazote ( $N_2$ ) dont le contrôle est régulé par différentes vannes situées en amont du dispositif.

Le diazote sert à purger l'atmosphère au sein du réacteur, que ce soit avant la réaction pour éliminer les traces d'humidité et d'oxygène résiduel, ou après, pour éliminer les molécules de fluor moléculaire n'ayant pas réagi. L'étape de purge préalable à chaque fluoration est importante puisqu'elle permet d'éliminer toutes les traces d'humidité potentielles. En effet, le fluor moléculaire  $F_2$  se combine facilement avec l'humidité résiduelle au sein du réacteur pour former de l'acide fluorhydrique (HF). Le contrôle des conditions de fluoration est primordial afin d'éviter d'augmenter de façon aléatoire la cinétique de la réaction de l'échantillon et d'atteindre une inhomogénéité à la surface des matériaux traités lors de l'introduction du mélange gazeux fluoré réactionnel dans le réacteur. En effet, l'acide fluorhydrique généré peut catalyser la réaction et induire des inhomogénéités à la surface des matériaux traités [1].

A la sortie du dispositif, on retrouve un piège contenant de la chaux sodée, mélange d'hydroxyde de sodium et de potassium avec 80% d'hydroxyde de calcium. Ce piège va permettre de neutraliser le fluor moléculaire excédentaire balayé du four. Il réagit dans une première étape avec l'humidité résiduelle présente dans le piège pour former HF. La chaux sodée va ensuite réagir avec HF pour former le précipité inerte NaF à l'intérieur du piège ( $NaOH + HF \rightarrow NaF + H_2O$ ). Les zones dites froides du dispositif sont en acier inoxydable résistant à  $F_2$  à température ambiante.



Figure 27. Dispositif expérimental automatisé utilisé pour les procédés de fluoration directe en conditions statiques.

### 3.1.1. En mode statique.

#### 3.1.1.1. Les conditions appliquées.

L'objectif de ces conditions était de comparer les réactivités des différentes matières du projet dans des conditions similaires et suffisamment drastiques pour obtenir un avancement de réaction important. En conditions statiques, la quantité introduite de fluor est contrôlée, facilitant la comparaison. Un format d'échantillon standard est utilisé pour assurer la répétabilité entre les différents traitements appliqués. Les échantillons présentent une forme rectangulaire d'une longueur de 29 cm et d'une largeur de 6 cm pour une surface totale traitée d'environ 174 cm<sup>2</sup>. Le polymère est disposé sur une nacelle en Nickel passivé (avec une couche de NiF<sub>2</sub>). Une fois placé comme schématisé sur la **Figure 28**, l'échantillon est introduit dans le réacteur qui sera fermé et isolé avant d'appliquer les conditions de fluoration.

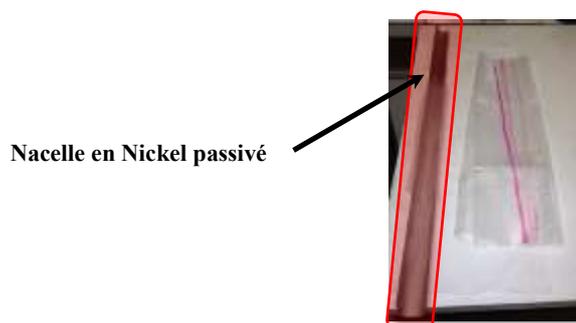


Figure 28. Nacelle de traitement utilisée pour le dispositif de fluoration automatisé.

Préalablement à l'étape de fluoration, le dispositif est placé sous vide ( $\sim 10^{-2}$  mbar) afin d'obtenir une ambiance neutre, sans oxygène ni humidité. Cette étape servira également à éliminer l'eau physisorbée à la surface du polymère susceptible de former de l'acide fluorhydrique.

L'échantillon est ensuite soumis à l'atmosphère réactive à optimiser, soit à une atmosphère de  $F_2$  pur, soit un mélange  $F_2/N_2$ . Ces deux solutions ont été testées indépendamment afin de valider initialement l'homogénéité des traitements à la surface des matériaux traités.

Pour la **première solution (Figure 29)**, le fluor moléculaire est injecté après avoir réalisé le vide dans le dispositif (**étape 1**). La pression atmosphérique étant variable, l'échelle de pression utilise 0 mbar comme référence de pression atmosphérique. Le fluor moléculaire  $F_2$  est introduit dans le réacteur à une vitesse de 40 mL/min pour atteindre la pression  $-P_1$  (**étape 2**). La réaction est alors initiée.

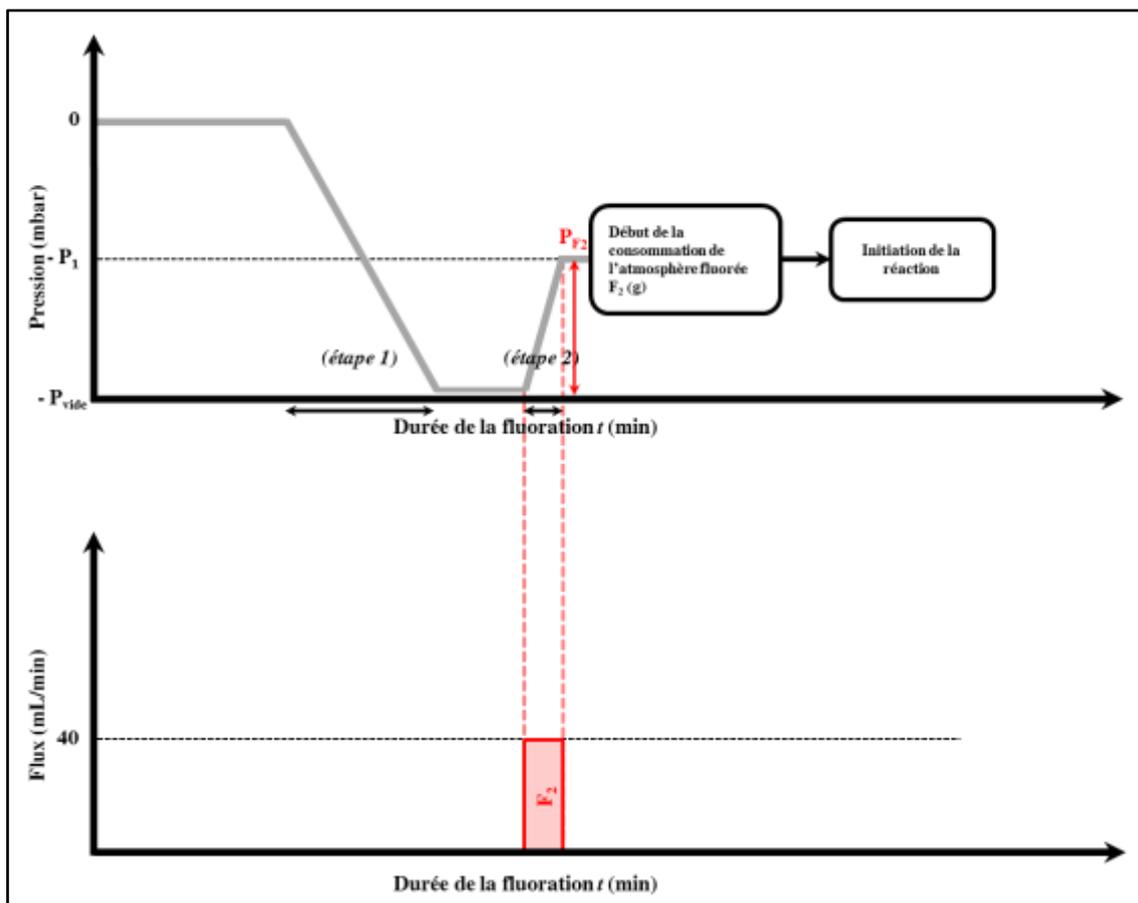


Figure 29. Protocole de fluoration directe développée en conditions statiques avec une atmosphère fluorée pure à température ambiante pendant 24 heures.

La **deuxième solution** fait intervenir un mélange  $F_2/N_2$  (**Figure 30**). Pour obtenir ce mélange réactionnel, la première étape (**étape 1**) consiste à placer le dispositif sous vide. Le diazote  $N_2$  est ensuite introduit dans le réacteur à une vitesse de 100 mL/min pour atteindre la pression de -200 mbar (**étape 2**). La pression  $P_{N_2}$  résultante représente la différence entre la pression obtenue après le vide ( $P_{vide}$ ) et la pression  $P_1$  (équation (40)).

$$P_{N_2} = |P_{vide} - P_1| \quad (40)$$

200 mbar de fluor moléculaire  $F_2$  ( $P_{F_2}$ ) sont introduits dans le réacteur à un débit de 40 mL/min (équation (41)). La particularité de ce procédé est de revenir à pression atmosphérique 0 dans le réacteur (étape 3).

$$P_{F_2} = |P_1 - 0 (P_{atm})| \quad (41)$$

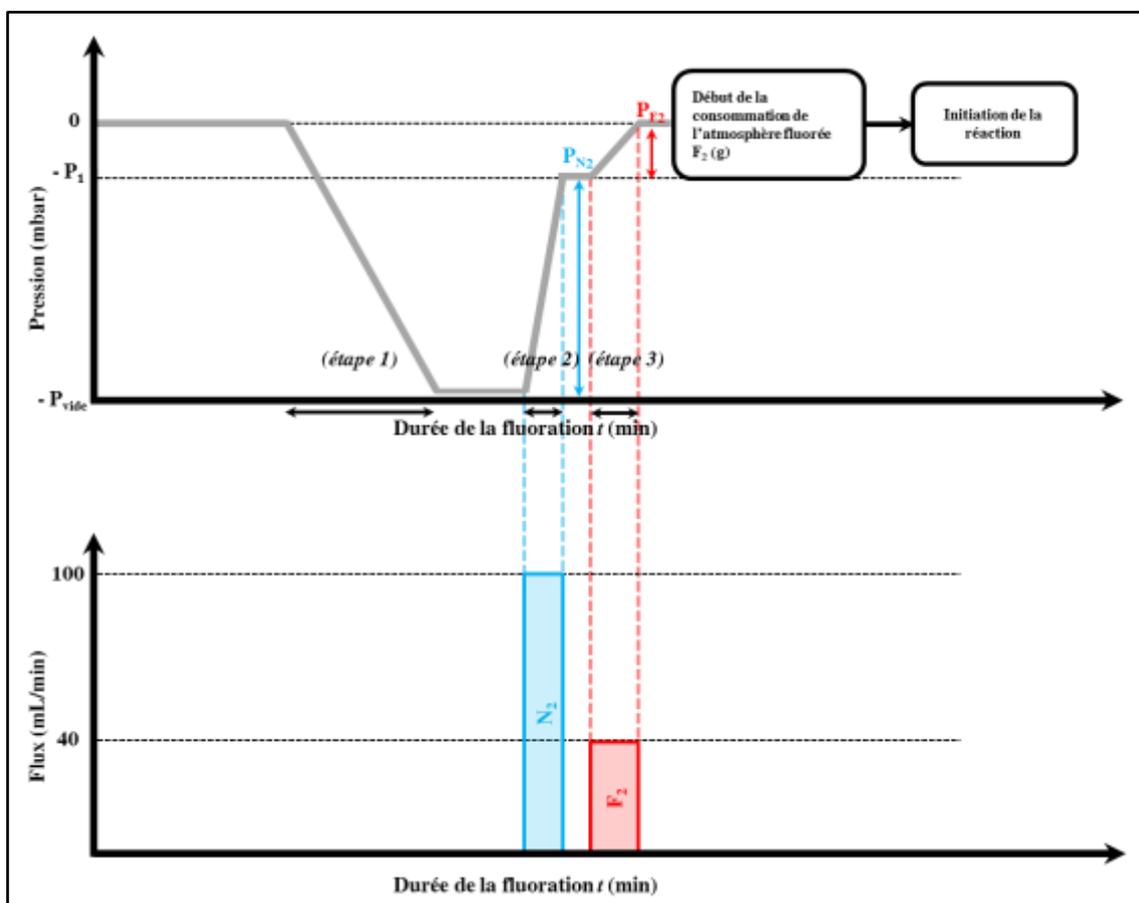


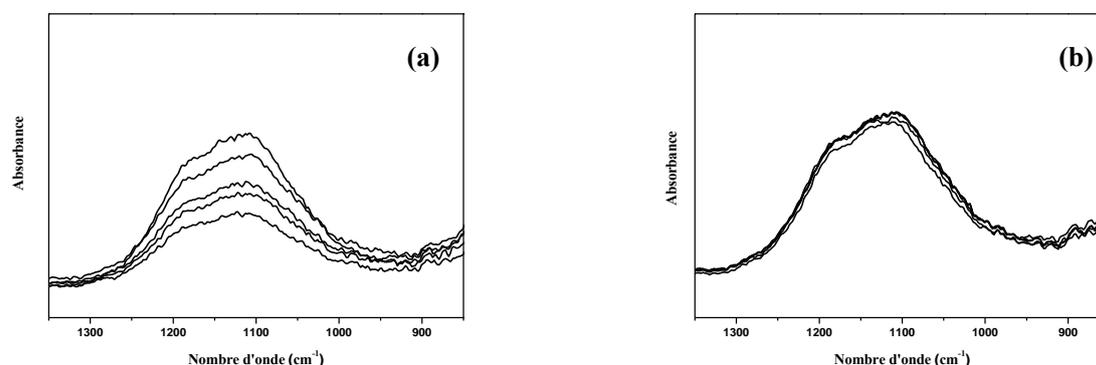
Figure 30. Protocole de fluoration directe développée en conditions statiques avec un mélange  $F_2/N_2$  (0,2/0,8 volumique) à température ambiante pendant 24 heures.

Lorsque les quantités sont introduites dans le réacteur, la réaction est maintenue et suivie pendant 24 heures afin d'évaluer la réactivité des polymères vis-à-vis de l'atmosphère fluorée en fonction de la durée de fluoration. A la fin de l'étape de fluoration, le dispositif est balayé avec un débit d'azote suffisant (100 mL/min) pendant une heure pour éliminer le fluor moléculaire non utilisé et les produits de réaction de fluoration. Les conditions de fluoration directe en mode statique utilisées pour la suite de cette étude ont été choisies en fonction de l'homogénéité obtenue dans la composition chimique des surfaces traitées.

Pour accéder à ce résultat, des spectres Infrarouges (en mode ATR) ont été enregistrés. En effet, la spectroscopie *Infrarouge à Transformée de Fourier* (IR-TF) est une technique de caractérisation immédiate et facile à mettre en œuvre. Elle permet d'identifier la nature chimique des liaisons formées à la surface ou dans le volume du matériau traité en fonction des modes d'enregistrements utilisés. Les spectres enregistrés en mode *Attenuated Total Reflectance* (ATR) se focalise sur la composition chimique de la surface. Le

mode ATR implique la propagation d'un rayonnement dans un cristal à fort indice de réfraction et son absorption-réflexion à l'interface du cristal et de l'échantillon. Pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique, la réflexion sera totale à l'interface. Les conditions de continuité du champ électrique vont cependant imposer l'existence d'une onde évanescente dans le second milieu dont l'amplitude va s'amortir exponentiellement et pour laquelle une profondeur de pénétration est définie. En pratique, les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. L'appareillage et les conditions utilisées pour développer ces analyses autorisent la caractérisation d'une épaisseur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Ces données valident donc l'utilisation de cette technique pour caractériser l'homogénéité des surfaces de nos échantillons en se fixant comme référence l'intensité mesurée de la zone caractéristique de la vibration des liaisons C-F entre 850 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

La **Figure 31** reprend les spectres Infrarouges enregistrés sur les échantillons de LDPE traités à partir de l'atmosphère  $\text{F}_2$  pur **(a)** et du mélange  $\text{F}_2/\text{N}_2$  **(b)**. Elle compare les intensités relatives enregistrées sur cinq zones de l'échantillon (tous les 5 cm dans la longueur) en se focalisant sur la bande de vibration caractéristique des liaisons  $\text{CF}_x$  (entre 850 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ ). Les quantifications obtenues pour le mélange  $\text{F}_2/\text{N}_2$  ont permis de valider l'homogénéité au contraire du traitement à partir de  $\text{F}_2$  pur qui démontre une grande disparité dans l'intensité de la bande de vibration étudiée à la surface des échantillons traités.



**Figure 31.** Spectres IR (mode ATR) des échantillons LDPE traités à partir d'une atmosphère  $\text{F}_2$  pur **(a)** et d'un mélange  $\text{F}_2/\text{N}_2$  **(b)**.

Ces conditions diluées sont donc retenues pour développer les traitements de fluoration directe en conditions statiques.

**3.1.1.2. Les polymères traités.**

Les polymères traités dans le mode statique sont repris dans le **Tableau 10**. Ils sont classés en fonction de leur catégorie ; leur épaisseur ainsi que leur unité structurale sont aussi indiquées. Leurs notations sont également précisées : elles sont à la fois conventionnelles (HDPE par exemple) et industrielles (LTBIO 01).

**Tableau 10. Echantillons traités par fluoration directe en conditions statiques. \*Structure non divulguée par l'industriel.**

Catégories	Polymères	Epaisseur (μm)	Unité structurale
Polyoléfines	HDPE <i>Polyéthylène Haute Densité</i>	14	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
	LDPE <i>Polyéthylène Basse Densité</i>	45	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
	LLDPE <i>Polyéthylène Linéaire Basse Densité</i>	50	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
	PPHomo <i>Polypropylène homopolymère</i>	500	$-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2)_n$
	PPCopo <i>Polypropylène copolymère</i>	36	$-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2)_n$
Polyester saturé	aPET <i>Polyéthylène téréphtalate amorphe</i>	250	$-(\text{O}-\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{pPh}-\text{CO})_n$
Polymère styrenique	PS <i>Polystyrène</i>	25	$-(\text{CHPh}-\text{CH}_2)_n$
Polymères biosourcés	LTBIO 01*	18	-
	PTCO/PTPL*	25	-
	PTAM 7*	40	-
Polymère vinylique	PVA <i>Alcool polyvinylique</i>	50	$-(\text{CHOAc}-\text{CH}_2)_n$

### 3.1.1.3. Evaluation de la réactivité.

Cette donnée a pu être évaluée par deux méthodes. La première consiste à calculer la **prise de masse** et le **taux de fluoration** induits par le traitement de l'échantillon considéré. Il est également possible de se concentrer sur le **profil de consommation** de l'atmosphère fluorée au sein du réacteur grâce au dispositif de fluoration utilisé (**Figure 27**). La dépendance temporelle de la pression est suivie instantanément par un capteur sensible au mbar près.

#### 3.1.1.3.1. La prise de masse.

Une prise de masse ( $\Delta m$ ) mesurée sur l'échantillon est induite par le traitement appliqué. Elle permet d'estimer le taux de fluoration (F/C) résultant. Le calcul est rapporté à une unité monomère à partir de l'hypothèse suivante : la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor entraîne la prise de masse de 18 g pour 1 g (1 mole) d'hydrogène substitué. Son calcul est explicité dans l'équation (42).

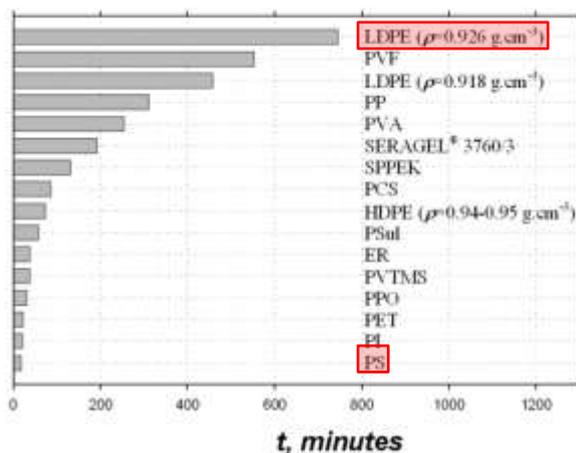
$$\text{Taux de fluoration (\%)} = \text{F/C} = \frac{\Delta m}{(M_{PF} - M_{PV})} \times \frac{M_{PV}}{m_{PV}} \times 100 \quad (42)$$

Le rapport F/C est donc fonction des grandeurs :

- $\Delta m$  ; prise de masse de l'échantillon (*en g*),
- $M_{PF}$  ; masse molaire théorique de l'unité monomère de l'échantillon polymère (P) fluoré (F) (*en g.mol<sup>-1</sup>*),
- $M_{PV}$  ; masse molaire de l'unité monomère de l'échantillon polymère (P) vierge (V) (*en g.mol<sup>-1</sup>*),
- $m_{PV}$  ; masse de l'échantillon polymère (P) vierge (V) avant traitement (*en g*).

Le **Tableau 11** reprend alors les résultats obtenus pour les échantillons traités en conditions statiques. Le taux de fluoration résultant est directement influencé par la nature de l'unité structurale du matériau. *Kharitonov et al.* [2] avaient établi un classement de la réactivité de plusieurs échantillons polymères traités à température ambiante à partir d'une pression partielle en  $F_2$  pur de 100 mbar. L'objectif de cette étude était de définir le temps nécessaire pour former une couche fluorée de 1  $\mu m$  dans ces conditions de traitements. Le LDPE est identifié comme l'échantillon le moins réactif : plus de 700 minutes sont nécessaires pour former cette couche fluorée. Au contraire, quelques minutes de fluoration permettent d'obtenir la couche fluorée de 1  $\mu m$  pour l'échantillon polystyrène (PS) (**Figure 32**).

D'autre part, et comme évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, en conditions de fluoration directe, le phénomène de décomposition du matériau sous atmosphère fluorée est toujours en compétition avec le processus de fluoration. En effet, les produits volatils de type  $CF_4$  (g) et  $C_2F_6$  (g) sont générés lors de l'étape d'hyperfluoration inévitable. Ces phénomènes induisent une sous-estimation du taux de fluoration puisque du carbone est perdu. Ainsi, ce calcul ne permet pas de conclure définitivement sur la réactivité intrinsèque des matériaux ciblés mais constitue une première approche sur la comparaison.



PVF : polyfluorure de vinyle.  
PVA : alcool polyvinylique.  
SERAGEL® : copolymère bloc : sulfone et butadiène.  
SPEEK : Poly(éther éther cétone) sulfoné.  
PCS : Polycarbonate.  
PSul : Polysulfone.  
ER : « caoutchouc ».  
PVTMS : poly(vinyl triméthylsilane).  
PPO : poly(phénylène oxyde).  
PI : polyimide.

Figure 32. Durée du traitement  $t$  nécessaire pour former une couche fluorée de  $1 \mu\text{m}$  lorsque le traitement est développé à température ambiante à une pression partielle en  $\text{F}_2$  est de 100 mbar [2].

La notation adoptée pour référencer les échantillons traités (**Tableau 11**) est la suivante :

- le **préfixe** 'F\_...' caractérise les traitements de fluoration.
- le **suffixe** '...\_FS', définit le mode de fluoration directe développé ; mode statique.
- L'**élément central** de la notation reprend l'abréviation de l'échantillon polymère traité : '...\_XX\_...'

Tableau 11. Calcul du rapport F/C en fonction des polymères. \* Rapport (F/C) non mesurables pour ces échantillons.

Référence des échantillons	Taux de fluoration F/C (%) (Prise de masse)	Taux de fluoration F/C (%) (Suivi de la pression)
F*_HDPE_FS	3,8 ±	3,5 ±
F_LDPE_FS	3,4 ±	3,5 ±
F_LLDPE_FS	1,5 ±	1,3 ±
F_PPHomo_FS	1,5 ±	1,2 ±
F_PPCopo_FS	3,3 ±	3,0 ±
F_aPET_FS	7,5 ±	6,9 ±
F_PS_FS	23,8 ±	18,7 ±
F_LT BIO 01_FS*	-	-
F_PTCO/PTPL_FS*	-	-
F_PTAM7_FS*	-	-
F_PVA_FS	4,1 ±	5,4 ±

Un classement peut donc être établi en fonction des prises de masse calculées pour chacun des échantillons traités (**Tableau 11**). Les matières polyéthylènes présentent le rapport F/C le plus faible :  $F_{LLDPE\_FS} < F_{HDPE\_FS} < F_{LDPE\_FS}$ . On retrouve ensuite les échantillons  $F_{aPET\_FS}$ ,  $F_{PPCopo\_FS}$  et  $F_{PPHomo\_FS}$  puis  $F_{PS\_FS}$  et  $F_{PVA\_FS}$ . Ce classement est cohérent par rapport à celui déterminé par *Kharitonov et al.* [2].

L'estimation du taux de fluoration (F/C) a également été établie par le suivi de la pression dans l'enceinte de fluoration en mode statique. Afin de comparer leur réactivité, la différence de pression ( $\Delta P$ ) est mesurée à l'issue de la réaction. La quantité de fluor consommé peut être estimée à partir de la relation des gaz parfaits (équation (43)) et celle du matériau par la relation reprise dans l'équation (44). Ce calcul est rapporté à une unité monomère du polymère étudié.

$$n_{F_2} = \text{nombre de moles de fluor} = \frac{PV}{RT} \quad (43)$$

$$n_c = \frac{m_c}{M_c} \quad (44)$$

F/C est donc le rapport de ces deux grandeurs. L'équation (45) reprend le calcul.

$$F/C = 2 \frac{n_{F_2}}{n_c} = 2 \frac{P \cdot V \cdot M_c}{R \cdot T \cdot m_c} \quad (45)$$

Avec : V ; le volume du réacteur (950 mL)

$M_c$  ; la masse molaire d'une unité monomère du polymère ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

R ; la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

T ; la température (ambiante) (en K)

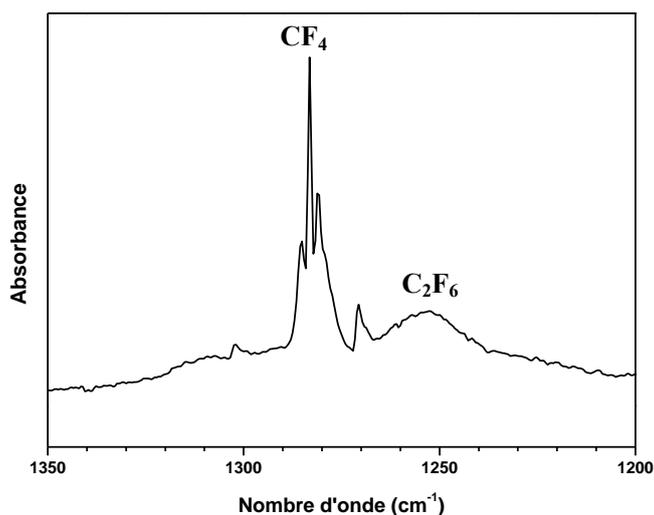
$m_c$  ; la masse initiale de l'échantillon polymère (g).

Il est intéressant de relever que les taux de fluoration obtenus par ce calcul concordent relativement bien avec ceux estimés par prise de masse (**Tableau 11**).

L'étape d'hyperfluoruration prédite a pu être validée lors d'expériences en enregistrant des spectres infrarouges in situ sur le dispositif présenté sur la **Figure 27**. Un spectromètre infrarouge, relié à l'enceinte de fluoration, permet à tout moment de la réaction de caractériser l'atmosphère fluorée gazeuse présente dans le réacteur. Un prélèvement d'une faible quantité de réactif gazeux est injecté dans la cuve d'analyse du spectromètre afin de ne pas saturer le signal. Une cellule étanche d'analyse composée de fenêtres inertes en  $\text{CaF}_2$  est utilisée. Elle est montée en série sur le dispositif de fluoration ; un jeu d'électrovannes permet de balayer la cellule par un gaz neutre ( $\text{N}_2$ ). Le spectromètre (*Shimadzu IRAffinity*) est utilisé et les paramètres d'analyses sont une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  et une acquisition de 10 scans toutes les minutes dans la gamme de fréquence de 950 et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Avant et pendant l'analyse, le compartiment d'analyse du

spectromètre est balayé par un courant d'azote afin d'éliminer le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau résiduels pouvant nuire aux mesures.

La **Figure 33** reprend l'exemple de plusieurs spectres Infrarouges enregistrés juste après la fluoration sur l'échantillon F\_LDPE\_FS afin d'évaluer l'évolution temporelle des groupements fluorés formés pendant l'étape de fluoration. Plusieurs bandes caractéristiques des espèces gazeuses sont détectées et correspondent aux espèces volatiles attendues. En effet, ces bandes vers 1250 et 1280  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement relatives au mode d'élongation asymétrique des groupements  $\text{CF}_3$  dans  $\text{C}_2\text{F}_6$  et au mode d'élongation symétrique dans la molécule tétraédrique  $\text{CF}_4$  [3]. Ces résultats valident le phénomène d'hyperfluoration dans des conditions de traitements trop drastiques [4]. Les matériaux se dégradent en composés volatils  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  et probablement en  $\text{C}_3\text{F}_8$  comme avaient pu l'étudier *Kuriakose et al.* [5] lors de la fluoration de carbures d'hafnium (HfC). Ce phénomène devient encore plus marqué lorsque la réactivité du matériau est grande. Il sera alors primordial d'ajuster la compétition entre les phénomènes de fluoration et de décomposition sur les matériaux traités en réduisant le temps de fluoration ou la concentration en fluor à température ambiante.



**Figure 33.** Spectres Infrarouges de l'atmosphère fluorée obtenue après fluoration du LDPE en conditions statiques sur l'échantillon F\_LDPE\_FS.

### 3.1.1.3.2. La consommation de fluor dans le réacteur.

La seconde méthode évalue la réactivité par le suivi de la vitesse de consommation du fluor par le matériau. La **Figure 34** explicite la méthode développée. La pression ( $P_{int}$ ) enregistrée instantanément à l'intérieur du réacteur est suivie en fonction de la durée de la fluoration ( $t$ ). Pour calculer la vitesse de consommation de l'atmosphère fluorée, on simule l'équation  $P_{int} = f(t)$  par une loi logarithmique qui vérifie l'équation (46).

$$P_{int} = a \times b \cdot \ln(t + c) \quad (46)$$

$a$ ,  $b$  et  $c$  définissent les coefficients nécessaires au calcul de la vitesse de consommation de l'atmosphère fluorée par le matériau. Cette grandeur, mesurée en  $\text{mbar} \cdot \text{min}^{-1}$ , renseigne donc directement sur la réactivité intrinsèque des polymères.

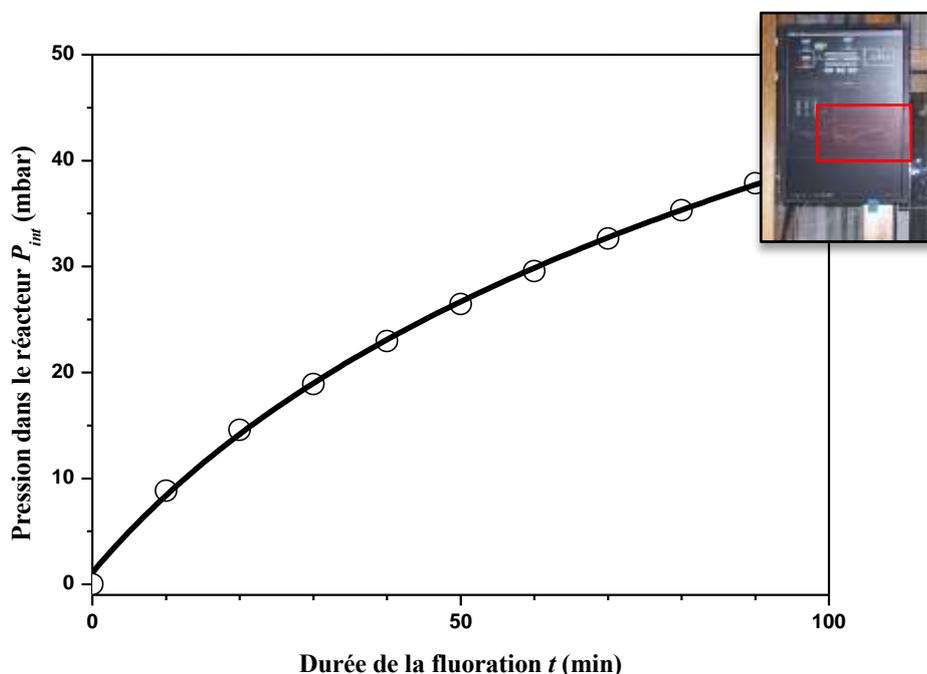


Figure 34. Consommation (O) et simulation (-) de l'atmosphère fluorée en fonction de la durée de fluoration appliquée (exemple de l'échantillon PTCO/PTPL fluoré en mode statique : F\_PTCO/PTPL\_FS).

Le **Tableau 12** résume les valeurs simulées pour chacun des traitements appliqués. Elles permettent de classer les matières en fonction de leur réactivité. Là encore, l'hyperfluoruration perturbe légèrement le calcul puisque des produits gazeux type  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$  vont limiter la baisse de pression à l'intérieur du dispositif. Néanmoins, nous estimons cette perturbation négligeable par rapport aux calculs effectués par prise de masse. On remarque ainsi la très faible réactivité des échantillons polyéthylène. Dans la catégorie des polyoléfinés, la réactivité la plus importante est identifiée pour l'échantillon PPHomo. Cette grandeur va augmenter en fonction de la structure chimique des polymères étudiés : polyoléfinés < biosourcés < aPET < PS, PVA.

Si l'on compare la réactivité obtenue par le suivi de pression à celle obtenue par prise de masse, la tendance générale est globalement similaire. Elle s'inverse cependant pour le PS et le PVA. Ce résultat concorde néanmoins avec la substitution respective des atomes d'hydrogène du groupement phényle présent dans la structure du PS, et du groupement OH du PVA. De plus, si l'on compare nos résultats avec le classement établi par *Kharitonov et al.* [2], la tendance est également respectée.

Les **Figures 35, 36 et 37** reprennent le suivi des pressions dans le réacteur de fluoration en fonction de la durée de fluoration pour l'ensemble des échantillons, des polyoléfines et des polymères biosourcés du projet synthétisés en conditions statiques.

**Tableau 12. Simulation des vitesses de consommation des atmosphères fluorées en fonction des échantillons traités.**

Référence des échantillons	Vitesse de consommation de l'atmosphère fluorée (mbar.min <sup>-1</sup> )
F*_HDPE_FS	0,012 ± 0,001
F_LDPE_FS	0,071 ± 0,001
F_LLDPE_FS	0,072 ± 0,001
F_PPCopo_FS	0,150 ± 0,001
F_PPHomo_FS	0,300 ± 0,001
F_PTAM7_FS	0,350 ± 0,001
F_LTBIO 01_FS	0,410 ± 0,001
F_aPET_FS	0,660 ± 0,001
F_PTCL/PTCL_FS	0,910 ± 0,001
F_PS_FS	1,06 ± 0,001
F_PVA_FS	3,98 ± 0,001

La **Figure 35** reprend le classement indiqué dans le **Tableau 12**. La vitesse de consommation de l'atmosphère fluorée dans le réacteur est tracée en fonction de la durée de fluoration. Elle permet de classer la réactivité de l'ensemble des échantillons traités : F\_HDPE\_FS < F\_LDPE\_FS < F\_LLDPE\_FS < F\_PPCopo\_FS < F\_PPHomo\_FS < F\_PTAM7\_FS < F\_LTBIO 01\_FS < F\_aPET\_FS < F\_PTCL/PTPL\_FS < F\_PS\_FS < F\_PVA\_FS.

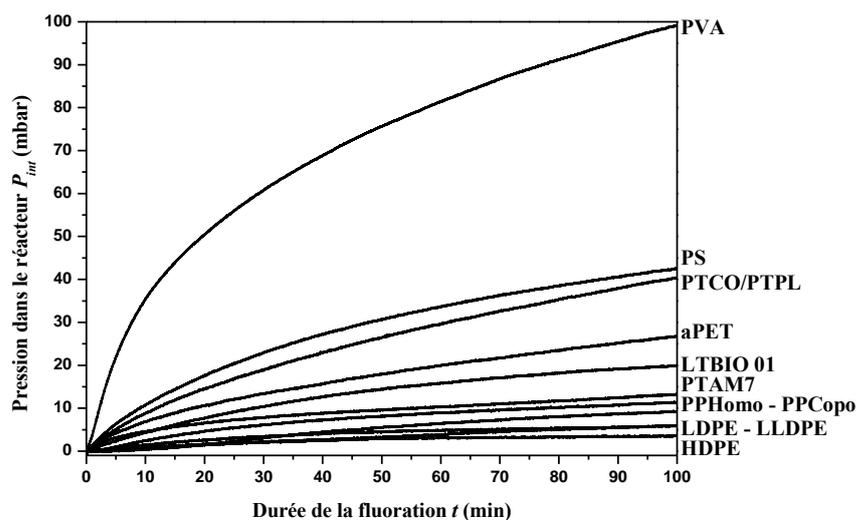


Figure 35. Vitesses de consommation des atmosphères fluorées des polymères traités en conditions statiques en fonction de la durée de fluoration.

La Figure 36 se focalise plus spécifiquement sur les échantillons polyoléfinés (a) et biosourcés (b) du projet.

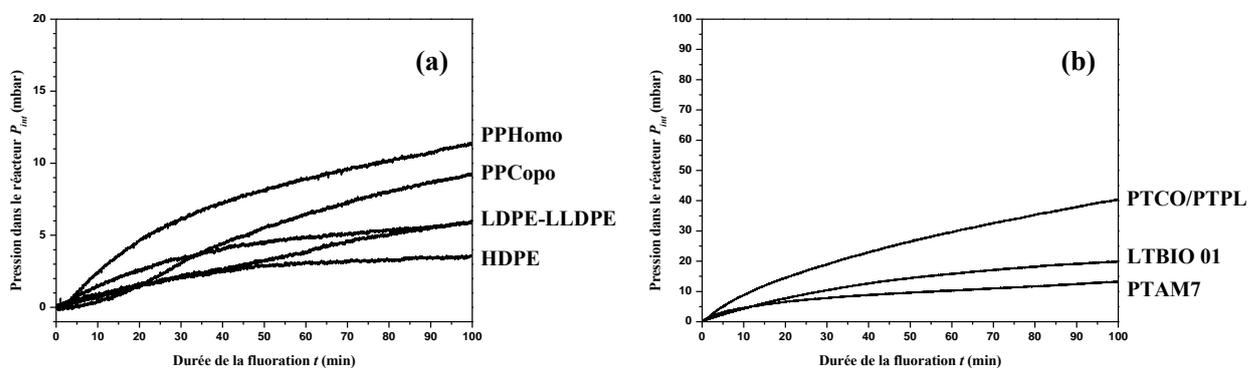


Figure 36. Vitesses de consommation des atmosphères fluorées pour les polyoléfinés (a) et les polymères biosourcés (b) traités en conditions statiques en fonction de la durée de fluoration.

### Hypothèse sur la réactivité :

La réactivité des échantillons traités est influencée par la nature chimique, mais aussi par la gêne stérique des groupements impliqués. Les énergies de liaisons dans différents groupements confortent ce point de vue. Le **Tableau 13** reprend les énergies de dissociation (variation d'enthalpie) des liaisons impliquées dans les groupements fonctionnels des matériaux du projet. Typiquement, l'énergie de liaison d'une molécule A-B rompue selon l'équation (47) est définie comme la variation d'enthalpie de son état standard à une température spécifiée (298 K). La relation est reprise dans l'équation (48).



$$\Delta H_{f298} = \Delta H_{f298}(A) + \Delta H_{f298}(B) - \Delta H_{f298}(AB) \quad (48)$$

Toutes ces valeurs font référence à l'état gazeux et sont données pour une température de 298 K.

**Tableau 13. Energies de dissociations des liaisons mises en jeu dans les polymères étudiés.**

Liaisons chimiques	$\Delta H_{f298}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
C-C	347
C-H	413
H <sub>3</sub> C-H	439
H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -H	473
O-H	467
C-O	360
(C=O)	730

Le polystyrène s'avère être le polymère le plus réactif, non pas à cause d'une faible énergie de liaison C-H dans le cycle aromatique (473 kJ.mol<sup>-1</sup>) mais par le nombre de carbones accessibles (2+6) dans le motif. Le même raisonnement peut être fait pour un groupement CH<sub>3</sub>. Une liaison OH est plus forte que CH (467 contre 413 kJ.mol<sup>-1</sup>) ; la rupture se réalisera plutôt entre les atomes de C et O pour former C-F et remplacer C-OH. Cette substitution est aisée selon notre classement expérimental. La liaison C-C (347 kJ.mol<sup>-1</sup>) devrait quant à elle être rompue avant une C-H (413 kJ.mol<sup>-1</sup>) mais la gêne stérique des atomes d'hydrogène oriente vers une substitution des groupements C-H en C-F plutôt qu'une rupture de chaînes.

Pour valider ces hypothèses, des expériences de *Résonance Magnétique Nucléaire* (RMN) à l'état solide utilisant le noyau <sup>19</sup>F ont été développées. Elles permettent l'identification des groupements fluorés formés dans le volume du matériau traité. Cette technique, non destructive, s'avère donc complémentaire des techniques spectroscopiques surfaciques pour identifier les mécanismes de fluoration. Autre particularité de cette analyse, l'enregistrement des spectres est réalisé en condition de rotation à l'angle magique (MAS pour *Magic Angle Spinning*) pour diminuer les phénomènes d'anisotropie de déplacement chimique et de

couplage dipolaire homonucléaire  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ . En effet, contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent le mécanisme de relaxation nucléaire dans les solides et provoquent l'élargissement et la déformation des spectres. L'échantillon polymère placé dans un rotor est mis en rotation par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  ; l'objectif est de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ainsi, ces analyses entraînent une meilleure résolution par diminution de la largeur à mi-hauteur et sont adaptées pour l'étude d'échantillons polymères fluorés puisque les déplacements chimiques des groupements fluorés sont reconnus comme suffisamment différents pour être séparés et identifiés. La gamme de déplacements chimiques utiles s'étend de -80 à -200 ppm. Dans le cas général, quatre contributions peuvent être enregistrées : les groupements  $\text{CF}_3$  entre -78 et -88 ppm/ $\text{CFCl}_3$ , les groupements  $\text{CF}_2$  entre -120 et -130 ppm, les liaisons C-F covalentes (de -150 ppm pour la covalence affaiblie à -190 ppm dans le cas d'une liaison purement covalente) [6-13]. La sonde de rotation utilisée permet une rotation à une fréquence de 34 kHz et la séparation de manière efficace des différentes contributions puisque les bandes de rotation sont assez décalées pour ne pas influencer les contributions enregistrées. Ces bandes seront distantes d'une grandeur équivalente à  $\sim 120$  ppm de leurs bandes isotropes associées. Ce résultat fait référence au rapport entre les fréquences de rotation de la sonde (34 kHz) et d'utilisation du spectromètre RMN (282 MHz).

La **Figure 37** reprend les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  enregistrés en conditions MAS à 34 kHz sur ces échantillons. Les groupements  $\text{CF}_3$  attendus sont détectés sur l'échantillon de F\_PPCopo\_FS. Ils permettent de valider la conversion des groupements  $\text{CH}_3$  en  $\text{CF}_3$ . Les groupements  $\text{CF}_3$  détectés sur les autres échantillons résultent des ruptures homolytiques de la liaison C-C (phénomène d'hyperfluoration). Les groupements  $\text{CF}_2$  définissent ensuite l'étape de perfluoration. Ils sont retrouvés sur l'ensemble des échantillons par la conversion des groupements  $\text{CH}_2$ , C=O et COH. Enfin, la détection des groupements type CHF caractérise l'étape de fluoration du procédé de fluoration directe. Les différentes contributions identifiées pour chaque type de groupements fluorés sont le témoin d'environnements différents. Les bandes de rotation des groupements CHF et  $\text{CF}_2$  sont indexées sur les spectres respectivement par le symbole  $\times$  et  $\circ$ .

Cette approche en statique dans des conditions sévères visait à comparer les échantillons. Il s'agissait alors de se rapprocher des conditions plus douces et uniques pour chaque matière étudiée pour identifier le matériau le moins réactif.

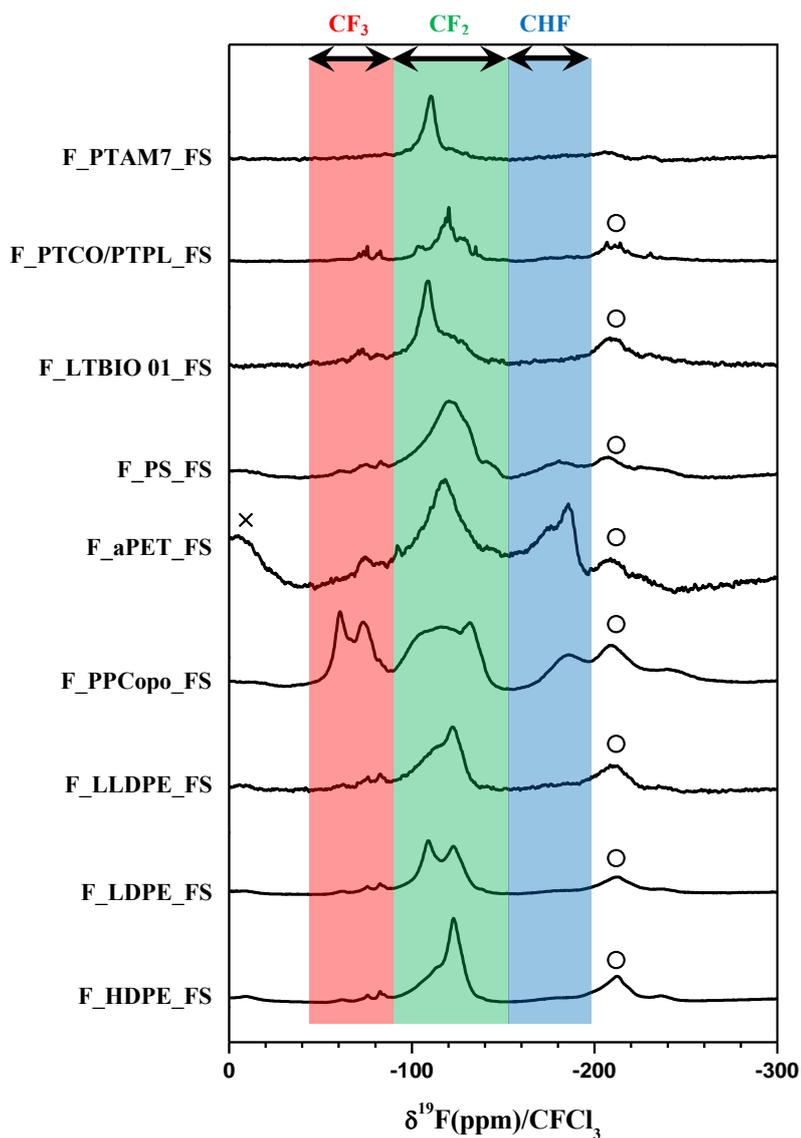


Figure 37. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS enregistrés à 34 kHz des échantillons synthétisés par fluoration directe en mode statique.

Les spectres Infrarouges enregistrés en mode ATR sont montrés dans l'Annexe 3 de ce manuscrit. La superposition des bandes de vibrations des liaisons CF (CHF,  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$ ) ne permet que de valider le greffage covalent de fluor par la répartition des groupements comme analysée par RMN  $^{19}\text{F}$ .

### 3.1.2. En mode dynamique.

#### 3.1.2.1. Les conditions appliquées.

En mode dynamique, le fluor moléculaire est introduit de manière continue dans un réacteur « ouvert ». Le format des échantillons traités reste le même que celui utilisé pour les fluorations en mode statique (174 cm<sup>2</sup>). Lors d'une expérience classique, les échantillons sont tout d'abord placés au centre d'un support cylindrique en alumine inerte à la fluoration avant d'être introduits dans le réacteur. Le dispositif est repris sur la **Figure 38**.



**Figure 38.** Dispositif de fluoration utilisée pour les procédés de fluoration directe en conditions dynamiques à température ambiante à partir d'une atmosphère fluorée diluée N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> (0,5/0,5 volumique).

Préalablement à l'étape de fluoration, comme en mode statique, le dispositif est balayé avec du diazote afin « d'assécher » au maximum l'intérieur du réacteur, et d'éliminer tous les résidus éventuels pouvant nuire aux traitements. Les échantillons sont ensuite soumis à une atmosphère fluorée optimisée. Le mélange réactionnel gazeux utilisé est un mélange volumique F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans les proportions volumiques 0,5/0,5. Il permet d'assurer une homogénéité à la surface des échantillons traités selon la réaction indiquée dans l'équation (49).



L'exposant <sup>E</sup> permet de signaler que le fluor moléculaire F<sub>2</sub> est toujours introduit en excès. Une fois la fluoration réalisée, le flux de fluor moléculaire F<sub>2</sub> est stoppé et le réacteur balayé avec du N<sub>2</sub> pendant une heure pour éliminer le fluor moléculaire non utilisé et toujours présent dans l'enceinte ainsi que les produits de réaction de fluoration (HF, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> majoritairement).

#### 3.1.2.2. Les objectifs et les polymères traités.

Plus accessibles pour le partenaire industriel, les conditions de fluoration dynamique vont permettre de développer et d'optimiser les paramètres de la réaction de fluoration. Les conditions ajustées devront se rapprocher au maximum des conditions pouvant se transposer à l'échelle industrielle. En maintenant un flux dynamique constant au sein du réacteur, la stratégie industrielle pourrait être de développer un procédé en continu où le film est déroulé sous un flux de F<sub>2</sub> qui serait totalement consommé. L'optimisation de la durée de fluoration est l'enjeu principal de ce développement. Finalement, l'objectif est aussi d'évaluer les

paramètres optimums permettant de modifier la ou les propriétés macroscopiques visées par le partenaire industriel sur l'échantillon polymère ciblé (**Tableau 10**).

**3.1.2.3. La réactivité des échantillons traités en mode dynamique.**

La réactivité des échantillons traités en conditions de fluoration dynamique est évaluée par prise de masse. Le **Tableau 14** reprend les prises de masse ( $\Delta m$ ) calculées et les taux de fluoration (F/C) déterminés en fonction de la durée de fluoration directe appliquée sur les matières sélectionnées.

La notation adoptée est la suivante :

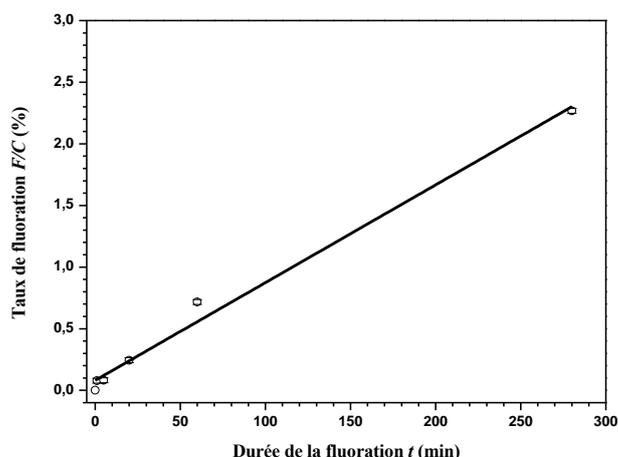
- le **préfixe** 'F\_...' caractérise les traitements de fluoration développés.
- le **suffixe** '...\_FD', définissent le mode de fluoration directe développé : mode dynamique.
- Le **chiffre** après ce suffixe représente la durée de fluoration appliquée : de 1 à 280 min.
- L'**élément central** de la notation reprend l'abréviation de l'échantillon polymère traité : '...\_XX\_...', LDPE, PPCopo, PS, PTCO/PTPL.

**Tableau 14. Prises de masse ( $\Delta m$ ) et taux de fluoration (F/C) obtenus sur les différents échantillons LDPE, PPCopo, PS et PTOC/PTPL fluorés en conditions dynamiques.**

Référence des échantillons	Durée de fluoration appliquée $t$ (min)	Prise de masse $\Delta m$ (mg)	Taux de fluoration F/C (%)
<b>LDPE</b>			
F_LDPE_FD001	001	1,5	0,08 ( $\pm 0,02$ )
F_LDPE_FD005	005	1,6	0,08 ( $\pm 0,02$ )
F_LDPE_FD020	020	4,7	0,24 ( $\pm 0,02$ )
F_LDPE_FD060	060	14,3	0,72 ( $\pm 0,02$ )
F_LDPE_FD280	280	43,4	2,27 ( $\pm 0,02$ )
<b>PPCopo</b>			
F_PPCopo_FD001	001	12,5	0,66 ( $\pm 0,02$ )
F_PPCopo_FD005	005	10,7	0,63 ( $\pm 0,02$ )
F_PPCopo_FD010	010	11,2	0,62 ( $\pm 0,02$ )
F_PPCopo_FD020	020	11,5	0,61 ( $\pm 0,02$ )
F_PPCopo_FD060	060	11,9	0,66 ( $\pm 0,02$ )
<b>PS</b>			
F_PS_FD001	001	46,4	7,03 ( $\pm 0,02$ )
F_PS_FD005	005	52,5	7,96 ( $\pm 0,02$ )
F_PS_FD010	010	49,6	7,52 ( $\pm 0,02$ )
F_PS_FD020	020	40,2	6,09 ( $\pm 0,02$ )
F_PS_FD060	060	56,2	8,50 ( $\pm 0,02$ )

<b>PTCO/PTPL</b>			
F_PTCO/PTPL_FD001	001	38,7	-
F_PTCO/PTPL_FD005	005	41,4	-
F_PTCO/PTPL_FD010	010	39,1	-
F_PTCO/PTPL_FD020	020	40,4	-
F_PTCO/PTPL_FD060	060	37,1	-

Pour le LDPE, l'évolution de ces grandeurs apparaît linéaire (**Figure 39**), indiquant que le procédé de fluoration n'entraîne pas ou peu de dégradations sur les composés secondaires. Le phénomène d'hyperfluoruration est donc négligeable.



**Figure 39. Evolution du taux de fluoration (F/C) en fonction de la durée de fluoration (t) pour les échantillons de LDPE fluorés en conditions dynamiques.**

Au contraire, pour le PPCopo (**a**) et le PS (**b**), aucune variation significative n'est constatée lorsque le temps de fluoration est augmenté (**Figure 40**). Ceci indique qu'un temps de contact supérieur favorise l'hyperfluoruration (et donc la décomposition) avec formation de produits de dégradation secondaire ( $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ). Les taux de fluoration calculés restent constants autour d'une valeur F/C de 0,6% et de 7% respectivement pour les échantillons de PPCopo et de PS. Ces valeurs sont cohérentes par rapport aux mesures réalisées sur la réactivité des échantillons synthétisés en conditions statiques. Comme le suggèrent les résultats obtenus par fluoration statique, la réactivité intrinsèque de ce polymère est donc directement liée à la structure chimique du matériau, avec la présence de groupements  $CH_3$  qui peuvent être convertis en  $CF_3$ . L'ajout d'un fluor se réalise par la rupture de la liaison C-C pour former le composé gazeux  $CF_4$ .

Concernant le PTCO/PTPL (**c**), l'unité structurale de ce composé reste confidentielle et ne permet pas d'extraire la grandeur F/C. Cependant, la réactivité de ce matériau induit aussi des produits de dégradation car l'évolution de la prise de masse ne suit pas de logique linéaire par rapport à la durée de fluoration appliquée et reste quasi constante car le gain de masse induit par le greffage covalent de fluor sur la chaîne (en remplacement d'atomes d'hydrogène ou d'oxygène) est compensé par la perte d'atomes de carbone sous forme  $CF_4$  et  $C_2F_6$ .

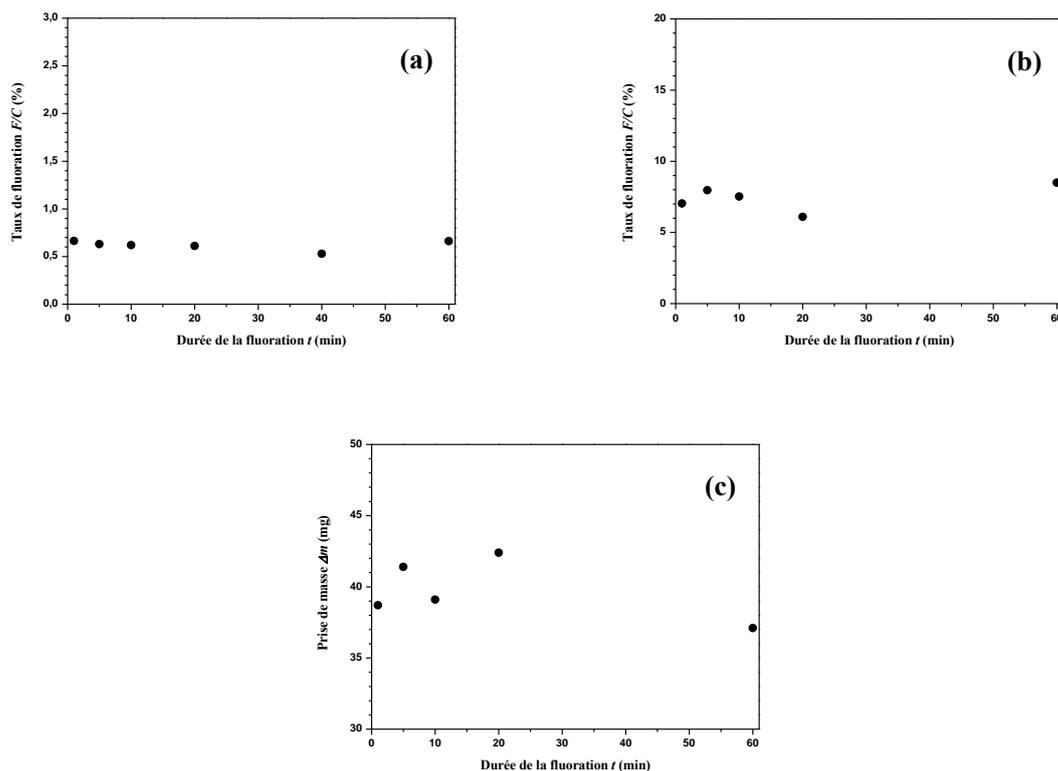


Figure 40. Evolution du taux de fluoration (F/C) en fonction de la durée de fluoration (t) pour les échantillons de PPCopo (a), PS (b) et PTCO/PTPL (c) fluorés en conditions dynamiques.

L'écart par rapport à la linéarité de la prise de masse en fonction du temps de fluoration est d'autant plus grand que la réactivité du polymère est importante. Aussi, il est possible de corrélérer ces données avec le classement de réactivité déduit des expériences en conditions statiques. Le même classement peut être établi : LDPE < PPCopo < PTCO/PTPL < PS en fonction des prises de masses relevées.

La réactivité des polymères fluorés en mode dynamique a également pu être évaluée par spectroscopie Infrarouge (en mode ATR) (Figure 41). La démarche consiste à intégrer (déconvolution par des contributions gaussiennes) les surfaces caractérisant les bandes de vibration des liaisons  $CF_x$  entre 850 et 1350  $cm^{-1}$  ( $SCF_x$ ) (a) et celles des liaisons liées aux groupements  $CH_2$  non fluorés : élongations symétriques et asymétriques (entre 3000 et 2800  $cm^{-1}$ ) ( $SCH_n$ ) (b).

Pour être cohérent dans nos calculs et représentatif de la surface totale traitée, nous avons choisi d'enregistrer les spectres IR sur cinq zones espacées de 5 cm sur la longueur du film traité et de réaliser les déconvolutions sur les cinq spectres obtenus. Il faut également noter que la vibration caractéristique des liaisons  $CF_x$  apparaît dès 1 minute de fluoration validant le greffage de ces liaisons. Les comparaisons des réactivités seront alors réalisées sur les échantillons fluorés pendant une minute (FD001). Au-delà de cette durée, une saturation de l'épaisseur sondée par cette technique par ces groupements fluorés ( $CF_x$ ) peut intervenir lorsque la réactivité de l'échantillon est trop avancée ; c'est par exemple le cas du polystyrène. Concrètement, les bandes de vibrations caractéristiques  $CH_2$  disparaissent au profit des bandes de

vibrations des liaisons CF<sub>x</sub>. Les spectres complets de ces quatre polymères avant et après fluoruration sont repris dans l'Annexe 3 de ce manuscrit.

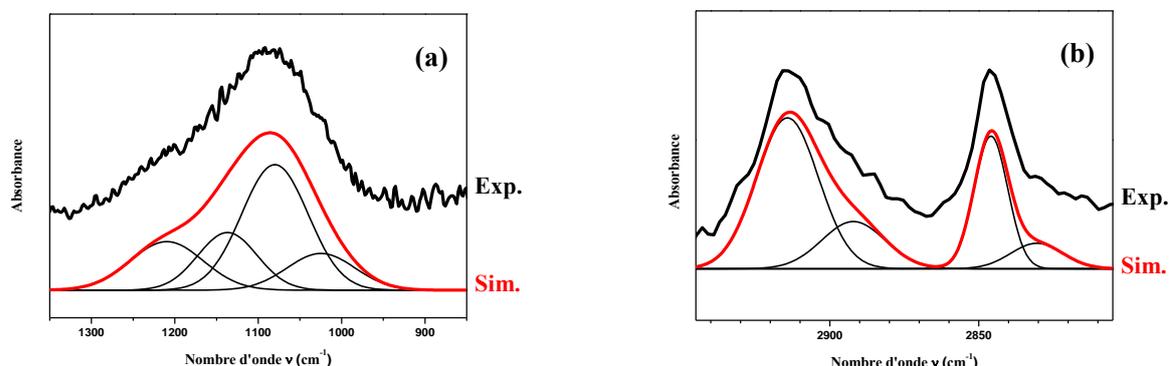


Figure 41. Focus sur la zone du spectre IR (mode ATR) caractérisant la vibration des liaisons CF<sub>x</sub> (a) et CH<sub>2</sub> (b) enregistré sur l'échantillon F\_LDPE\_FD001.

Le **Tableau 15** reprend les valeurs du rapport SCF<sub>x</sub>/SCH<sub>2</sub> estimées pour les échantillons traités en conditions de fluoruration directe en mode dynamique pendant 1 min. Ce rapport est le plus élevé pour l'échantillon PS (24,4), puis pour le PTCO/PTPL (19,7), le PPCopo (7,8) et le LDPE (5,1). Ils suivent les résultats obtenus sur l'intégration de la surface SCF<sub>x</sub>. Le PS possède la plus grande surface intégrée.

Ces valeurs renseignent aussi sur la saturation de la surface en groupements CF<sub>x</sub>. Ce phénomène est atteint lorsque SCH<sub>2</sub> devient nulle, concrètement après 60 min de fluoruration pour le LDPE, 40 min pour le PPCopo, 10 min pour l'échantillon PTCO PTPL et 1 min pour le. PS. Le classement de réactivité établi par cette méthode concorde donc avec celui obtenu précédemment par prise de masse.

Tableau 15. Estimation du rapport SCF<sub>x</sub>/SCH<sub>2</sub> pour les échantillons traités en conditions dynamiques pendant 1 min.

Référence de l'échantillon	S*CF <sub>x</sub> /SCH <sub>n</sub>
F_LDPE_FD001	5,1
F_PPCopo_FD001	7,8
F_PTCO PTPL_FD001	19,7
F_PS_FD001	24,4

\*S=surface de la bande de vibration IR.

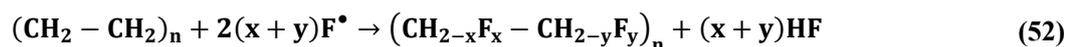
### 3.2. La fluoration contrôlée avec XeF<sub>2</sub>.

#### 3.2.1. Les traitements appliqués.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation du composé XeF<sub>2</sub> comme agent de fluoration constitue une solution alternative dans les procédés classiques de fluoration de films polymères. La réaction est développée en mettant à profit l'équilibre entre les phases solide et gazeuse de ce composé (équation (50)).



Une particularité de ce gaz est qu'il se décompose facilement à la surface du polymère et ce même à température ambiante. Si celle-ci est augmentée, en plus d'une réactivité supérieure (le procédé est thermiquement activé), la pression de vapeur saturante de XeF<sub>2</sub> croît et favorise la décomposition de ce composé pour former le fluor atomique (équation (51)), espèce réactive de ce procédé. Si nous prenons l'exemple du polyéthylène -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, le fluor atomique réagit avec ce matériau selon l'équation (52).



Avec :  $x \leq 2$  et  $y \leq 2$

Pour développer cette réaction, un réacteur spécifique en poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) est utilisé (Figure 42). Il est bien entendu hermétique, supporte des surpressions (aucune fuite de gaz n'a été notée) et permet d'éviter le contact entre le film polymère traité et le réactif solide XeF<sub>2</sub>. Des disques d'une surface de 15 cm<sup>2</sup> sont traités. Les cristaux de XeF<sub>2</sub> sont contenus dans des creusets en alumine (Figure 42).

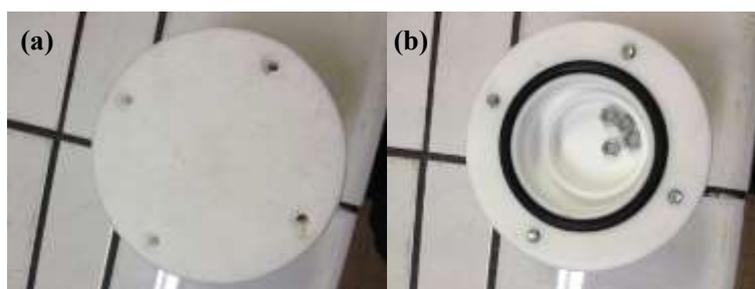


Figure 42. Réacteur en PTFE en vue de dessus fermé (a) et ouvert (b), développé pour la fluoration contrôlée (à partir de XeF<sub>2</sub>) des matériaux polymères à une température de 60°C pendant 48 heures.

A température ambiante, la pression de vapeur saturante de XeF<sub>2</sub> est faible (5 mbar contre 424 à 100°C). Ceci explique pourquoi le réacteur doit être chauffé afin d'augmenter cette pression et de faciliter la réactivité avec XeF<sub>2</sub>. A température ambiante, XeF<sub>2</sub> est un solide incolore. Sa manipulation nécessite des précautions pour prévenir de sa décomposition et sa sublimation. C'est pourquoi le montage est préparé dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'Argon. Le réacteur est hermétiquement fermé et une fois sorti de la boîte, stocké dans une étuve à une température constante pendant une certaine durée. L'efficacité de la réaction a été validée à une température de 60°C pendant 48 heures.

L'étude de ce procédé de fluoration avait également pour objectif de simuler le comportement d'un procédé plasma généré à partir de précurseurs gazeux fluorés. La nature de ce précurseur va directement influencer les mécanismes de fluoration associés. En effet, un plasma obtenu à partir d'un mélange  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  (g) conduit au greffage de groupements  $\text{CF}_2$  à la surface du matériau traité, alors qu'à partir de  $\text{C}_4\text{F}_8$  (g), la formation des radicaux  $\text{F}^\bullet$  sera favorisée [14, 15], comme pour ce procédé de fluoration contrôlée via  $\text{XeF}_2$ . D'autre part, le prix du composé  $\text{XeF}_2$  n'autorise pas une application industrielle dans le contexte du projet.

### 3.2.2. Réactivités des polymères sélectionnés.

Pour continuer les estimations de réactivité sur les échantillons polymères du projet, nous avons choisi de nous limiter à l'étude du procédé de fluoration contrôlée sur les polymères dont le monomère décrit la structure suivante ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$ ) avec  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  (Figure 43).

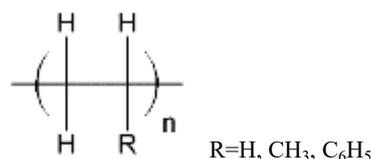


Figure 43. Unités structurales étudiées par fluoration contrôlée.

Les prises de masse obtenues et les taux de fluoration estimés suivent les mêmes évolutions que celles calculés après fluoration directe sur ces mêmes matériaux (Tableau 11). En effet, le plus grand taux de fluoration est obtenu pour le PS (5,30 %), avant le PPCopo (0,70 %), puis le HDPE (0,50 %), et le LDPE (0,25 %). Par rapport aux conditions appliquées, ces grandeurs restent néanmoins beaucoup moins importantes que celles obtenues après fluoration directe à cause de la quantité limitée de fluor introduite ( $m\text{XeF}_2 = 10 \text{ mg}$ ). Ces données sont reprises dans le Tableau 16. La fluoration contrôlée semble donc permettre de limiter la compétition entre la décomposition et la fluoration.

Tableau 16. Prises de masse ( $\Delta m$ ) et taux de fluoration (F/C) des échantillons fluorés par  $\text{XeF}_2$ .

Echantillons	Prise de masse $\Delta m$ (mg)	Durée de la fluoration $t$ (h)	Taux de fluoration $F/C$ (%)	$\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$
F_HDPE_*XeF <sub>2</sub>	0,4	48	0,5	$\text{C}_2\text{H}_{3,98}\text{F}_{0,02}$
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	0,7	48	0,2	$\text{C}_2\text{H}_{3,99}\text{F}_{0,01}$
F_PPCopo_XeF <sub>2</sub>	1,1	48	0,7	$\text{C}_2\text{H}_{5,96}\text{F}_{0,04}$
F_PS_XeF <sub>2</sub>	4,7	48	5,3	$\text{C}_8\text{H}_{7,57}\text{F}_{0,43}$

\* La notation adoptée fait cette fois intervenir le suffixe : '...\_XeF<sub>2</sub>' pour repérer le procédé de fluoration contrôlée développé à partir de  $\text{XeF}_2$ .

### 3.3. Bilan sur les traitements par fluoration développés.

Les deux procédés de fluoration étudiés, fluoration directe (en conditions statiques et dynamiques) et contrôlée, ont donc permis d'identifier le polyéthylène basse densité (LDPE) comme l'échantillon le moins réactif. Cette matière définit la cible des traitements développés dans la suite de ce manuscrit.

Pour comparer l'efficacité de ces traitements sur les propriétés visées, les mécanismes de fluoration vont être étudiés par des caractérisations spécifiques. Nous nous focaliserons attentivement sur l'évolution de la nature de la liaison C-F formée et son influence sur les propriétés résultantes. Des caractérisations physico-chimiques adaptées seront alors développées permettant d'analyser l'échantillon à plusieurs échelles avant d'envisager l'influence des traitements sur les propriétés.

La surface des échantillons est analysée par différentes techniques spectroscopiques IR-TF (en mode ATR), XPS, de la microscopie (MEB, AFM). Le bulk du matériau sera caractérisé par RMN  $^{19}\text{F}$ . Chronologiquement, la spectroscopie IR-TF sera développée pour obtenir des informations préliminaires sur la composition chimique des échantillons traités. L'objectif est d'identifier les nouvelles bandes de vibration obtenues après traitements. Les liaisons C-F formées au sein du matériau traité pourront être mises en évidence. Cette technique facilitera l'attribution des groupements fluorés formés : CHF, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>. La spectroscopie XPS caractérisera ensuite l'extrême surface du polymère à l'échelle du nanomètre. Des informations sur l'environnement chimique des atomes et la composition chimique de l'extrême surface du polymère pourront être extraites par cette technique. Par comparaison avec les attributions obtenues par RMN, elle permettra de mettre en évidence des similitudes entre l'extrême surface et le volume du matériau. Pour compléter ces résultats, le comportement des échantillons après traitements sera aussi étudié à partir de la spectroscopie RPE en se concentrant sur l'étude des radicaux générés pendant les procédés de fluoration. Enfin l'influence des traitements sur les propriétés ciblées (imprimabilité, machinabilité et barrières aux gaz) sera évaluée.

#### 4. Les procédés de fluoration appliqués au polyéthylène basse densité (LDPE).

##### 4.1. Introduction.

Le **Tableau 17** répertorie les échantillons étudiés en fonction des traitements appliqués. Les mécanismes de fluoration associés à ces traitements seront tout d'abord élucidés. Pour être cohérent dans cette étude, nous avons choisi de comparer ces mécanismes sur des échantillons synthétisés par différentes voies de fluoration mais avec le même taux de fluoration. Le premier échantillon comparé (F\_LDPE\_FD020) a été fluoré pendant 20 minutes en mode dynamique. Le second (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>) a été synthétisé à partir du composé XeF<sub>2</sub>. Leur taux de fluoration, calculé à partir de l'équation (3), est respectivement égal à 0,24 et 0,25 %. L'équation (3) a également été utilisée pour le calcul des taux de fluoration des autres échantillons. Ces données sont aussi reportées dans le **Tableau 17**. En prenant en compte la durée de confinement de l'atmosphère fluorée réactive, la voie de fluoration statique conduit au taux de fluoration le plus élevé 3,41 % (F\_LDPE\_FS). Pour l'échantillon fluoré pendant 280 min en conditions de fluoration dynamique, le taux de fluoration est également important soit 2,27 %.

**Tableau 17.** Les échantillons polyéthylènes synthétisés par les procédés de fluoration.

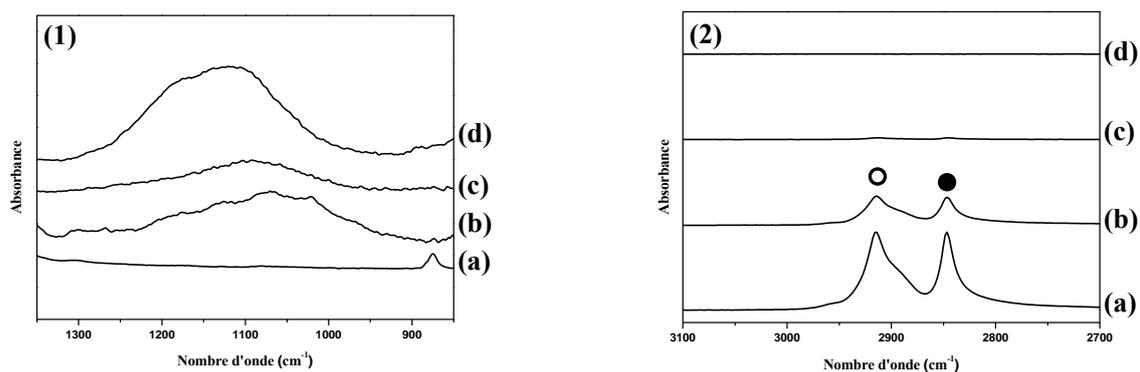
Référence des échantillons	Procédé de fluoration appliqué	Durée de la fluoration <i>t</i>	Taux de fluoration <i>F/C</i> (%)	Valeur de <i>x</i> dans l'unité (C <sub>2</sub> H <sub>2-x</sub> F <sub>x</sub> )
LDPE_Pristine	-	-	0	0
F_LDPE_FD001	Mode dynamique	01 min	0,08	3,12.10 <sup>-3</sup>
F_LDPE_FD005	Mode dynamique	05 min	0,08	3,25.10 <sup>-3</sup>
F_LDPE_FD020	Mode dynamique	20 min	<b>0,24</b>	9,78.10 <sup>-3</sup>
F_LDPE_FD060	Mode dynamique	60 min	0,71	28,7.10 <sup>-3</sup>
F_LDPE_FD280	Mode dynamique	280 min	2,27	90,7.10 <sup>-3</sup>
F_LDPE_FS	Mode statique	24 heures	3,41	136.10 <sup>-3</sup>
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	Fluoration contrôlée	48 heures	<b>0,25</b>	10,1.10 <sup>-3</sup>

##### 4.2. Caractérisations des surfaces.

###### 4.2.1. Par spectroscopie Infrarouge.

###### 4.2.1.1. Composition chimique des films traités.

Les résultats présentés dans la **Figure 44 (1)** reprennent les analyses développées en mode ATR sur les échantillons de LDPE. Les différentes énergies de vibration de la liaison C-F sont fonction de sa fréquence de vibration ( $\nu$ ). Une large bande apparaît dans la région entre 850 et 1350 cm<sup>-1</sup> caractéristique du caractère covalent de la liaison C-F remarqué par exemple pour des graphites fluorés préparés à haute température [16].



**Figure 44.** Spectres Infrarouges (ATR) des différents échantillons : vierge (a), fluorés avec XeF<sub>2</sub> (b), par fluoration directe en mode dynamique (c) et statique (d) enregistrés entre 850 et 1350 cm<sup>-1</sup> (1) et 2700 et 3100 cm<sup>-1</sup> (2). Les spectres complets sont montrés en Annexe 3.

Pour le procédé de fluoration directe en conditions statiques, le spectre (d) enregistré sur l'échantillon F\_LDPE\_FS fait clairement apparaître une concentration totale en groupements CF<sub>x</sub> plus importante que sur les spectres (b) et (c) des autres échantillons fluorés. Ces premiers résultats indiquent que sa surface est complètement recouverte de groupements fluorés. Ils sont confirmés par la disparition de l'absorption initiale des groupements caractéristiques de la surface de l'échantillon polymère polyéthylène. Il s'agit des vibrations d'élongation symétrique des groupements -CH<sub>2</sub>- situées à 2913 (○) et 2845 (●) cm<sup>-1</sup> (Figure 44 (2)) [17].

Pour l'échantillon traité avec XeF<sub>2</sub> (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>) (b), les bandes de vibrations des groupements CF<sub>x</sub> sont légèrement décalées vers les plus petits nombres d'onde (1060 cm<sup>-1</sup>). Ceci permet d'identifier la présence de groupements fluorés de nature chimique différente ayant une covalence moins marquée. Par analogie avec les carbones fluorés, plus le nombre d'onde est élevé, généralement entre 1100 et 1220 cm<sup>-1</sup>, plus la covalence est forte [16, 18, 19]. La force de la liaison C-F peut être modulée par son environnement [20, 21], ou son hyperconjugaison comme l'ont montré *Sato et al.* [22]. La présence d'hydrogène à la place du fluor sur le carbone proche entraîne un affaiblissement de la liaison C-F. Ainsi, la vibration C-F dans un groupement CHF présentera un nombre d'onde, une énergie, plus faible que CF<sub>2</sub>. La perturbation concerne aussi les groupements voisins CH<sub>2</sub> qui induira également un affaiblissement de la liaison CF. Par exemple, parmi toutes les combinaisons possibles, le nombre d'onde du groupement CH<sub>2</sub>-CHF-CH<sub>2</sub> sera plus faible que pour CF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>2</sub>, autrement dit, la liaison CF centrale présentera une covalence légèrement affaiblie.

Pour l'échantillon traité en conditions de fluoration dynamique (F\_LDPE\_FD020), la position centrale de la bande de vibrations des groupements CF<sub>x</sub> détectées est intermédiaire (1095 cm<sup>-1</sup>). Elle met en évidence la formation de liaisons C-F différentes (c).

En conditions dynamiques, il est également important de noter que la nature des groupements fluorés formés va dépendre de la durée de fluoration appliquée. L'évolution de la surface de la bande de vibration caractéristique des groupements CF<sub>x</sub> a pu être étudiée en fonction de la durée du traitement (Figure 45).

Comme pour les résultats obtenus pour la réactivité des échantillons traités en conditions dynamiques (3.1.2.3.), des simulations numériques utilisant des profils gaussiens ont pu être développées pour calculer la surface totale  $SCF_x$  (en  $cm^{-1}$ ) dans la zone d'absorption ciblée entre 850 et 1350  $cm^{-1}$ . Cinq types d'absorption ont été isolées et attribuées respectivement aux bandes de vibrations des groupements : -CHF-, -CF<sub>2</sub>-, CHF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>F- et -CF<sub>3</sub>- [23]. La linéarité est vérifiée jusqu'à un temps de fluoration de 60 min. Au-delà de cette valeur, la valeur de la surface simulée atteint une limite ( $\sim 7$ ) indiquant que les groupements CF<sub>x</sub> ont totalement substitué les groupements de surface CH<sub>2</sub>. Ce résultat se vérifie également par la disparition des bandes de vibrations des groupements CH<sub>2</sub> caractéristiques de la surface de l'échantillon LDPE après 60 min de fluoration. Les incertitudes tiennent compte de la dispersion des résultats ; cinq spectres sont enregistrés sur la longueur du film (une analyse tous les 5 cm).

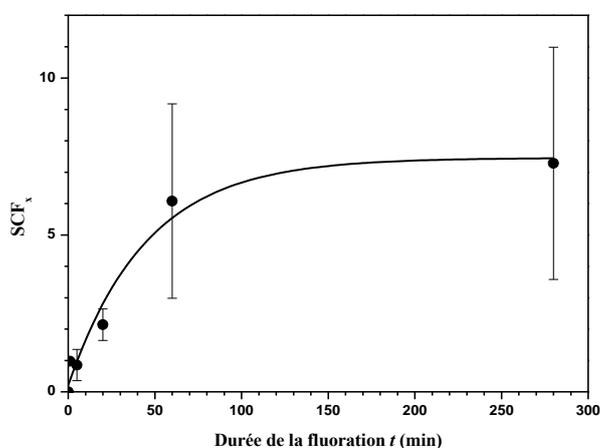


Figure 45. Evolution de la surface de la bande de vibration caractéristique des groupements CF<sub>x</sub> en fonction de la durée de fluoration appliquée en conditions dynamiques.

*Kharitonov et al.* [24] avaient mis en évidence une relation linéaire entre l'évolution de la surface de la bande de vibration des groupements CF<sub>x</sub> (S) en fonction de la racine carrée de la durée de fluoration appliquée (t) ( $S = f(t^{1/2})$ ) (Figure 46). Le suivi est réalisé in situ, en continu sur le dispositif de fluoration, par l'enregistrement de spectres IR en transmission. Les différences d'enregistrement expliquent une évolution non-équivalente dans cette étude et la nôtre.

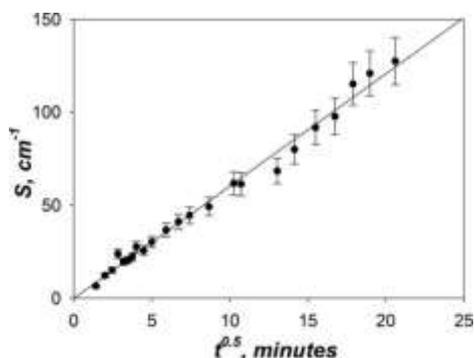
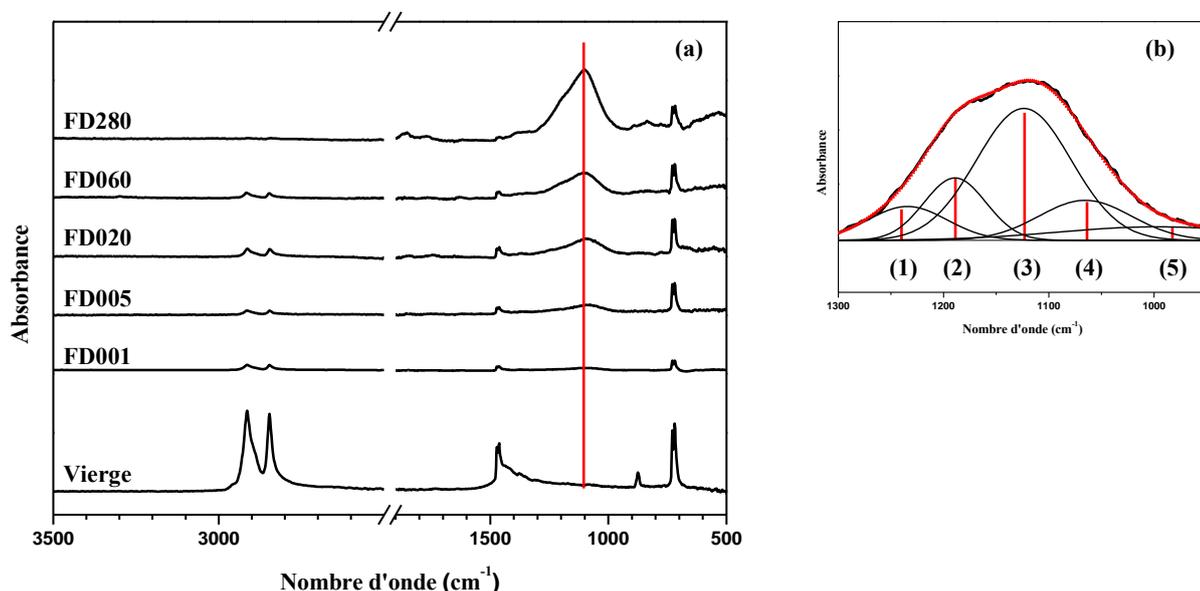


Figure 46. Variation de l'aire totale (S) des groupements C-F, C-F<sub>2</sub> et C-F<sub>3</sub> obtenue entre 850 et 1350  $cm^{-1}$  en fonction de la racine carrée de la durée de fluoration (t) [24].

Il apparait aussi dans la **Figure 47 (a)** que cette bande se déplace vers les plus grands nombres d'ondes pour une durée de fluoration plus importante en accord avec le renforcement covalent de la liaison C-F.



**Figure 47. Spectres Infrarouges (ATR) des échantillons fluorés en conditions dynamiques (a), et un exemple de déconvolution pour l'échantillon F\_LDPE\_FS (b).**

Cette large bande résulte de la superposition des bandes isolées qui peuvent être attribuées aux différentes absorptions de vibrations des groupements de nature  $CF_x$  précédemment décrites. La **Figure 47 (b)** reprend un exemple de simulations gaussiennes réalisées sur l'échantillon F\_LDPE\_FS. Les cinq contributions des groupements fluorés sont bien mises en évidence. Comme attendu par le calcul de prise de masse, l'échantillon synthétisé en conditions de fluoration statique (F\_LDPE\_FS) possède la plus grande quantité relative de fluor. Pour l'interprétation de ces résultats, il est aussi important de relever que la concentration totale de groupements  $CF_x$  peut atteindre une valeur limite (et donc maximale) lorsque l'épaisseur sondée par le mode d'enregistrement ATR est saturée par ces groupements fluorés.

La spectroscopie Infrarouge a aussi été mise à profit pour estimer le rapport  $SCF_x/SCH_2$ . La démarche reste la même que celle utilisée au moment d'évaluer la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions dynamiques. Le **Tableau 18** reprend les résultats simulés.

En couplant les résultats présentés dans ce tableau avec l'analyse des spectres des échantillons traités par fluoration directe en mode dynamique repris dans la **Figure 47**, nous pouvons tout d'abord relever le fait que les liaisons  $CF_x$  apparaissent dès 1 minute de fluoration. Le rapport  $SCF_x/SCH_2$  est minimal après 1 minute de fluoration (F\_LDPE\_FD001). Nous pouvons également noter qu'au-delà de 60 minutes de fluoration, les bandes de vibrations caractéristiques  $CH_2$  disparaissent au profit des bandes de vibrations des liaisons  $CF_x$ . Le rapport simulé pour l'échantillon F\_LDPE\_FD280 tend alors vers l'infini. L'épaisseur

sondée par cette technique devient saturée en groupements fluorés ( $CF_x$ ). Ce résultat témoigne d'une réactivité avancée, c'est aussi le cas pour l'échantillon F\_LDPE\_FS ; la surface analysée est complètement recouverte de groupements de nature  $CF_x$ . Le rapport estimé sur l'échantillon F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> est le plus faible (0,31). Théoriquement, au même taux de fluoration (**Tableau 17**), les rapports  $SCF_x/SCH_2$  simulés pour cet échantillon et pour F\_LDPE\_FD020 devraient être proches. Or un écart important est observé. L'échantillon F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> possède donc des groupements fluorés localisés dans une épaisseur plus importante que celle analysée par cette technique spectroscopie et valide ce faible rapport.

**Tableau 18. Estimation du rapport  $SCF_x/SCH_2$  pour les échantillons LDPE.**

Référence de l'échantillon	$SCF_x/SCH_2$
LDPE_Pristine	-
F_LDPE_FD001	5,1
F_LDPE_FD005	4,9
F_LDPE_FD020	7,9
F_LDPE_FD060	10,2
F_LDPE_FD280	$\infty$
F_LDPE_FS	$\infty$
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	0,31

Finalement, les spectres IR enregistrés des films traités par procédé de fluoration directe ont révélé la formation spécifique de groupements  $CF_2$  et CHF. Cependant, la concentration des groupements  $CF_2$  apparait clairement plus importante. Au contraire, après les traitements développés à partir du réactif XeF<sub>2</sub>, les groupements CHF sont majoritairement identifiés à la surface de l'échantillon (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>).

Ces premières conclusions quant à l'identification des groupements fluorés formés seront complétées par les résultats obtenus par RMN <sup>19</sup>F et spécifiques au volume du matériau traité. Les spectres IR enregistrés en transmission se sont révélés moins riches en informations par rapport au fait que la fluoration se concentre essentiellement à la surface du matériau (**Annexe 3**).

4.2.1.2. Cristallinité des surfaces traitées.

Enfin, la spectroscopie Infrarouge en mode ATR a permis d'évaluer les pourcentages de cristallinité au niveau de l'épaisseur sondée par cette technique. En se focalisant sur la bande de vibration de balancement des liaisons  $-(CH_2)_n$  du matériau polyéthylène basse densité, deux contributions ont pu être isolées. Elles sont situées respectivement à 718 (O) et 728 (●)  $cm^{-1}$ . La démarche consiste à faire le rapport entre la surface intégrée à 728 sur celle à 718  $cm^{-1}$  [17]. Ces intégrations ont été réalisées à partir de simulations basées sur des contributions gaussiennes. La zone analysée du spectre et la simulation sont reprises dans la **Figure 48**. Elle se focalise dans la zone entre 690 et 760  $cm^{-1}$ . L'ensemble des résultats est repris dans le **Tableau 19**. Les incertitudes tiennent compte de la dispersion des résultats enregistrés sur cinq zones de l'échantillon.

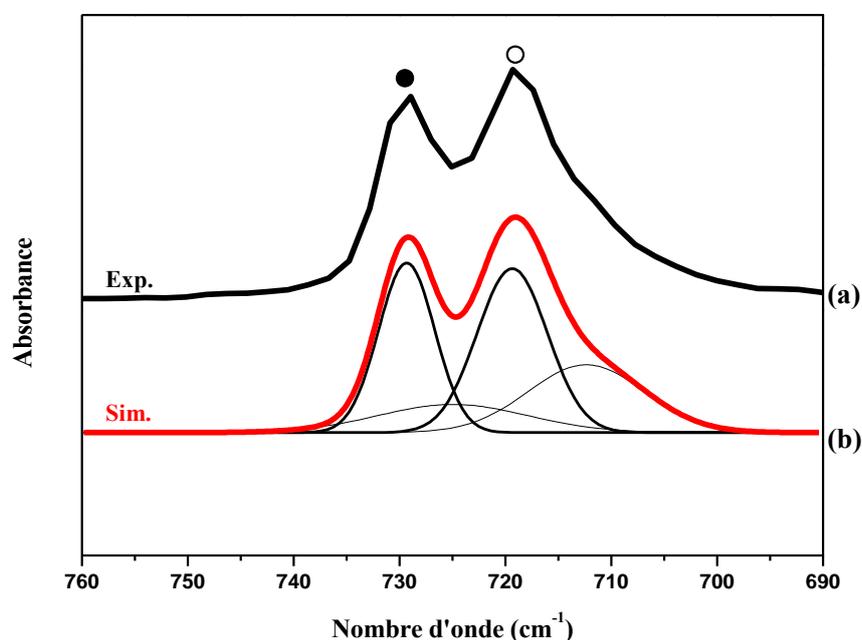


Figure 48. Spectres IR expérimental (a) et simulé (b) de l'échantillon LDPE vierge : focus dans la zone entre 690 et 760  $cm^{-1}$ .

Lorsque la fluoration directe est maintenue en conditions dynamiques, les résultats estimés font apparaître une augmentation du pourcentage de cristallinité par rapport à la valeur obtenue pour l'échantillon référence 50,8 ( $\pm 1,2$ ). Le pourcentage le plus important est obtenu après 1 minute de fluoration (70,7 ( $\pm 1,3$ ) %). Ce résultat indique que la fluoration va d'abord consommer les parties amorphes de la surface sondée. La forte réactivité du fluor moléculaire valide cette hypothèse. D'autre part, le pourcentage de cristallinité diminue lorsque la durée de fluoration augmente. La consommation des zones amorphes par le fluor moléculaire est donc complétée par la réaction avec les zones cristallines.

## Chapitre 2. Les traitements par fluoration.

---

Lorsque les conditions de fluoration deviennent avancées, cas de l'échantillon F\_LDPE\_FS, le pourcentage de cristallinité se stabilise autour d'une valeur de 50 % validant la réaction de fluoration-décomposition de la surface de l'échantillon au contact du réactif fluoré.

Pour l'échantillon F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>, le pourcentage estimé est de 41,5 (± 1,0) %. Il démontre une réactivité plus ciblée sur les zones cristallines de la surface du matériau. Le mécanisme d'action du réactif fluoré utilisé dans le procédé de fluoration contrôlée par rapport au fluor moléculaire semble différer.

**Tableau 19. Pourcentages de cristallinité simulés sur les échantillons traités par les différents procédés de fluoration**

<b>Echantillons</b>	<b>Pourcentage de cristallinité estimé (%)</b>
LDPE vierge	50,8 (± 1,2)
F_LDPE_FD001	70,7 (± 1,3)
F_LDPE_FD005	58,4 (± 4,6)
F_LDPE_FD020	54,5 (± 2,8)
F_LDPE_FD060	51,6 (± 1,1)
F_LDPE_FD280	50,2 (± 2,7)
F_LDPE_FS	54,3 (± 2,5)
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	41,5 (± 1,0)

### 4.2.2. Caractérisations de la surface par spectroscopie XPS.

La *spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X* (XPS) réalisée au sein de l'équipe ECP de l'IPREM-UPPA permet de compléter les premiers résultats obtenus par spectroscopie IR. Elle renseigne sur la composition chimique élémentaire et sur la nature des liaisons chimiques formées à l'extrême surface des matériaux traités (5 nm). Le **Tableau 20** reprend tout d'abord les quantifications (% at.) réalisées sur les éléments C, N, O, F et pour le F directement greffé au carbone.

**Tableau 20. Quantification par spectroscopie XPS des éléments présents à la surface des échantillons. \* la grandeur %F (C) représente la quantité de fluor directement greffée au carbone.**

Echantillons	%C	%N	%O	%F	%F (C)*
LDPE_Pristine	93,7	3,1	3,2	0	0
F_LDPE_FD001	62,2	0,6	15,3	21,1	28,1
F_LDPE_FD005	64,3	0,8	14,4	20,4	25,1
F_LDPE_FD020	61,9	0,9	14,7	22,5	26,4
F_LDPE_FD060	58,2	1,2	16,6	25,8	28,9
F_LDPE_FS	52,5	0,9	6,3	40,3	46,9
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	74,6	-	5,9	20,1	19,0

La présence d'oxygène est constatée quel que ce soit le procédé de fluoration développé. A partir de l'analyse quantitative, presque 15 % d'oxygène sont détectés à la surface de l'échantillon traité en conditions dynamiques (F\_LDPE\_FD020), 6% pour celui fluoré avec XeF<sub>2</sub> (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>) et en mode statique (F\_LDPE\_FS). Il est aussi important de noter que la surface du polymère vierge contient initialement seulement 3% d'oxygène. Cette valeur s'explique notamment par les procédés d'oxydation intrinsèques intervenant durant la fabrication ou le stockage du matériau. Concernant l'énergie de liaison associée, elle se déplace vers les plus grandes valeurs après fluoration (+ 1,0 eV), deux composantes principales étant identifiées, une située vers 532,5 eV, attribuée aux environnements C=O des atomes d'oxygènes, et l'autre à 533,8 eV, liée aux groupements C-O-C.

Pour l'ensemble des échantillons comparés, des atomes d'azote sont également détectés dans un environnement organique à la surface des échantillons. Les proportions mesurées sont faibles et comprises entre 1 et 3%. Ils peuvent être dus au piégeage d'azote par les radicaux générés lors de la synthèse de la matière industrielle.

Pour la contribution de l'élément Fluor, les spectres F1s des échantillons fluorés confirment la présence des liaisons CF<sub>x</sub> (**Figure 49**). En effet, par spectroscopie XPS, seules les liaisons covalentes « fortes » sont observées pour l'ensemble des spectres enregistrés. Il est aussi évident que le procédé de fluoration et les conditions appliquées vont directement influencer le pourcentage de fluor détecté à la surface de l'échantillon. Pour l'échantillon traité en conditions statiques (F\_LDPE\_FS), plus de 40% de fluor sont

détectés contre 22,5% pour l'échantillon (F\_LDPE\_FD020) synthétisé en conditions dynamiques et 20,1% pour celui fluoré à partir de  $\text{XeF}_2$  (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>).

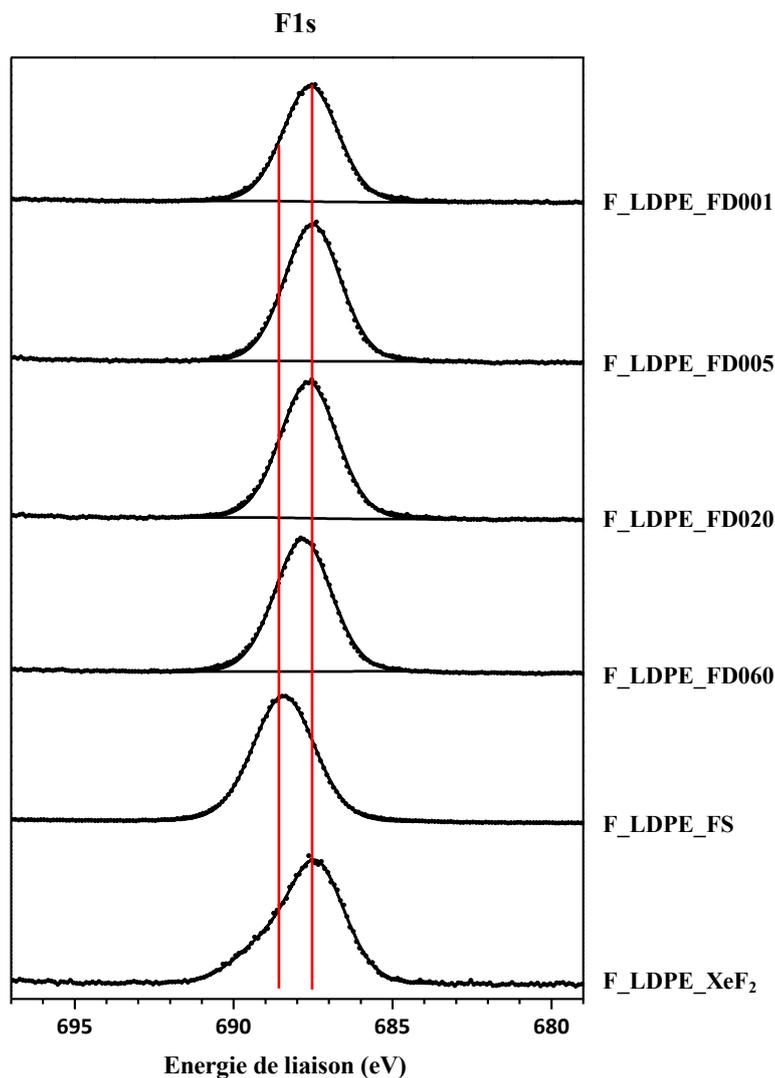


Figure 49. Spectres F1s des différents échantillons fluorés.

Le **Tableau 20** permet également de suivre l'évolution de ces valeurs en fonction de la durée de fluoration directe appliquée en conditions dynamiques. Une faible augmentation du pourcentage de fluor est détectée avec l'augmentation de la durée de fluoration de 21,1 à 25,8% pour une durée de 1 à 60 minutes suggérant une saturation de l'extrême surface pour des temps de contact de fluoration relativement courts.

L'énergie de liaison de la composante F1s (à 687,7 eV) est observée pour l'ensemble des échantillons fluorés. Elle est attribuée à du fluor lié de manière covalente dans un environnement hydrocarboné. Cette composante se déplace très légèrement vers les plus grandes valeurs d'énergie de liaison (+ 0,8 eV), comme attendu, car le taux de fluor le plus élevé est détecté à la surface des échantillons et permet d'identifier la présence de plusieurs environnements fluorés (Figure 50).

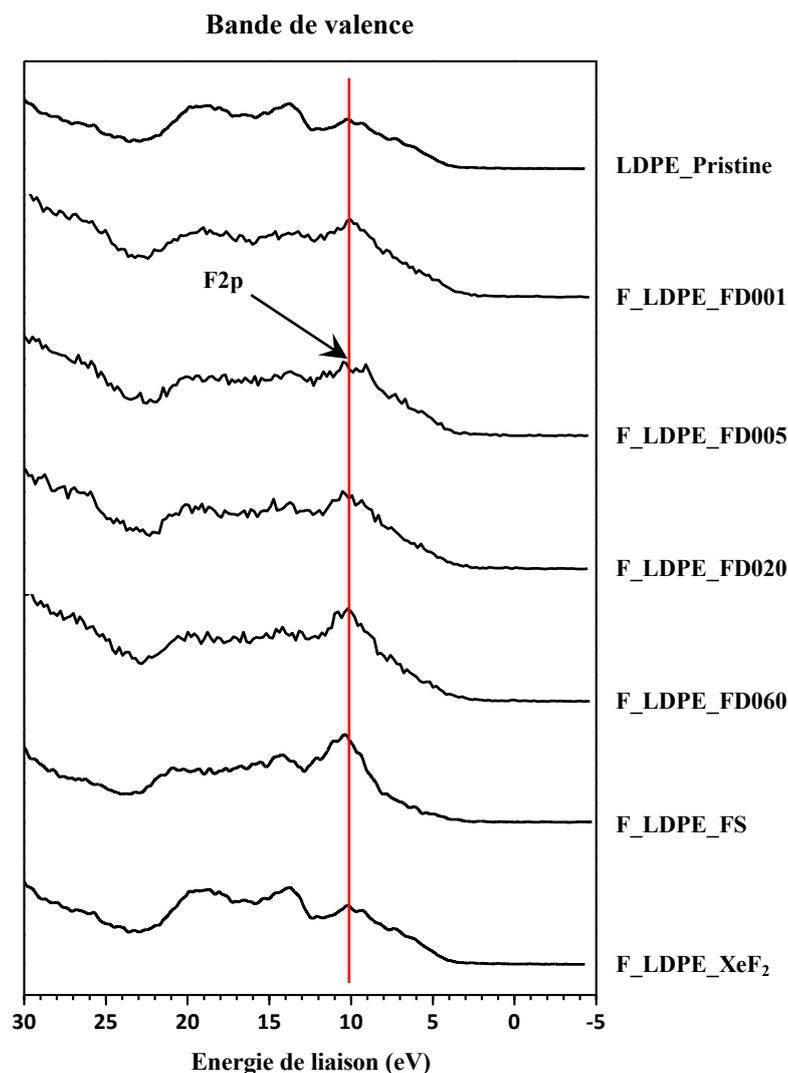


Figure 50. Spectres des bandes de valence de l'échantillon vierge et des différents échantillons fluorés.

Le pic de cœur C1s des échantillons de LDPE vierge et fluorés par les différents procédés de fluoration présentent cinq voire six composantes différentes (**Figure 51**). La littérature a permis d'identifier les attributions à la composante C1s pour un environnement fluoré (**Tableau 21**) [25-27].

Les attributions et les valeurs d'énergies de liaisons relevées sur les spectres enregistrés sont reprises en détails dans les **Tableaux 22, 23 et 24** respectivement pour le traitement en conditions dynamiques, statiques et via XeF<sub>2</sub>.

Le pic de cœur C1s est bien isolé pour l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) avec une composante principale identifiée à 285 eV et attribuée au carbone présent intrinsèquement dans la composition chimique du matériau et aux différentes contaminations de surface. Pour les autres spectres, il apparaît clairement que les procédés de fluoration influencent fortement l'environnement du carbone.

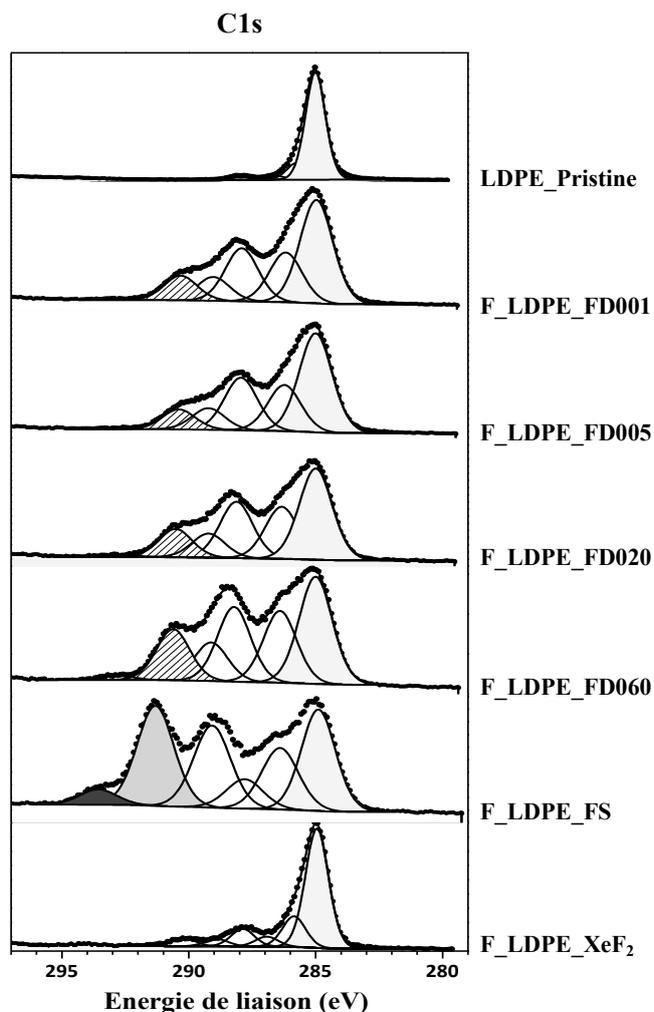


Figure 51. Spectres C1s de l'échantillon vierge et des différents échantillons fluorés.

Tableau 21. Attributions des composantes C1s XPS (pour un environnement fluoré).

Liaisons chimiques	Déplacement (eV) par rapport à la composante CH <sub>n</sub> à 285.0 eV
CH <sub>n</sub>	-
CH <sub>2</sub> -CHF	1,2-1,6
CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub>	2,5
CHF-CH <sub>2</sub>	3,0-4,0
CHF-CHF	3,0-4,0
CHF-CF <sub>2</sub>	5,0
CF <sub>x</sub> -CF-CF <sub>x'</sub> (x,x'=2,3)	5,8-6,0
CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	5,8-6,0
CF <sub>2</sub> -CHF	6,7-7,3
CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub>	8,3
CF <sub>3</sub> -CF <sub>x</sub>	9,6

Pour la fluoration directe développée en conditions dynamiques (F\_LDPE\_FD020), une augmentation importante de la composante carbone à 290,6 eV est observée et attribuée à l'environnement CF-CF<sub>2</sub>. En

## Chapitre 2. Les traitements par fluoration.

augmentant la durée de fluoration, la composante carbone se déplace à 292,7 eV et souligne l'environnement CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> (Tableau 22).

**Tableau 22. Attributions des composantes de la contribution C1s de l'échantillon synthétisé en conditions de fluoration dynamique (F\_LDPE\_FD020).**

Contributions (FD)	Attributions	Energie (eV)	ΔE (eV)
C1s A	CH <sub>n</sub>	285,0	0
C1s B	CH <sub>2</sub> -CHF	286,3	1,3
C1s C	CHF-CH <sub>2</sub>	288,1	3,1
C1s D	CHF-CHF	289,3	4,3
C1s E	CF <sub>x</sub> -CF-CF ou CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	290,6	5,6
C1s F	CF <sub>2</sub> - CF <sub>2</sub>	292,7	7,7

Les conditions statiques vont favoriser la formation de groupements CF<sub>2</sub> identifiés par les composantes à 291,3 et 293,6 eV, attribuées respectivement aux environnements CF<sub>2</sub>-CHF et CF<sub>3</sub>-CF<sub>x</sub> (Tableau 23). Dans ces conditions, le pourcentage de fluor est relativement élevé (40 % at.) et valide de manière quantitative les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge en mode ATR.

**Tableau 23. Attributions des composantes de la contribution C1s de l'échantillon synthétisé en conditions de fluoration statique (F\_LDPE\_FS).**

Contributions (FS)	Attributions	Energie (eV)	ΔE (eV)
C1s A	CH <sub>n</sub>	285,0	0
C1s B	CH <sub>2</sub> -CHF	286,8	1,8
C1s C	CHF-CH <sub>2</sub>	287,8	2,8
C1s D	CHF-CF <sub>2</sub>	288,9	3,9
C1s E	CF <sub>2</sub> -CHF	291,3	6,3
C1s F	CF <sub>3</sub> - CF <sub>x</sub>	293,6	8,6

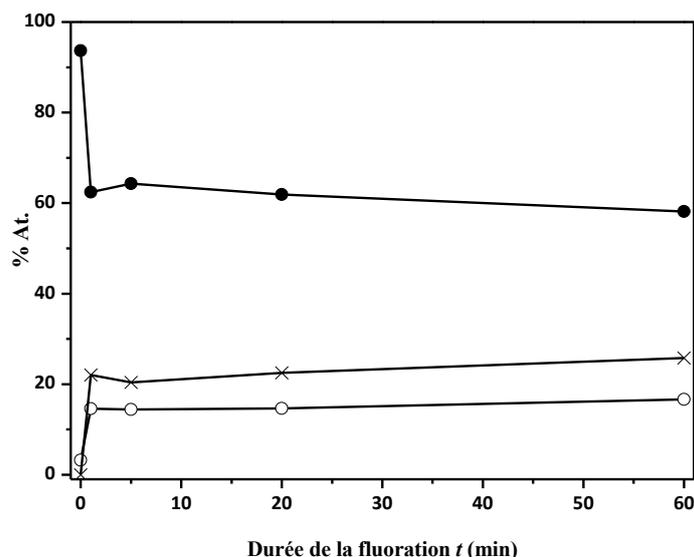
Pour l'échantillon fluoré à partir de XeF<sub>2</sub>, le pic de cœur C1s révèle un environnement carbone proche de celui identifié pour le procédé de fluoration directe en conditions dynamiques (Tableau 24).

**Tableau 24. Attributions des composantes de la contribution C1s de l'échantillon synthétisé par le procédé de fluoration contrôlée (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>).**

Contributions (XeF <sub>2</sub> )	Attributions	Energie (eV)	ΔE (eV)
C1s A	CH <sub>n</sub>	284,9	0
C1s B	CH <sub>2</sub> -CHF	285,8	0,8
C1s C	CHF-CH <sub>2</sub>	287,9	3,0
C1s D	CF <sub>x</sub> -CF-CF <sub>2</sub>	290,05	5,38

Ces deux procédés favorisent donc la formation de groupements CHF à la surface des échantillons au contraire de la fluoration directe en conditions statiques qui génère principalement des groupements CF<sub>2</sub>.

Un autre résultat significatif issu de la spectroscopie XPS concerne les données compilées sur les spectres enregistrés sur les échantillons traités en conditions dynamiques. En effet, la quantité de fluor ( $\approx 22\%$ ) est maximale à la surface de l'échantillon après une durée de fluoration faible (1 min). Cette valeur reste stable avec l'augmentation de la durée de fluoration (**Figure 52**). Ce résultat est très prometteur par rapport aux applications visées puisque une faible durée de fluoration semble suffisante pour obtenir un taux de fluoration relativement important à la surface de l'échantillon.



**Figure 52.** Evolution du pourcentage atomique (% At.) des éléments C (●), F (×), O (○), en fonction de la durée de fluoration directe appliquée en conditions dynamiques.

Pour l'échantillon fluoré à partir de  $\text{XeF}_2$ , la plupart des groupements détectés sont attribués majoritairement à l'environnement CHF. Il est aussi important de rappeler que cette analyse est développée sur l'extrême surface du matériau sur une profondeur d'environ 5 nm. Nous avons également extrait le rapport des groupements CHF/ $\text{CF}_2$  formés dans le but d'approfondir la connaissance des différents mécanismes de fluoration à la surface des polymères traités (**Tableau 25**). La valeur 1,1 après fluoration statique démontre la présence importante de groupements  $\text{CF}_2$ .

**Tableau 25.** Estimation du rapport CHF/ $\text{CF}_2$  obtenus après analyses XPS des échantillons de LDPE fluorés.

Echantillons	Rapport CHF/ $\text{CF}_2$
F_LDPE_FD020	33
F_LDPE_FS	1,1
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	$\infty$

Ce rapport surfacique en XPS sera confronté aux mêmes données issues de la RMN qui sonde le volume. Le différentiel soulignera une perfluoration et des éventuelles inhomogénéités en surface par rapport au volume de la couche fluorée.

### 4.2.3. Caractérisation des surfaces traitées par Microscopie.

#### 4.2.3.1. Caractérisation de l'homogénéité de surface.

Couplé à un détecteur spécifique de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), l'enregistrement d'images par *Microscopie Electronique à Balayage* (MEB) a permis de quantifier la composition chimique élémentaire à la surface des échantillons traités sur une épaisseur proche de la dizaine de  $\mu\text{m}$  (poire énergétique). L'enregistrement de ces images va permettre de cartographier une zone d'environ  $2400 \mu\text{m}^2$  et de vérifier son homogénéité. La surface initiale de l'échantillon est reprise dans la **Figure 53**.

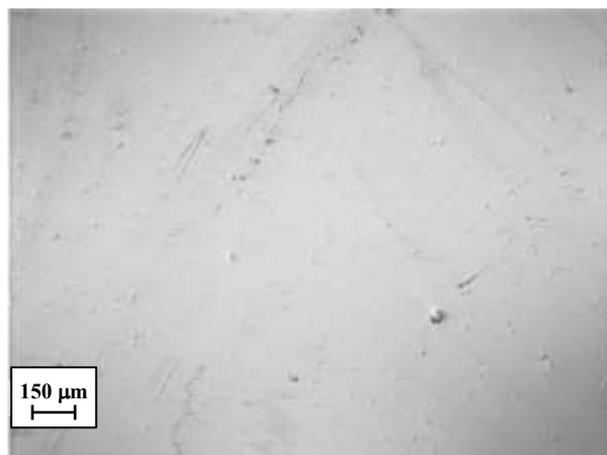


Figure 53. Image MEB de l'échantillon F\_LDPE\_FS.



Figure 54. Cartographies des éléments C, F et O réalisée par MEB via un détecteur EDS de la surface de l'échantillon F\_LDPE\_FS.

Les cartographies enregistrées sur les éléments C, F et O (**Figure 54**) permettent, par la répartition homogène des couleurs arbitrairement attribuées aux éléments, de valider l'homogénéité des traitements au niveau de la surface analysée par microscopie sur l'échantillon F\_LDPE\_FS. A cette échelle, comme à l'échelle de la spectroscopie Infrarouge en mode ATR, les atomes de fluor et d'oxygène sont répartis de

manière homogène. Les cartographies réalisées sur les autres échantillons traités en conditions dynamiques et à partir de  $\text{XeF}_2$  ont abouti aux mêmes conclusions quant à l'homogénéité des traitements appliqués.

L'analyse élémentaire de la zone cartographiée sur l'échantillon F\_LDPE\_FS a aussi permis d'identifier les % atomiques suivants : 44,6, 3,1 et 52,3 % respectivement pour les éléments C, O et F. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par XPS sur l'échantillon F\_LDPE\_FS, on remarque de légères différences : 52,5 % pour le C, 6,3 pour l'O et 46,3 pour le F. Ces écarts s'expliquent par la profondeur d'analyse de l'échantillon. En effet, la poire de pénétration des électrons dans nos conditions d'analyse MEB va permettre de sonder une épaisseur de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ .

### 4.2.3.2. Caractérisation de la morphologie de surface.

Pour étudier l'influence des procédés de fluoration sur la morphologie de surface des échantillons traités, d'autres images ont été enregistrées dans des conditions permettant d'affiner et de se focaliser plus spécifiquement sur l'état de surface du matériau (pressions variables sur un microscope environnemental). L'échantillon polymère est déposé sur un scotch<sup>®</sup> carbone double face sur un support métallique spécifique à l'analyse. En raison de la présence de fluor à la surface des échantillons, un dépôt de carbone doit être ajouté avant de réaliser les images. L'objectif est d'augmenter la conductivité de l'échantillon et de s'affranchir des effets de charge sous le faisceau.

Les images enregistrées à différents grossissements (*x 500 et x 10 000*) permettent d'identifier le mécanisme d'action du réactif fluoré en fonction de la morphologie initiale de l'échantillon (**Figure 55**). Celle-ci va directement dépendre des procédés de fabrication appliqués par le partenaire industriel.

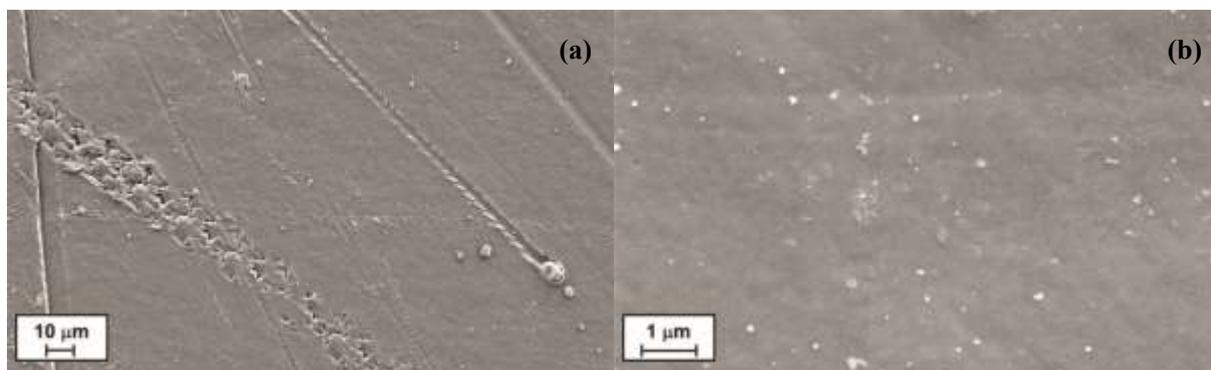


Figure 55. Images MEB de l'échantillon LDPE vierge enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

Ces clichés permettent également de cibler les zones préférentielles d'attaque du réactif fluoré. On remarque ainsi clairement que les imperfections de surface définissent des zones privilégiées d'attaque de l'atmosphère fluorée avant d'entamer le procédé d'érosion de la surface (**Figure 56**).

Une seconde technique de microscopie a été utilisée : la *Microscopie à Force Atomique (AFM)*. Elle complète les premières images MEB enregistrées en donnant accès aux valeurs spécifiques de rugosité de surface (**Tableau 26**).  $R_a$  et  $R_q$  représentent respectivement les grandeurs arithmétiques et quadratiques associées. L'ensemble de ces données et l'analyse des images indiquent les changements de morphologie après fluoration. La rugosité de surface des échantillons augmente de manière assez significative après

chaque procédé de fluoration. Le procédé de fluoration directe appliqué sur l'échantillon F\_LDPE\_FD020 modifie la morphologie initiale du film (**Figure 56**). Les résultats sont plus marqués pour l'échantillon traité en conditions de fluoration statique (F\_LDPE\_FS) (**Figure 57**) ; sa valeur de rugosité (Ra) passe de 11,0 pour l'échantillon vierge à 66,0.

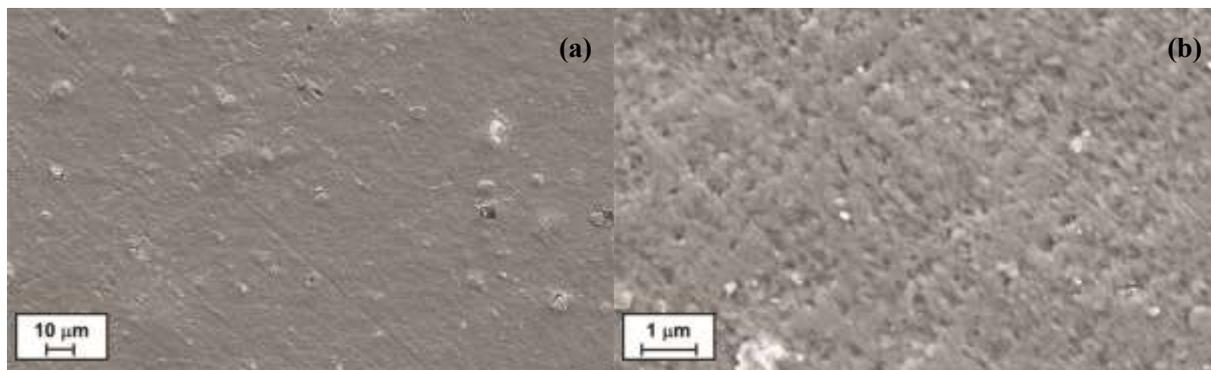


Figure 56. Images MEB de l'échantillon F\_LDPE\_FD020 enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

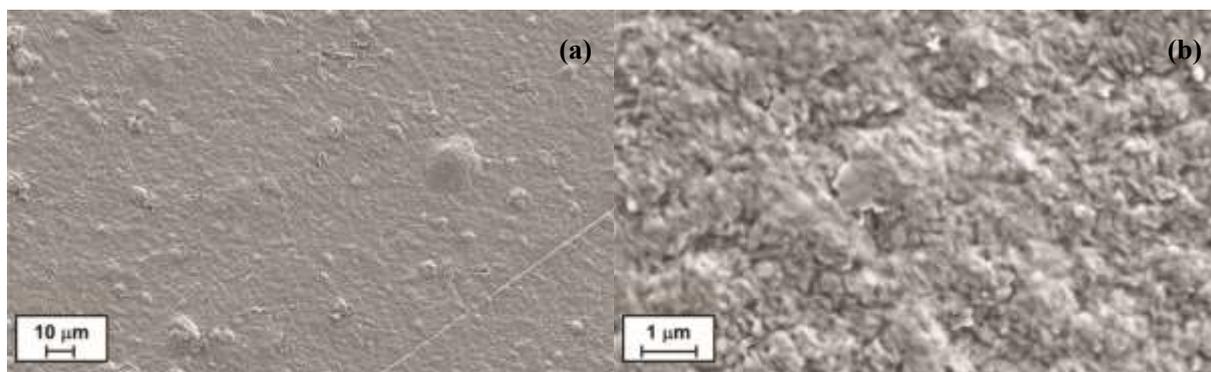


Figure 57. Images MEB de l'échantillon F\_LDPE\_FS enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

Pour l'échantillon traité avec  $\text{XeF}_2$  (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>), les résultats obtenus diffèrent légèrement. Une « délamination » du film est constaté (**Figure 58**). Cette spécificité peut trouver son explication dans la structure initiale de la surface du film vierge. En effet, des « rayures » sont caractérisées et identifiées comme des zones de réactivité préférentielle. Le réactif  $\text{F}^*$  diffuse et réagit plus rapidement dans le volume du matériau. Ceci engendre des dommages plus importants à la surface du polymère lorsque le fluor atomique est l'espèce réactive.

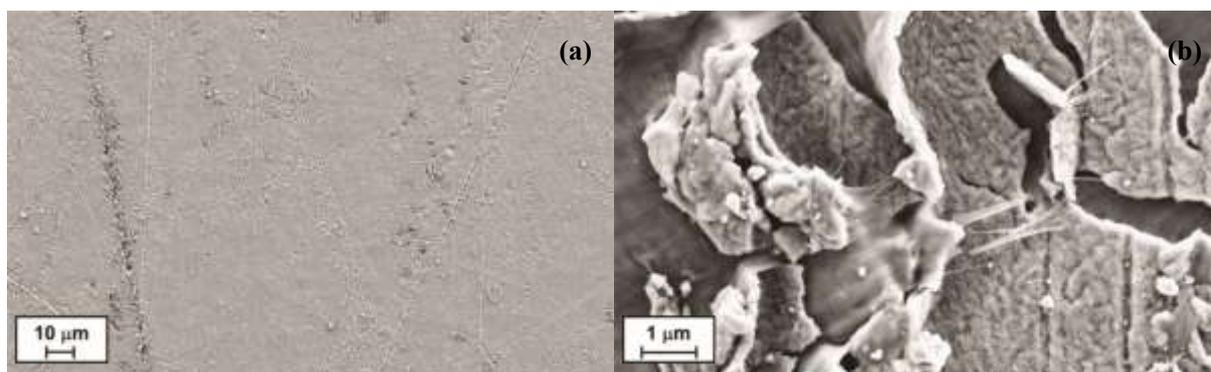
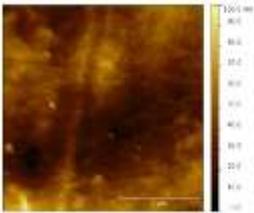
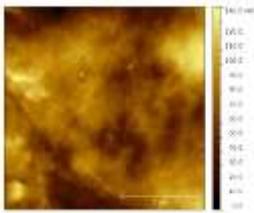
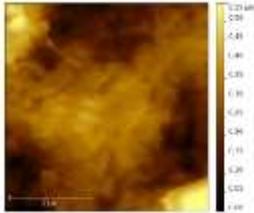
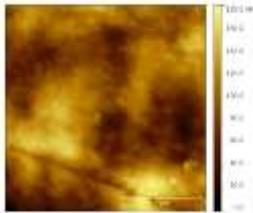


Figure 58. Images MEB de l'échantillon F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

Par conséquent, l'intégrité des films traités est maintenue en conditions de fluoration directe. L'augmentation de la rugosité est directement liée au phénomène de décomposition caractéristique de la fluoration directe qui creuse la surface.

Concernant les images AFM enregistrées (**Tableau 26**), la modification de la rugosité des surfaces traitées est clairement mise en évidence. La valeur déterminée sur le matériau vierge ( $R_q = 14,2$ ) est pratiquement triplée après 20 minutes de fluoration directe en conditions dynamiques ( $R_q = 41,4$ ). Lorsque les conditions de fluoration deviennent drastiques (en conditions statiques), cette grandeur augmente d'un facteur 6 ( $R_q = 84,3$ ) et caractérise une rugosité exacerbée et une morphologie de surface sensiblement accidentée dans la profondeur du matériau. Pour l'échantillon traité avec  $XeF_2$ , les modifications de rugosité observées sont moins importantes ( $\times 1,5$ ). Le mécanisme de fluoration-décomposition de la surface apparaît donc moins marqué dans ces conditions de fluoration.

**Tableau 26. Rugosités obtenues après enregistrement d'images AFM pour l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) et les différents échantillons fluorés.**

Echantillons	LDPE_Pristine	F_LDPE_FD020	F_LDPE_FS	F_LDPE_XeF <sub>2</sub>
Images				
Rugosité Ra (nm)	11,0	34,7	66,0	18,7
Rugosité Rq (nm)	14,2	41,4	84,3	24,1

### 4.3. Caractérisations du volume par RMN <sup>19</sup>F à l'état solide.

La RMN <sup>19</sup>F a ensuite été utilisée pour confirmer les résultats obtenus par spectroscopie au volume de la couche fluorée. L'objectif de ces analyses n'est pas seulement de définir la nature exacte des groupements formés mais comme pour la spectroscopie XPS d'étudier de manière plus spécifique l'évolution des groupements CF<sub>2</sub> et CHF en fonction du procédé de fluoration développé par l'estimation du rapport CHF/CF<sub>2</sub>.

Les spectres enregistrés sont repris dans les **Figures 59, 60 et 61** respectivement pour les échantillons traités par XeF<sub>2</sub>, fluoration directe en mode dynamique et statique. Lorsqu'elles seront identifiées, les bandes de rotation des groupements CHF et CF<sub>2</sub> seront indexées sur les spectres respectivement par les symboles **×** et **○**.

## Chapitre 2. Les traitements par fluoration.

Les rapports CHF/CF<sub>2</sub> extraits de la déconvolution de ces spectres par des contributions lorentziennes sont également présentés (**Tableau 27**). Ils sont évalués pour les échantillons traités par les deux procédés de fluoration (contrôlée et directe en mode dynamique et statique) en utilisant le rapport des surfaces intégrées des groupements CHF entre -180 et -280 ppm et des groupements CF<sub>2</sub> entre -80 et -150 ppm. La largeur des différents massifs s'explique par la présence de contributions avec des liaisons C-F possédant des environnements légèrement différents, c'est-à-dire, plus ou moins fluorés, oxygénés : CHF et CF<sub>2</sub> ; CH<sub>2</sub>-CHF-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CHF-CHF, CH<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>2</sub>, CHF-CHF-CHF, CF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>2</sub> par exemple. Ce rapport est estimé à 0,59 pour la fluoration développée à partir XeF<sub>2</sub>, 0,43 pour la fluoration directe en mode dynamique et 0,35 en mode statique.

**Tableau 27. Simulation des ratios CHF/CF<sub>2</sub> après enregistrements des spectres RMN <sup>19</sup>F en fonction des procédés de fluoration développés.**

Echantillons	F/C (%)	Groupements fluorés détectés	% des groupements détectés	Rapport CHF/CF <sub>2</sub>
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	0,25	CF <sub>3</sub>	-	0,59
		CF <sub>2</sub>	62,7	
		CHF	37,3	
F_LDPE_FD020	0,24	CF <sub>3</sub>	-	0,43
		CF <sub>2</sub>	76,7	
		CHF	33,3	
F_LDPE_FS	3,41	CF <sub>3</sub>	7,3	0,35
		CF <sub>2</sub>	68,5	
		CHF	24,2	

Ces résultats valident l'ensemble des premiers résultats spectroscopiques obtenus. Pour l'échantillon traité à partir de XeF<sub>2</sub> (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>), la concentration relative en groupements CHF est clairement plus importante que celle obtenue pour les groupements CF<sub>2</sub>. Ainsi, CHF se forme préférentiellement avec le fluor atomique (**Figure 59**).

Le déplacement chimique identifié des groupements CHF varie également en fonction des procédés de fluoration appliqués. En effet, pour le polymère fluoré avec F<sup>\*</sup>, un décalage est constaté vers les plus petits déplacements chimiques soit -220 ppm contre -200 pour le procédé de fluoration directe en conditions dynamiques (**Figure 60**). Cet écart s'explique par l'environnement présent autour des groupements CHF (*effet d'écran*) puisque les déplacements chimiques dépendent directement du nombre d'atomes fluorés voisins [28-31]. Pour aller plus loin dans l'interprétation, les deux environnements extrêmes sont définis par les groupements suivants : CH<sub>2</sub>-CHF-CH<sub>2</sub> et CF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>2</sub>. Leurs déplacements chimiques sont respectivement identifiés à -180 ppm et -220 ppm. Le plus grand déplacement (-180 ppm) caractérise les groupements avec l'environnement le plus fluoré [6, 24, 32, 33].

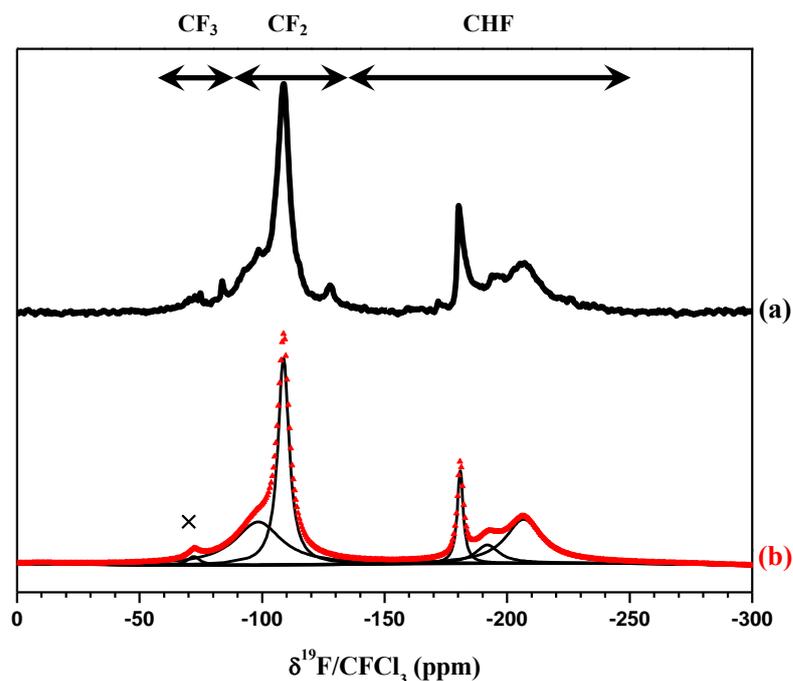


Figure 59. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS expérimental (a) et simulé (b) de l'échantillon F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>.

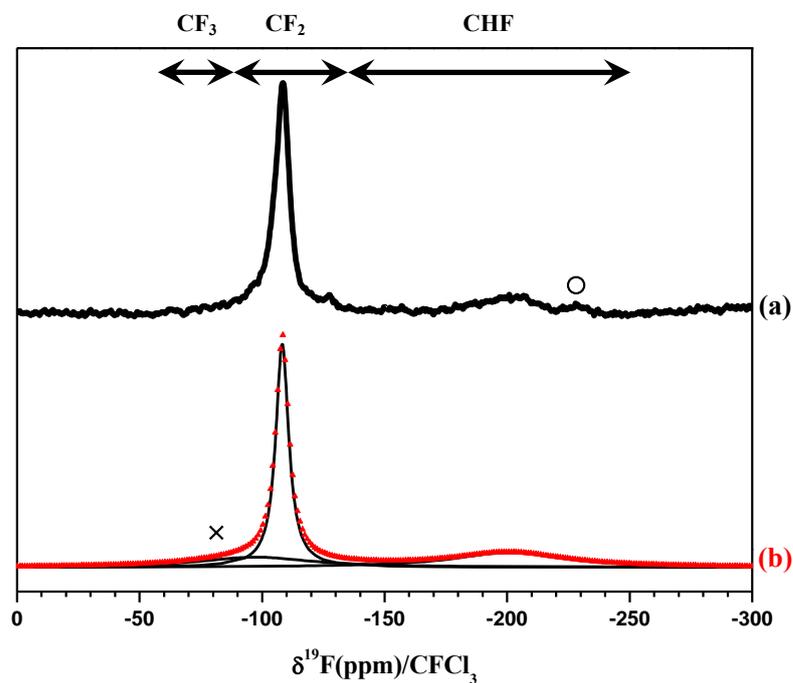


Figure 60. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS expérimental (a) et simulé (b) de l'échantillon F\_LDPE\_DF020.

Plus généralement pour notre étude, les groupements CHF ont été séparés et simulés en trois contributions attribuées à trois environnements différents lorsque la simulation le permettait. Pour le procédé de fluoration directe, la position des groupements CHF aux plus petits déplacements chimiques

s'explique par la formation préférentielle de groupements  $\text{CF}_2$  autour des CHF. Les groupements  $\text{CF}_2$  sont identifiés vers -120 ppm. La largeur des massifs définit aussi différents environnements qui seront directement influencés par le nombre d'atomes de fluor voisins. Dans ce cas, les deux environnements extrêmes sont  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$  et  $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$  [28, 31].

Des groupements type  $\text{CF}_3$  peuvent aussi être détectés vers -80 ppm pour une durée de fluoration directe plus longue [34, 35]. La mise en évidence de ces groupements s'explique notamment par des ruptures de chaînes polymères formant des radicaux en fin de chaînes qui seront alors perfluorés en groupements  $\text{CF}_3$ . Lorsque la perfluoration est maintenue trop longtemps, l'étape d'hyperfluoration entre en jeu et explique pourquoi des composés volatils de type  $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$  peuvent se former. En d'autres termes, on met en évidence la décomposition partielle du polymère dans des conditions de fluoration trop poussées : le polymère « brule » alors sous  $\text{F}_2$ . Il faut noter que la perfluoration des bouts de chaîne initiaux du LDPE donnant aussi des groupements  $\text{CF}_3$  est négligée à cause de poids moléculaire de la matière.

Cette hypothèse est confirmée par l'enregistrement du spectre RMN  $^{19}\text{F}$  de l'échantillon traité en conditions extrêmes de fluoration directe (F\_LDPE\_FS) (Figure 61). Les groupements  $\text{CF}_3$  sont clairement mis en évidence. Leur concentration devient non négligeable. Ce résultat met en avant l'importante rupture des chaînes polymères. Ces conditions vont donc largement influencer la rugosité de la surface du polymère traitée par le phénomène de fluoration-décomposition.

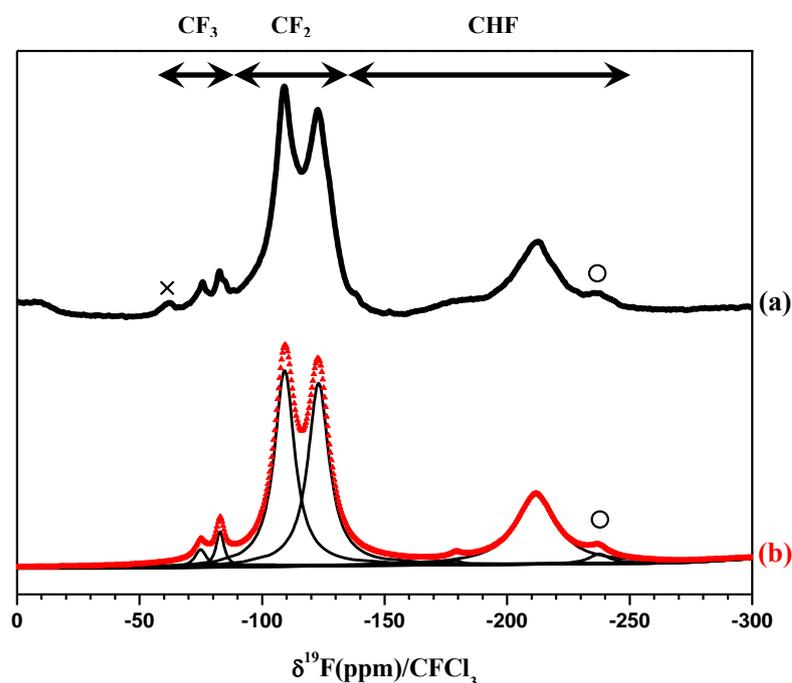


Figure 61. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS expérimental (a) et simulé (b) de l'échantillon F\_LDPE\_FS.

Concernant l'évolution de la concentration en groupements CHF, elle augmente avec la durée de fluoration directe appliquée de manière comparable aux groupements  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$ . La Figure 62 superpose les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  enregistrés pour plusieurs durées de fluoration directe en conditions dynamiques.

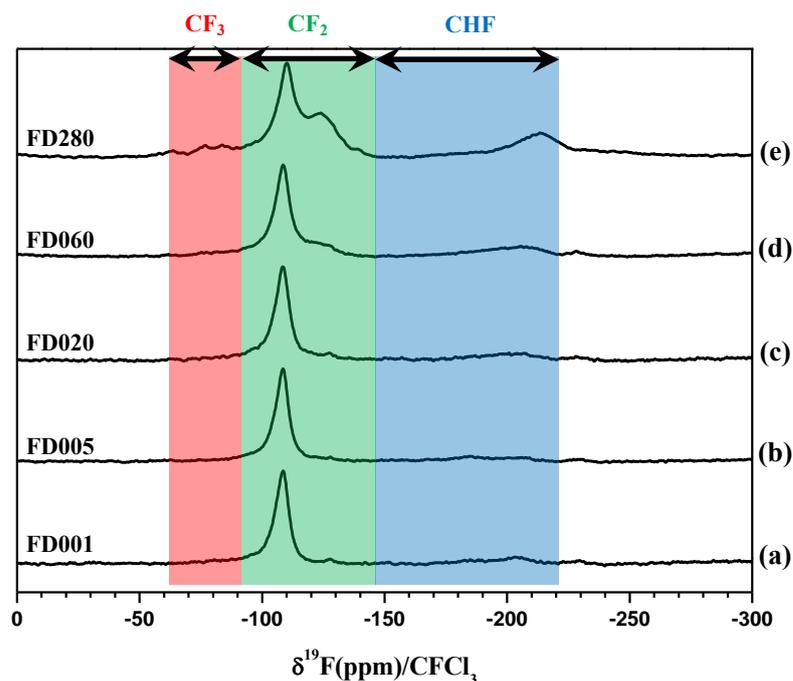


Figure 62. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS des échantillons obtenus par fluoration directe en conditions dynamiques pendant 1 min : F\_LDPE\_FD001 (a), 5 min : F\_LDPE\_FD005 (b), 20 min : F\_LDPE\_FD020 (c), 60 min : F\_LDPE\_FD060 (d), 280 min : F\_LDPE\_FD280 (e).

Le **Tableau 28** compare ensuite les rapports CHF/CF<sub>2</sub> déterminés par RMN et XPS. L'écart observé entre ces valeurs confirmera si la fluoration cible préférentiellement le volume ou la surface du matériau traité. En effet, ces deux techniques se focalisent sur l'analyse d'épaisseurs différentes du matériau. Un faible écart va donc caractériser la perfluoration de la surface (cas de l'échantillon F\_LDPE\_FS), au contraire, lorsque cet écart est important, la fluoration se concentrera dans le volume du matériau traité.

Tableau 28. Comparaison des rapports CHF/CF<sub>2</sub> obtenus par RMN et XPS.

Echantillons	Estimation du rapport CHF/CF <sub>2</sub> par RMN	Estimation du rapport CHF/CF <sub>2</sub> par XPS
F_LDPE_FS	0,35	1,1
F_LDPE_DF020	0,43	33
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	0,59	∞

Pour résumer ce paragraphe, la formation plus avancée des groupements CF<sub>2</sub> est favorisée par la réaction de fluoration développée à partir du fluor moléculaire au contraire de la fluoration via le fluor atomique qui privilégiera la création de groupements CHF. Ces conclusions sont soutenues par la comparaison réalisée entre les deux échantillons ayant le même taux de fluoration F/C.

Afin de conforter nos attributions, deux échantillons, un homopolymère, le polytrifluoroéthylène (PTrFE), de formule  $-(CF_2-CHF)_n$  et le poly(TrFE-co-VDF), un copolymère de TrFE avec du VDF de formule  $-(CF_2-CH_2)_n$  ont aussi été analysés par RMN  $^{19}F$ . Ces produits ont été synthétisés dans l'équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM) de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier en collaboration avec le professeur Bruno Ameduri.

Le PTrFE possède uniquement les groupements CHF et  $CF_2$  ; son spectre RMN montre ces deux contributions à -210 et -125 ppm en parfait accord avec nos premières attributions (**Figure 63**).

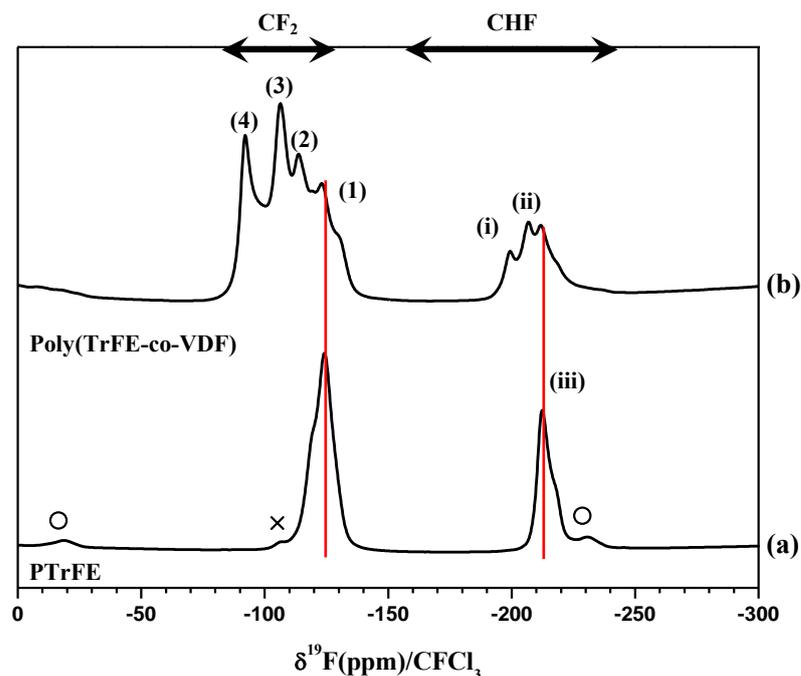


Figure 63. Spectres RMN  $^{19}F$  MAS des échantillons PTrFE (a) et du copolymère poly(TrFE-co-VDF) (b).

Lorsqu'il est combiné avec le VDF, les environnements possibles pour un fluor dans un environnement CHF(CHF) sont donc multiples. Trois configurations sont attribuées :

- i.  $(CF_2CH_2)(CHF\underline{C}F_2)(CH_2CF_2)$  - 200 ppm
- ii.  $(CH_2CF_2)(CH\underline{F}CF_2)(CH_2CF_2)$  - 205 ppm
- iii.  $(CHF\underline{C}F_2)(CH\underline{F}CF_2)(CHF\underline{C}F_2)$  - 210 ppm (PTrFE).

Pour un fluor dans un environnement ( $CF_2$ ), quatre contributions sont mesurées :

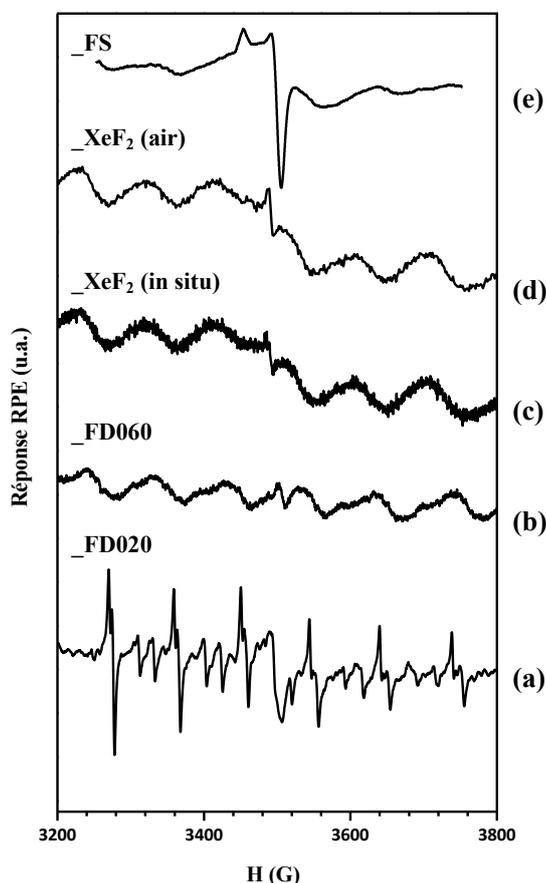
- (1)  $(CHF\underline{C}F_2)(CHF\underline{C}F_2)(CHF\underline{C}F_2)$  -123 ppm (PTrFE)
- (2)  $(CHF\underline{C}F_2)(CHF\underline{C}F_2)(CF_2CH_2)$  -114 ppm
- (3)  $(CHF\underline{C}F_2)(CHF\underline{C}F_2)(CH_2CF_2)$  -106 ppm
- (4)  $(CH_2CF_2)(CH_2\underline{C}F_2)(CH_2CF_2)$  -92 ppm.

#### 4.4. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de la stabilité des échantillons après les procédés de fluoration.

Lorsque la fluoration directe est maintenue sur des temps longs, la RMN  $^{19}\text{F}$  a permis de mettre en évidence la rupture des liaisons C-C et C-H par la détection de groupements  $\text{CF}_3$ . Ce phénomène passe par la formation de radicaux, c'est-à-dire, de liaisons pendantes par rupture des liaisons C-C.

La majorité des radicaux formés lors des procédés de fluoration réagissent avec le réactif fluoré (moléculaire ou atomique). Les liaisons pendantes peuvent aussi se recombinaison avec des espèces oxygénées pendant le traitement ou après exposition à l'air de l'échantillon, expliquant notamment les contributions de l'oxygène obtenues par XPS.

Afin d'étudier la présence et le comportement des radicaux formés sur les échantillons polymères fluorés, la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) se révèle être une technique de choix. Les spectres ont été enregistrés directement après chaque procédé de fluoration (**Figure 64**) [36, 37].



**Figure 64.** Spectres RPE des échantillons enregistrés juste après les procédés de fluoration développés en conditions dynamiques : F\_LDPE\_FD020 (a), F\_LDPE\_FD060 (b), via  $\text{XeF}_2$  : F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> (in situ) (c), à l'air (d) en conditions statiques (e).

Un signal complexe est détecté après le procédé de fluoration statique montrant plusieurs composantes (F\_LDPE\_FS). La symétrie des deux larges signaux, largeur pic à pic  $\Delta H = 370 \pm 20$  G et  $145 \pm 10$  G, et leur enveloppe suggère une structure superhyperfine non résolue (SHFS). En raison de la présence de N

noyaux ayant des propriétés magnétiques (nombre de spin nucléaire  $I \neq 0$ ), des champs magnétiques supplémentaires locaux agissent sur le radical (couplage hyperfin). Il en résulte une séparation du signal RPE en  $2NI+1$  composantes. Le spectre obtenu est alors appelé structure hyperfine (SSHf). Un signal asymétrique supplémentaire est également observé avec un facteur  $g$  de  $2,0130 \pm 0,0002$  avec un  $\Delta H_{pp}=14 \pm 1$  G. Cette forme caractéristique permet de l'attribuer aux radicaux peroxydes [24, 38]. Ces radicaux étant intrinsèquement plus réactifs à l'air qu'un radical en environnement fluoré, ce signal disparaît après plusieurs jours.

Les autres données compilées pour les échantillons LDPE traités à partir du fluor moléculaire en conditions dynamiques et avec  $XeF_2$  confirment et expliquent la SHFS. L'échantillon F\_LDPE\_DF020 présente un spectre RPE composé de signaux distincts : un avec six composantes (A) et le second avec cinq doublets (B), tous deux étant des SSHf. La détermination de sa structure est explicitée dans la Figure 65.

Le logiciel WinSimfonia nous a permis de simuler les structures hyperfines identifiées en tenant compte de distributions différentes autour des radicaux, c'est-à-dire 1, 2, 3, 4, 5 noyaux  $^{19}F$  et/ou 1 atome d'hydrogène avec chacun un nombre de spin nucléaire égal à  $1/2$ . La simulation permet de proposer la configuration suivante comme la plus probable :  $-CF_cF_b-C^*F_a-CF_bH-$  ( $F_a$ ,  $F_b$  et  $F_c$  sont des noyaux non équivalents). La grande constante de couplage hyperfin (notée  $A$ ) peut être attribuée au noyau  $F_a$  ( $A_a=285 \pm 10$  G) en raison de la proximité avec la liaison pendante. Cette interaction hyperfine résulte en une séparation en deux signaux. Le second couplage ( $A_b=92 \pm 2$  G) s'explique par les deux noyaux  $F_b$  résultant en  $2NI+1=3$  signaux. Finalement, le dernier couplage avec  $F_c$  ( $A_c=7 \pm 1$  G) influence également la structure. Cependant, la structure SFS n'est pas résolue. Les spectres simulés consistent en  $2 \times 3 \times 1^*$  signaux (\* non résolu) à une valeur  $g=2,0045 \pm 0,0002$ . Le signal (B) peut être attribué au radical  $CF_bF_b-C^*H-CF_bF_b-$  qui induit cinq doublets ( $A_H=21 \pm 5$  G,  $2N_F I+1=5$  avec  $N_F=4$ ). L'encombrement stérique peut expliquer leur stabilité sous environnement fluoré. Celle-ci est confirmée par les spectres enregistrés après plusieurs mois sans précaution pour préserver les échantillons de l'air. Lorsque la durée de fluoration augmente, la largeur du signal croît aussi en raison de l'interaction magnétique croissante entre radicaux et noyaux  $^{19}F$  de plus en plus nombreux, la SHFS n'est plus résolue. Le spectre se présente en 6 signaux larges. Le même comportement est observé pour l'échantillon exposé à l'agent fluorant  $XeF_2$  sous atmosphère inerte d'Argon.

A noter que l'intensité des liaisons pendantes avec des voisins fluorés (signaux (A) et (B)) ne changent pas. Les spectres de la Figure 65 sont enregistrés après plusieurs mois de stockage à l'air.

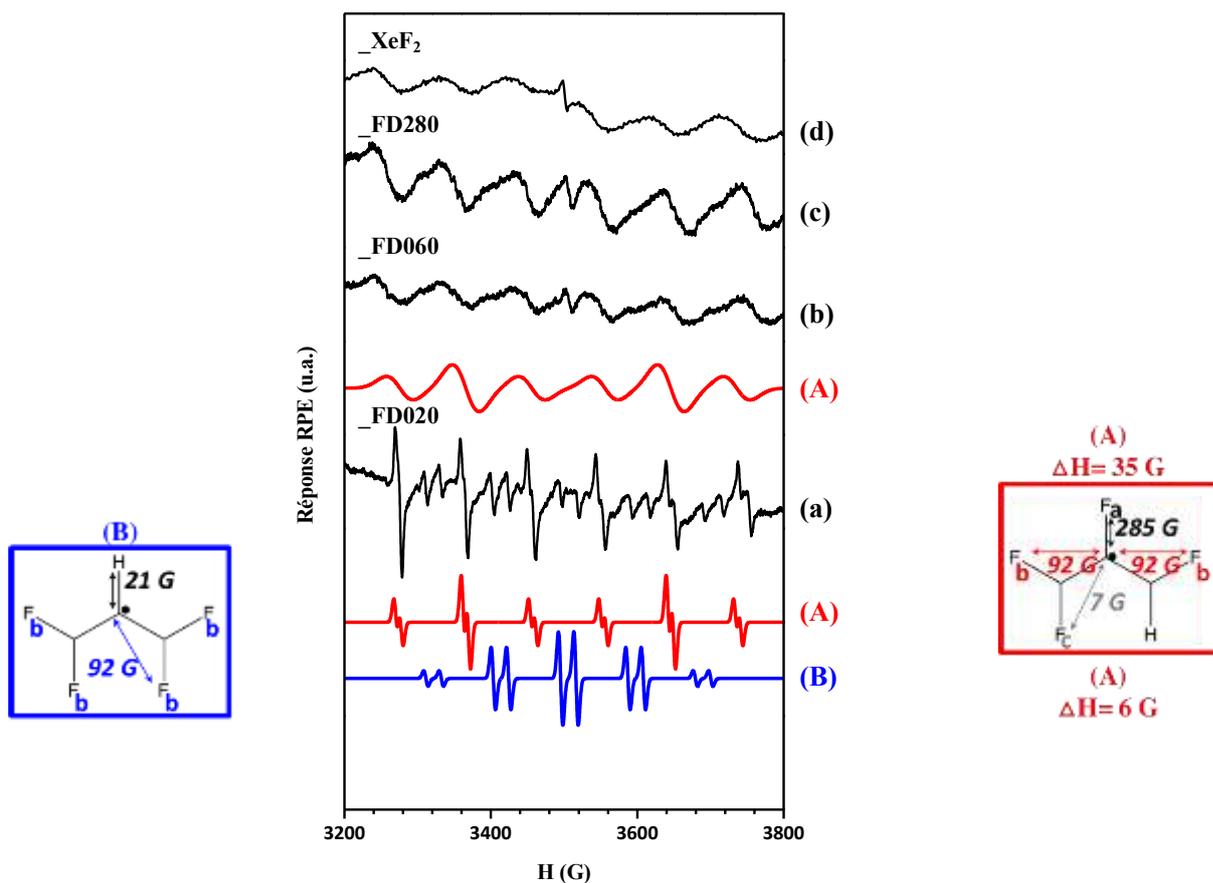


Figure 65. Spectres RPE des échantillons fluorés après plusieurs mois de stockage via fluoruration directe en conditions dynamiques : F\_LDPE\_FD020 (a), F\_LDPE\_FD060 (b), F\_LDPE\_FD280 (c), et via fluoruration contrôlée : F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> (d). Les simulations (A) et (B) de ces spectres sont également reportées pour les spectres (a) et (b).

Nous avons aussi utilisé cette technique pour suivre la cinétique de recombinaison des radicaux formés pendant le procédé de fluoruration. Le matériau est directement introduit dans un tube RPE, scellé, à la sortie du dispositif de fluoruration. L'étude a été réalisée sur l'échantillon F\_LDPE\_FD020 (Figure 66).

Les spectres font apparaître la disparition continue des radicaux peroxydes. Ils sont formés instantanément lors de l'exposition à l'air des échantillons quel que soit le procédé de fluoruration développé. Ils se recombinaient ensuite en des groupements non paramagnétiques et le signal, situé à ~ 3495 G (*facteur g* = 2,0090 ± 0,0002), disparaît progressivement. Ce résultat constitue donc une preuve de la présence des radicaux peroxydes.

La différence des spectres, enregistrés juste après le procédé de fluoruration directe et après un certain temps d'exposition à l'air, va permettre de caractériser la baisse d'intensité de ces radicaux (Figure 67). Cette différence a été tracée en fonction de la durée d'exposition à l'air de cet échantillon. Un exemple de calcul est indiqué dans la Figure 68. Il reprend la démarche adoptée sur le spectre enregistré au temps d'exposition à l'air t+118h. Le premier spectre enregistré (a) à t+0,25h est soustrait à celui étudié (b) à t+118h. La surface obtenue pour la différence (c), notée ΔAire, est alors intégrée pour obtenir la valeur (1/ΔAire). Le spectre différence (t+118 h)-(t+0,25 h) présente une symétrie équivalente à celle des

radicaux peroxydes. La décroissance de l'intensité des radicaux peroxydes caractérisés à la sortie du procédé de fluoration directe est donc bien mise en évidence.

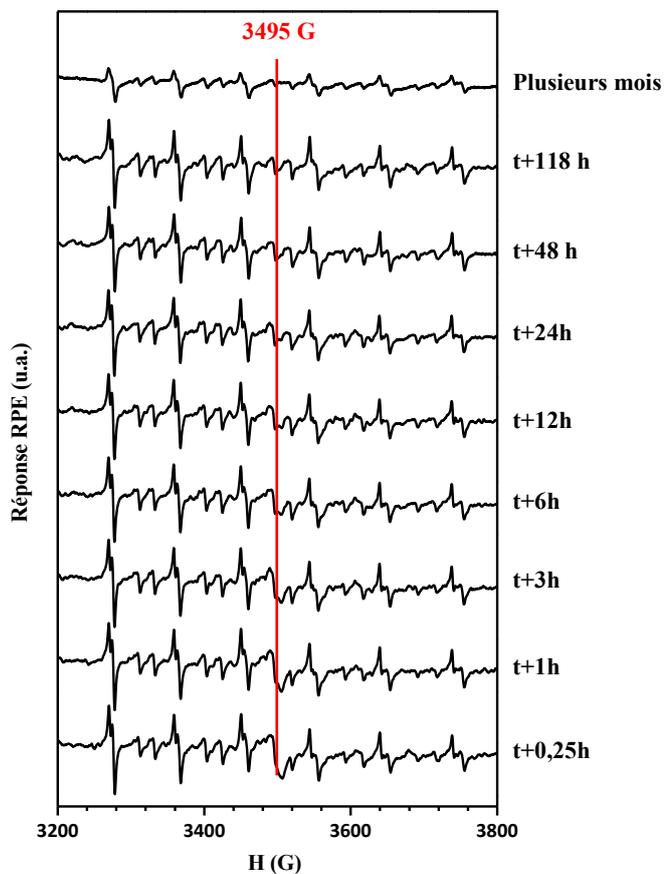


Figure 66. Evolution des spectres RPE de l'échantillon F\_LDPE\_FD020 en fonction de la durée d'exposition à l'air.

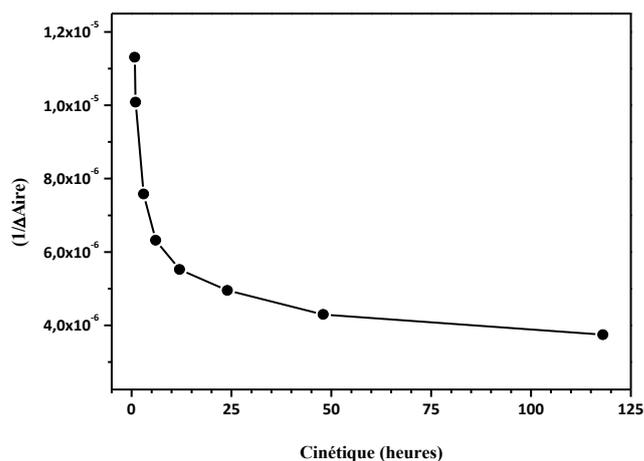


Figure 67. Simulation de l'évolution des radicaux peroxydes : variation de l'aire caractéristique en fonction de la durée de cinétique.

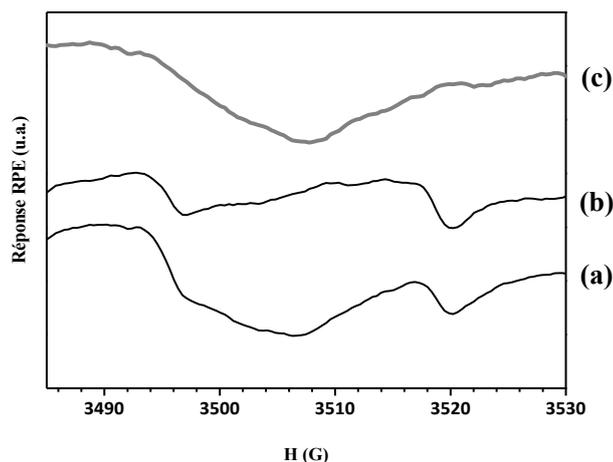


Figure 68. Spectres RPE après exposition à l'air : t+0,25 heures (a), t+118 heures (b) et le spectre différence (t+118h)-(t+0,25h) (c).

La formation de ces radicaux avec une durée de vie longue dans un environnement fluoré est caractérisée pour la première fois. Leur formation semblent être indépendante des procédés de fluoration appliqués. Seules les quantités relatives vont différer, résultant en des SHFS résolues ou non. Certains radicaux formés lors de la fluoration réagissent immédiatement avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux peroxydes, lesquels présentent une durée de vie limitée à l'air. Leur concentration diminue avec le temps d'exposition à l'air.

L'ensemble des caractérisations mises en œuvre à différentes échelles, en surface et/ou dans le volume, met en évidence l'efficacité des procédés pour greffer de façon covalente des atomes de fluor sur les chaînes de polymères. Le traitement avec le fluor atomique conduit à une distribution plus homogène du fluor dans le volume avec la formation préférentielle de groupements CHF. La fluoration via le fluor moléculaire  $F_2$  conduit à une perfluoration de surface avec majoritairement des groupements type  $CF_2$ . Si elle n'est pas contrôlée, elle conduit à des ruptures de chaînes formant des radicaux puis des groupements de type  $CF_3$ . La rugosité et la chimie de surface s'en trouvent modifiées par un phénomène similaire à un procédé d'érosion (« etching ») de la surface et la fixation de groupements oxygénés. Ces éléments devront être considérés pour expliquer les propriétés résultantes de ces matériaux.

**4.5. Caractérisations des propriétés.**

Les propriétés visées par le projet « *Fluoplast* » seront décrites dans la suite du chapitre en commençant par l'imprimabilité, en relation directe avec l'énergie de surface, puis les propriétés tribologiques et barrières aux gaz.

**4.5.1. Les propriétés d'imprimabilité.**

Les mesures spécifiques d'énergie des surfaces vont tout d'abord caractériser les propriétés d'imprimabilité des polymères traités. Pour accéder à cette propriété, les valeurs des composantes polaires ( $\gamma_{Pol}$ ) et dispersives ( $\gamma_{Disp}$ ) ainsi que l'énergie de surface totale ( $\gamma_{Tot}$ ) seront extraites par la méthode conventionnelle d'Owens-Wendt. Les données estimées sont reprises dans le **Tableau 29** en fonction des procédés de fluoration appliqués. En effet, il est admis que les variations d'énergie de surface, des composantes polaires et dispersives dépendent du procédé de fluoration mis en place [39].

**Tableau 29. Energies de surface totale, composantes dispersives, totales de l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) et des échantillons fluorés via la méthode d'Owens-Wendt.**

Echantillons	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\theta_{Formamide}$ (°)	Composante polaire (mN.m <sup>-1</sup> )	Composante dispersive (mN.m <sup>-1</sup> )	Energie de surface totale (mN.m <sup>-1</sup> )
LDPE_Pristine	81,1 (± 1,2)	68,3 (± 1,2)	10,0 (± 0,7)	17,3 (± 0,5)	27,3 (± 0,8)
F_LDPE_FD001	60,3 (± 1,2)	22,9 (± 1,3)	10,9 (± 1,1)	43,8 (± 1,8)	54,7 (± 0,8)
F_LDPE_FD005	66,2 (± 1,1)	28,1 (± 0,6)	7,0 (± 0,7)	47,5 (± 1,0)	54,5 (± 0,3)
F_LDPE_FD020	59,1 (± 0,6)	23,9 (± 0,7)	12,2 (± 0,5)	41,7 (± 0,6)	53,9 (± 0,3)
F_LDPE_FD060	53,0 (± 0,7)	27,1 (± 0,9)	19,7 (± 0,9)	32,5 (± 1,0)	52,2 (± 0,4)
F_LDPE_FD280	48,9 (± 0,7)	19,0 (± 0,7)	21,6 (± 0,7)	33,8 (± 0,6)	55,4 (± 0,3)
F_LDPE_FS	88,0 (± 0,5)	60,8 (± 0,5)	2,0 (± 0,3)	35,0 (± 1,1)	37,0 (± 0,9)
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	74,0 (± 0,4)	71,1 (± 0,4)	20,5 (± 0,7)	9,1 (± 0,4)	29,6 (± 0,3)

L'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) contient initialement une quantité d'oxygène non négligeable qui explique pourquoi sa composante polaire est si importante soit 10,0 (± 0,7) mN.m<sup>-1</sup>.

Les composantes polaires, dispersives et énergies de surface totales augmentent de manière significative pour les échantillons traités en conditions de fluoration dynamique (F\_LDPE\_FD). Contrairement aux résultats attendus, la surface devient donc beaucoup plus hydrophile après fluoration directe. La composante dispersive est la grandeur la plus influencée par ce traitement. L'augmentation de cette composante est directement liée à la rugosité de surface fortement impactée par les traitements de fluoration. En effet, nous avons vu que la grandeur caractéristique Rq passait de 14,2 pour l'échantillon vierge à 41,4 nm pour l'échantillon F\_LDPE\_FD020 (**Tableau 26**). L'énergie de surface totale du matériau est donc largement augmentée. Concernant la composante polaire, sa variation est reliée à la formation de

groupements polaires spécifiques tels  $-(C=OH)OH-$ ,  $-CHF-$ ,  $-FC=O$ , à la surface du polymère traité ; l'oxygène jouant un rôle clé. Il peut intervenir au moment du process par l'intermédiaire de résidus oxygénés dans le réacteur ou après la réaction par recombinaison des radicaux lors du retour à l'air de l'échantillon. La rupture des liaisons C-H et C-C précédemment mise en évidence par RPE intervient aussi pour former des liaisons pendantes pouvant se combiner avec l'oxygène et l'humidité de l'air. Les groupements contenant l'oxygène peuvent aussi se former pendant le procédé de fluoration puisque le fluor moléculaire utilisé comme réactif est commercialisé mélangé avec une faible quantité d'oxygène ( $< 0,5\%$ ). Une autre faible source d'oxygène peut aussi provenir de l'oxygène et de l'eau adsorbés à la surface de l'échantillon avant traitements ou sur les parois du réacteur utilisé si l'étape initiale de dégazage n'est pas totalement efficace.

Concernant l'échantillon synthétisé en conditions de fluoration statique (F\_LDPE\_FS), son énergie de surface est également augmentée mais dans des proportions moindres que pour les échantillons traités en mode dynamique. Sa composante polaire diminue ( $2,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Elle confirme la formation d'une surface plus apolaire, hydrophobe recouverte principalement de groupements de type  $CF_2$ . Ce résultat permet aussi de valider la saturation en fluor et liaisons pendantes lors du procédé de fluoration statique.

Pour l'échantillon fluoré à partir de  $XeF_2$  (F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>), la composante polaire a été clairement augmentée et démontre que la surface a été recouverte de groupements polaires oxygénés comme soulignés par les précédentes analyses.

Finalement, l'amélioration des propriétés d'imprimabilité des polymères fluorés est directement liée à l'utilisation du fluor moléculaire comme réactif en conditions de fluoration directe et donc directement à l'augmentation de l'énergie de surface des matériaux traités.

Les conditions dynamiques vont aussi permettre d'évaluer la durée de fluoration nécessaire pour atteindre une énergie de surface maximum. La **Figure 69** reprend l'évolution des énergies de surfaces totales, des composantes dispersives et polaires en fonction de la durée de fluoration appliquée. Ces résultats valident l'efficacité de la fluoration dès 1 min de traitement. L'énergie de surface de l'échantillon F\_LDPE\_FD001 atteint la valeur de  $54,7 (\pm 0,8) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Après 280 min de traitement, l'énergie de surface de l'échantillon F\_LDPE\_FD280 est du même ordre de grandeur soit  $55,4 (\pm 0,3) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

La réactivité post-fluoration des échantillons a aussi été évaluée en considérant l'influence de la durée de stockage à l'air sur les différentes grandeurs, respectivement pour l'énergie de surface totale (**a**), les composantes dispersive (**b**) et polaire (**c**) des échantillons traités en conditions dynamique (**×**), statique (**O**) et via  $XeF_2$  (**●**) (**Figure 70**). La surface des échantillons traités en conditions dynamiques et via  $XeF_2$  subissent une évolution temporelle non négligeable. Au contraire, l'échantillon traité en condition de fluoration statique, et comme attendu par le fait que sa surface est complètement recouverte de groupements type  $CF_x$ , les paramètres d'énergie de surface ne varient pratiquement pas.

Cette étude permet aussi de définir un temps optimum de stockage afin d'obtenir les meilleures propriétés d'imprimabilité visées. Ces conditions seront optimales lorsque l'énergie de surface mesurée

sera la plus grande : le polymère devra être imprimé après 5 jours de traitements pour l'échantillon F\_LDPE\_FD020.

Comparativement aux techniques de traitements de surfaces utilisées actuellement industriellement (*traitement couronne*), la fluoration directe induit une assez bonne stabilité post-traitement néanmoins encore perfectible qui reste à améliorer. La valeur de l'énergie de surface totale de l'échantillon F\_LDPE\_FD020 est proche de  $40 \text{ mN.m}^{-1}$  après un mois de stockage. Cette propriété présente un réel intérêt dans le domaine de l'industrie de l'emballage.

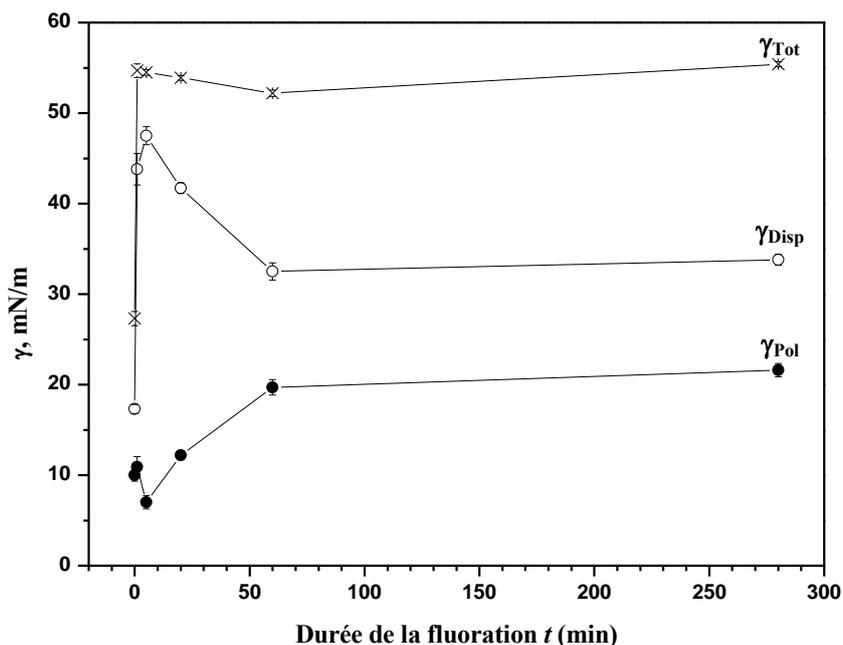


Figure 69. Evolution de l'énergie de surface totale ( $\gamma_{Tot}$ ), des composantes dispersives ( $\gamma_{Disp}$ ) et polaires ( $\gamma_{Pol}$ ) en fonction de la durée de fluoration directe appliquée en conditions dynamiques.

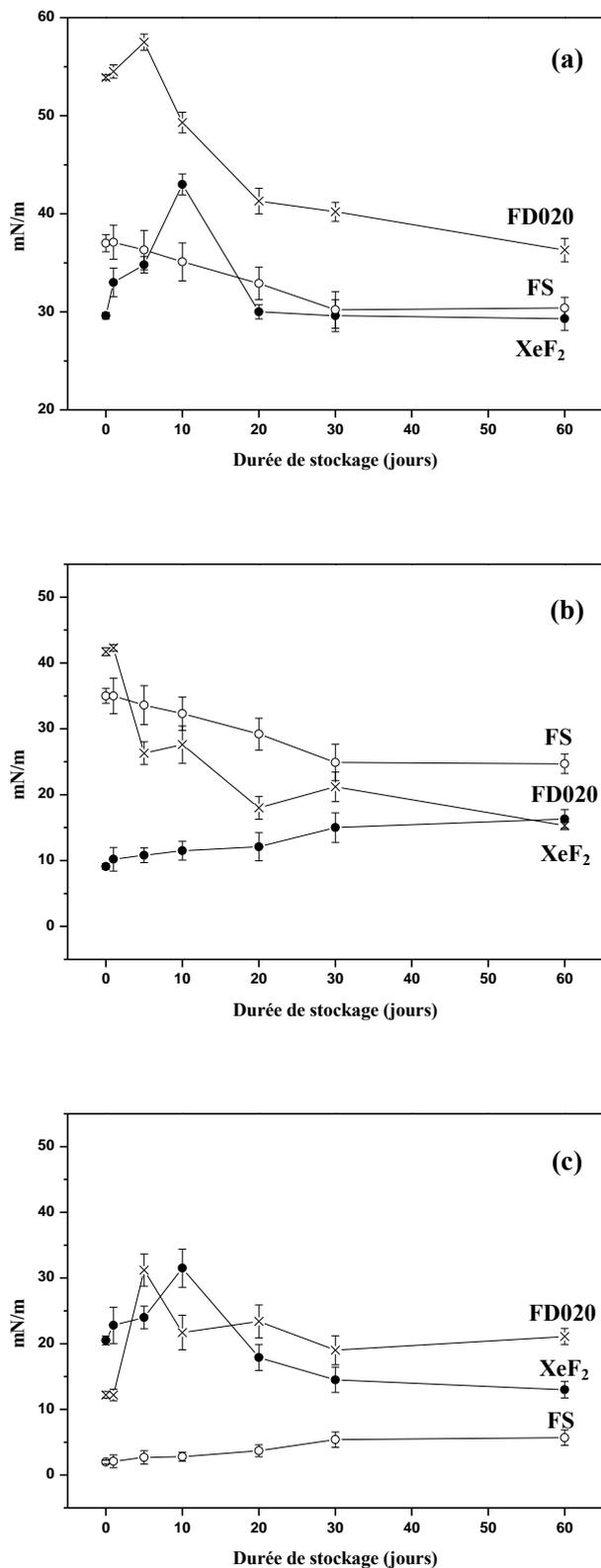


Figure 70. Evolution de l'énergie de surface totale (a), des composantes dispersives (b) et polaires (c) en fonction de la durée de stockage des échantillons fluorés en conditions dynamiques : F\_LDPE\_FD020 (×), statiques : F\_LDPE\_FS (○), via XeF<sub>2</sub> : F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> (●).

### 4.5.2. Tribologie/Coefficient de frottement.

Les mesures des coefficients de frottement vont permettre d'évaluer l'influence des traitements sur la résistance du matériau. Les valeurs enregistrées seront complémentaires des mesures d'énergie de surface précédemment caractérisées. Ces tests ont été réalisés sur un tribomètre sphère/plan entre deux surfaces en acier (C100) : la bille et le plan d'analyse. Le support de l'analyse est présenté sur la **Figure 71**. L'échantillon polymère est déposé sur le plan en acier disposé au centre de ce support. Afin de minimiser les mouvements parasites liés aux frottements, le matériau est maintenu à la surface du plan par du scotch<sup>®</sup> double face. Nous avons délibérément choisi de laisser la zone de frottement sans scotch<sup>®</sup> pour éviter d'influencer les mesures. Une surface libre de 115 mm<sup>2</sup> est alors obtenue au centre du plan.



Figure 71. Support d'analyse du dispositif tribomètre.

Les essais ont été effectués selon les conditions de frottements reprises dans le **Tableau 30**.

Tableau 30. Conditions de frottements utilisées pour les mesures de coefficients de frottements des films traités.

Grandeurs appliquées	Valeurs appliquées
Force $F_N$ (N)	10
Longueur de balayage (mm)	5
Fréquence (Hz)	1

Nous rappellerons tout d'abord que la fluoration est contrôlée par le procédé de diffusion. Les différentes couches formées (fluorée, intermédiaire, et le bulk du polymère) ont été présentées dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

Nous avons tout d'abord investigué les résultats obtenus sur l'échantillon fluoré par le mode statique (F\_LDPE\_FS). Les conditions appliquées ont permis de caractériser différents coefficients de frottement que nous avons pu attribuer aux différentes couches formées lors du procédé de fluoration directe (**Figure 72**). En effet, le frottement va successivement éroder chacune de ses couches.

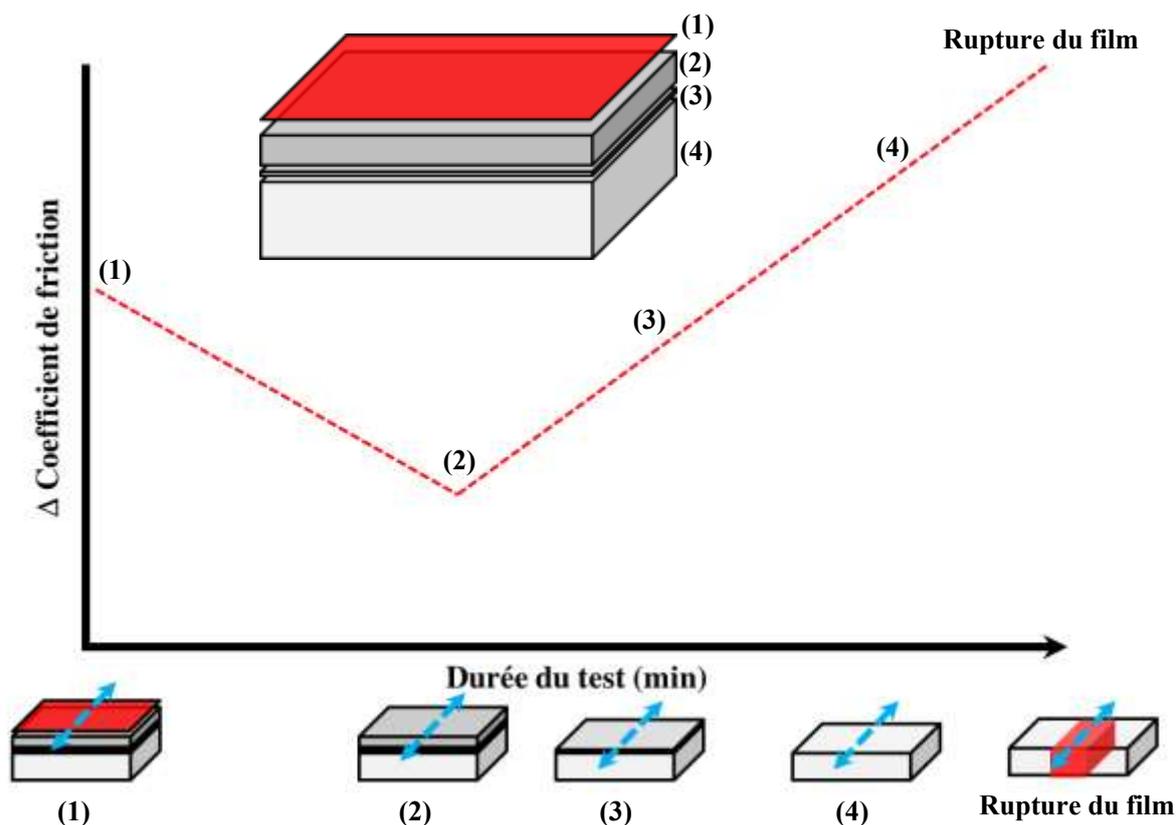


Figure 72. Mécanisme associé au test de frottement développé sur l'échantillon traité en conditions statiques : F\_LDPE\_FS.

La couche supérieure (1) possède un premier coefficient qui peut être attribué à celui du matériau après réactivité post traitements. Il s'apparente à un matériau PTFE « modifié » par la présence d'oxygène. La deuxième zone (2) caractérise le coefficient de frottement de la surface fluorée et s'avère proche de celle de la référence PTFE. Ensuite, la troisième zone (3) constitue la couche intermédiaire entre la zone fluorée et le bulk du matériau. Enfin, la zone (4) est attribuée au bulk du matériau polymère mesuré préalablement. Ces résultats sont résumés dans le **Tableau 31**. Ils valident donc l'hypothèse d'une surface recouverte de groupements type  $CF_2$  formés lors du procédé de diffusion du fluor moléculaire dans des conditions de fluoruration avancées.

Tableau 31. Coefficients de frottement mesurés sur l'échantillon F\_LDPE\_FS en fonction de la zone analysée et sur du PTFE\* dans les mêmes conditions de mesures.

Zones analysées	Coefficients mesurés	Cycles de la mesure
(1)	0,36 ( $\pm 0,02$ )	0
(2)	0,21 ( $\pm 0,02$ )	400
(3)	0,33 ( $\pm 0,02$ )	1 600
(4)	0,44 ( $\pm 0,02$ )	2 600
<i>PTFE*</i>	0,20 ( $\pm 0,02$ )	0- $\infty$

Le PTFE a été analysé avec les mêmes paramètres d'acquisition. Le coefficient de frottement est stable sur 30 min soit 1800 cycles. Un cycle définit un allé retour de la bille d'analyse. Les coefficients de

frottement mesurés sur les autres échantillons F\_LDPE\_... sont repris dans le **Tableau 32**. La résistance du film aux conditions de frottements est aussi indiquée. Pour accéder à cette caractéristique, nous avons mesuré le temps nécessaire pour « rompre » le film ( $t_{rupture}$ ).

**Tableau 32. Valeurs de coefficients de frottements obtenus pour les échantillons de LDPE fluorés.**

<b>Echantillons</b>	$\mu_{min}$	$\mu_{max}$ (avant rupture)	$t_{rupture}$ (min)
LDPE_Pristine	0,49 ( $\pm$ 0,02)	0,49 ( $\pm$ 0,02)	Quasi-instantané
F_LDPE_XeF <sub>2</sub>	0,40 ( $\pm$ 0,02)	0,45 ( $\pm$ 0,02)	Quasi-instantané
F_LDPE_FD020	0,38 ( $\pm$ 0,02)	0,42 ( $\pm$ 0,02)	0,5
F_LDPE_FS	0,21 ( $\pm$ 0,02)	0,44 ( $\pm$ 0,02)	60 min

Dans les conditions de frottement développées, assez drastiques (force de 10 N avec une fréquence de balayage de la bille de 1 Hz), les mesures réalisées sur l'échantillon F\_LDPE\_FS ont permis de caractériser la rupture du film après 60 min de test (3 600 cycles). Pour l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine), la rupture du film est quasi-instantanée (dès les premiers cycles d'analyse). Ce résultat valide donc une amélioration considérable de la résistance du matériau. Ainsi, lors de sa mise en forme industrielle, le matériau pourra résister à des conditions de frottements imposées notamment par les rouleaux « tireurs » de la matière : nous pouvons par exemple citer l'augmentation des cadences de ces rouleaux et du bobinage de sortie de procédé. Ces conditions de fluoration ont donc permis d'augmenter de manière remarquable les propriétés de machinabilité. Par ailleurs, les résultats obtenus sur les échantillons F\_LDPE\_FD020 et F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub> sont moins significatifs. En effet, la rupture est quasi instantanée pour l'échantillon traité en conditions dynamiques, et instantanée pour l'échantillon fluoré par XeF<sub>2</sub>.

L'épaisseur de la couche fluorée formée à la surface des échantillons traités par le procédé de fluoration directe est primordiale. Elle influence le temps de rupture des films, la zone fluorée jouant le rôle de lubrifiant. Le contrôle de son épaisseur et de sa nature chimique permet de s'adapter aux conditions de machinabilité imposées par les procédés industriels. Par conséquent, l'ajustement des conditions de fluoration permettra de renforcer à la demande cette machinabilité en plus d'une imprimabilité améliorée. Pour l'échantillon F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>, la rupture est instantanée et corrobore les hypothèses réalisées d'un mécanisme ciblé principalement dans le volume du matériau.

Pour en revenir à la complémentarité des propriétés d'imprimabilité et de machinabilité, les énergies de surface estimées et les coefficients de frottement mesurés peuvent apparaître, en première approche, contradictoires. En effet, un abaissement du coefficient de frottement s'accompagne généralement d'une faible énergie de surface [40]. Cette relation a notamment été étudiée sur des films de UHMWPE soumis à des forces normales faibles (entre 15 et 75 mN) [41]. Le résultat contraire est néanmoins observé. L'énergie de surface est largement influencée par les groupements polaires oxygénés, ceux-ci sont rapidement arrachés lors du frottement conduisant à une surface plus fluorée et facilitant le frottement en conditions statiques. Le faible caractère polaire d'une surface lié à la nature covalente de la liaison C-F greffée induit

un faible coefficient de frottement des matériaux traités dans ces conditions. C'est pourquoi, une baisse du coefficient de frottement est mesurée initialement pour atteindre la valeur référence du PTFE.

Des cartographies EDS couplées MEB ont confirmées la défluoration lors du test de frottement. Elles ont été enregistrées à partir du cliché de l'échantillon F\_LDPE\_FS repris dans la **Figure 73**. Cette image est enregistrée juste avant la rupture totale du film.

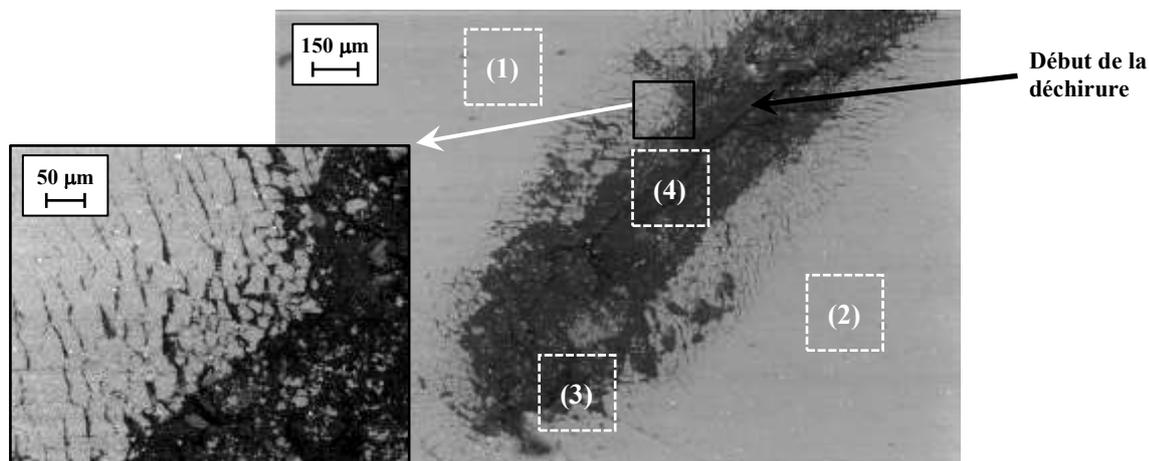


Figure 73. Image MEB enregistrée après la mesure du coefficient de frottement sur l'échantillon F\_LDPE\_FS.

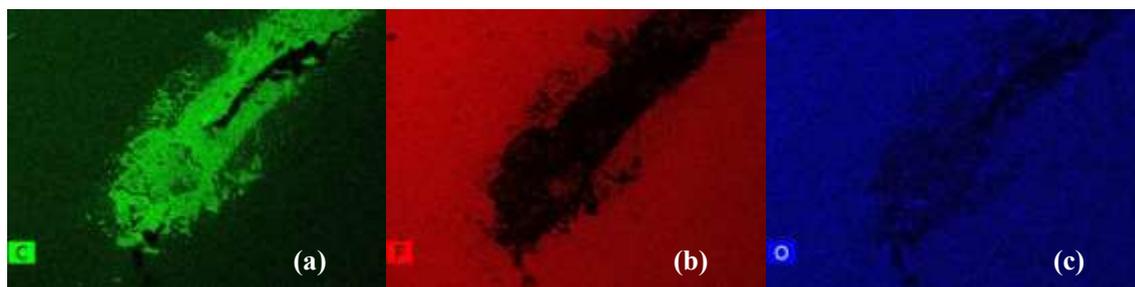


Figure 74. Cartographies des éléments C (a), F (b) et O (c) obtenues après l'enregistrement de l'image MEB couplée avec un détecteur EDS de l'échantillon F\_LDPE\_FS.

Les cartographies enregistrées pour les éléments C, F et O sont montrées sur la **Figure 74**. La défluoration dans la zone de frottement est bien constatée sur l'image (b). Le fluor identifié à la surface de l'échantillon est, en partie, retiré après le test (zone sombre). Seul le carbone intrinsèque au matériau se retrouve (a).

Ces clichés permettent aussi de caractériser les craquelures obtenues en bord de la zone de frottement (**Figure 73**) ainsi que le début de la déchirure finale. Ces images ont été complétées par l'estimation par EDS de la composition élémentaire de l'épaisseur sondée en atomes C, F et O sur plusieurs zones (x 4) de l'échantillon (**Figure 73**). Les quantifications obtenues sont décrites dans le **Tableau 33**.

## Chapitre 2. Les traitements par fluoration.

Tableau 33. Pourcentages atomiques des éléments C, F et O en fonction de la zone analysée sur l'image MEB enregistrée pour l'échantillon F\_LDPE\_FS.

Zones analysées	% at. C	% at. F	% at. O
(1)	43,2	53,2	3,6
(2)	43,5	52,8	3,7
(3)	62,3	34,4	3,3
(4)	85,7	11,5	2,8

Les compositions élémentaires obtenues sur les zones (1) et (2), correspondant à des zones non frottées, sont relativement proches. Elles valident l'homogénéité du traitement hors de la zone de frottement. La zone (3) caractérise le bord du frottement où une baisse du pourcentage atomique de F est constatée. Enfin, la zone (4) reprend les résultats déterminés à l'intérieur de la zone du test, validant la défluoration du film sous contraintes mécaniques. Assez épaisse, la couche fluorée formée à la surface du matériau est donc responsable des propriétés de machinabilité des polymères.

### 4.5.3. Les propriétés barrières.

#### 4.5.3.1. La perméabilité à l'oxygène.

Les perméabilités à l'oxygène des matériaux seront évaluées à partir des mesures des coefficients de transmission. Elles seront déterminées avec l'appareil LYSSY GPM500. L'échantillon est placé dans une cellule de test de section 5 cm<sup>2</sup> entre deux chambres d'analyses. La chambre inférieure est constamment balayée par un flux d'hélium tandis que l'autre est en contact permanent avec le gaz test (mélange CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans les proportions 1/3, 1/3, 1/3). Le gaz qui traverse l'échantillon est transporté par le gaz vecteur jusqu'au chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur catharomètre. Le **Tableau 34** reprend les résultats de perméabilité à l'oxygène obtenus.

**Tableau 34. Perméabilité à l'oxygène des échantillons fluorés.**

Echantillons	Coefficient mesuré (mL/m <sup>2</sup> .24h.atmosphère)
LDPE_Pristine	0,16
F_LDPE_FD001	0,06
F_LDPE_FS	0,07

La baisse de ce coefficient est constatée après les procédés de fluoration quelles que soient les conditions. Cependant, la durée de fluoration n'influence pas cette baisse. Deux cas extrêmes de traitements ont été étudiés : la fluoration directe développée en conditions dynamiques pendant 1 min (F\_LDPE\_FD001) et en conditions statiques (F\_LDPE\_FS). On remarque que le coefficient de l'échantillon vierge (0,16) est abaissé d'un facteur ~ 3 pour F\_LDPE\_FD001 (0,06) et F\_LDPE\_FS (0,07).

#### 4.5.3.2. La perméabilité à la vapeur d'eau.

Les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau seront ensuite réalisées à l'aide de l'appareil MOCON PERMATRAN-W model 3/33 dans deux chambres en inox placées à une température de 38°C et à 100% d'Humidité Relative (HR). La surface analysée est de 5 cm<sup>2</sup>. Une des faces est soumise à l'atmosphère humide (100 % HR) et l'autre est orientée vers la chambre sèche de mesure balayée par du gaz azote sec avec un débit de 100mL/min. La vapeur transmise à travers le film est analysée par un détecteur IR. Le **Tableau 35** reprend les résultats obtenus sur la perméabilité à la vapeur d'eau sur les échantillons fluorés. Aucune influence significative n'est remarquée quelle que soit le procédé appliqué. Les deux échantillons extrêmes ont aussi été étudiés : F\_LDPE\_FD001 vs F\_LDPE\_FS. Ils ne permettent pas de diminuer la valeur mesurée sur l'échantillon référence (LDPE\_Pristine) de 0,55. Il faut néanmoins nuancer ces résultats et signaler que ce matériau est à la base un polymère reconnu dans le domaine de l'emballage pour ses bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau. Le caractère hydrophobe et la faible polarité, mesurés par son énergie de surface, explique cette particularité.

**Tableau 35. Perméabilité à la vapeur d'eau des échantillons fluorés.**

<b>Echantillons</b>	<b>Coefficient mesuré (g/m<sup>2</sup>/jour)</b>
LDPE_Pristine	0,55
F_LDPE_FD001	0,59
F_LDPE_FS	0,77

La fluoration n'affecte pas ces propriétés malgré l'augmentation du caractère hydrophile.

#### **4.6. Discussions autour des traitements par fluoration.**

Les différents procédés de fluoration testés sur le polyéthylène basse densité (LDPE) ont permis d'identifier plusieurs réactivités. Ces procédés apparaissent clairement différents. En effet, le fluor est utilisé comme réactif dans son état moléculaire (F<sub>2</sub>) ou atomique (F<sup>\*</sup>). Cette réactivité dépend notamment de la cinétique de diffusion de l'espèce fluorée à la surface ou à l'intérieur du polymère traité. Pour les échantillons traités en conditions de fluoration directe, une couche perfluorée est détectée à l'extrême surface du matériau avec la mise en évidence de groupements fluorés spécifiques de type CF<sub>2</sub>.

Des groupements polaires ont également pu être mis en évidence. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce phénomène lors du procédé ou lors du retour à l'air de l'échantillon. Les liaisons C-C et C-H du matériau initial peuvent être rompues pendant le procédé, formant des liaisons pendantes, qui peuvent réagir aussi bien avec l'oxygène ou l'humidité de l'air qu'avec l'oxygène et l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon ou à l'intérieur du matériau. Pour le procédé développé à partir de l'agent de fluoration XeF<sub>2</sub>, des groupements spécifiques (CHF) ont été détectés non seulement à la surface mais également dans le volume du matériau. Deux mécanismes de fluoration ont pu être mis en évidence pouvant modifier efficacement les propriétés macroscopiques des films destinés à l'industrie de l'emballage : imprimabilité, tribologie et barrières aux gaz.

### 5. Conclusion.

Les traitements par fluoration développés sur les matériaux polymères du projet ont tout d'abord permis d'évaluer la réactivité des polymères ciblés dans le cadre de ce projet. Les deux procédés, fluoration directe et contrôlée, ont permis d'identifier le polyéthylène basse densité (LDPE) comme l'échantillon le moins réactif par rapport à l'atmosphère fluorée utilisée. Par commodités, ce polymère a donc été choisi pour réaliser l'étude complète des mécanismes de fluoration associés à ces deux procédés avant d'évaluer l'impact de ces mécanismes sur les propriétés macroscopiques visées dans ce projet.

Par conséquent, l'utilisation du fluor moléculaire ( $F_2$ ) dans des procédés de fluoration directe a tout d'abord permis de valider la réaction gaz-solide, la diffusion contrôlée de ce réactif au contact du polymère. Le mécanisme se concentrera sur la surface du matériau en formant une couche fluorée contenant des groupements type  $CF_2$ . Lorsque les conditions de traitements deviennent trop drastiques, la fluoration de la surface est complétée par la réaction de décomposition avec accentuation de la rugosité de la surface mise en évidence par la formation de produits de dégradation type  $CF_3$  (par RMN  $^{19}F$ ) et de produits volatils,  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ . Par ailleurs, l'utilisation de l'agent fluorant spécifique,  $XeF_2$ , a ensuite validé le processus de fluoration contrôlée. La décomposition de ce composé libère l'espèce réactive, le fluor moléculaire ( $F^\bullet$ ). Le mécanisme associé à cette réaction a pu être identifié plus spécifiquement au niveau du volume du matériau traité. *Les mécanismes identifiés sur cet échantillon ont été confirmés sur d'autres matériaux du projet : HPDE, PPCopo et PS (Annexe 4) par l'enregistrement des spectres RMN  $^{19}F$ .*

Les procédés de fluoration directe ont aussi permis de valider la modification de plusieurs propriétés sur l'échantillon LDPE, l'aspect multifonctionnel du film obtenu peut alors être souligné. Les propriétés d'imprimabilité (via les mesures des énergies de surfaces), barrières  $O_2$  ont été sensiblement améliorées. Les propriétés barrières à la vapeur d'eau ont été maintenues. En ce qui concerne les propriétés tribologiques, elles ont été modifiées dans des conditions de fluoration suffisantes pour former une couche de surface en adéquation avec les conditions de test appliquées, c'est-à-dire, suffisamment épaisse.

*L'Annexe 4 reprend également les résultats obtenus sur les échantillons HDPE, PPCopo, PS et le polymère biosourcé (PTCO/PTPL) par une technique de fluoration « flash » exploitée en conditions dynamiques, transposables à l'échelle industrielle, par rapport aux propriétés ciblées du projet.*

Cependant, la réactivité post-traitement, caractérisée par le suivi des mesures d'énergies de surface et par RPE, a permis de décrire le rôle primordial des liaisons pendantes formées pendant le procédé de fluoration directe dans la formation de fonctions oxygénées de surface. Le caractère polaire et donc hydrophile des surfaces traitées obtenues après la fluoration directe est donc constamment mis en évidence et induit l'instabilité temporelle des propriétés d'imprimabilité mesurées. Ces conclusions se révèlent en contradiction avec les résultats attendus par une réaction entre un matériau de type « carboné » et le fluor. Un accroissement du caractère hydrophobe n'a jamais été obtenu.

Pour atteindre cette propriété et modifier encore plus efficacement les propriétés barrières, plusieurs solutions peuvent être proposées :

- neutraliser les liaisons pendantes,
- greffer des monomères sur celles-ci,
- utiliser une combinaison de la fluoration avec un autre traitement.

Des méthodes de simulation numériques peuvent aussi être envisagées afin de prédire la réactivité du polymère au contact d'un réactif gazeux pour définir des conditions de réaction optimisées pour améliorer les propriétés visées. Récemment, *Nazarov et al.* [42] se sont par exemple intéressés à l'écriture d'un modèle mathématique décrivant l'interaction chimique d'un film polymère avec un réactif gazeux. Ce modèle permet de décrire la composition chimique, la structure et les propriétés physico-chimiques du matériau après traitement. Une solution analytique à ce modèle a pu être résolue dans le cas de fluoration directe. Des limites et hypothèses doivent cependant être prises en compte au moment de conclure sur l'application du modèle au procédé de diffusion contrôlée. Les résultats estimés par ce modèle sont néanmoins en assez bon accord avec les données expérimentales précédemment compilées, justifiant l'augmentation de la résistance chimique, de la baisse de la perméabilité, et l'amélioration de la compatibilité thermique de ces matériaux.

La suite de ce manuscrit se focalisera sur une seconde technique de traitement de surfaces, les traitements plasma. Ils décrivent une solution alternative pour modifier les propriétés des films avant d'envisager la combinaison fluoration/plasma.

### Références.

1. Osuna, S., et al., *Reaction mechanisms for graphene and carbon nanotube fluorination*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(8): p. 3340-3345.
2. Kharitonov, A.P. and L.N. Kharitonova, *Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles*. Pure and Applied Chemistry, 2009. **81**(3): p. 451-471.
3. Roehl, C.M., et al., *Infrared band intensities and global warming potentials of CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, and C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>*. Geophysical Research Letters, 1995. **22**(7): p. 815-818.
4. Watanabe, N., S. Koyama, and H. Imoto, *Thermal decomposition of graphite fluoride. I. Decomposition products of graphite fluoride, (CF)<sub>n</sub> in a Vacuum*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1980. **53**(10): p. 2731-2734.
5. Kuriakose, A.K. and J.L. Margrave, *Kinetics of reaction of elemental fluorine. II. The fluorination of hafnium carbide and hafnium boride*. The Journal of Physical Chemistry, 1964. **68**(8): p. 2343-2345.
6. Zhang, W., et al., *Comparative study of SWCNT fluorination by atomic and molecular fluorine*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(10): p. 1744-1751.
7. Harris, R.K. and P. Jackson, *High-resolution fluorine-19 magnetic resonance of solids*. Chemical Reviews, 1991. **91**(7): p. 1427-1440.
8. Isbester, P.K., T.A. Kestner, and E.J. Munson, *High-Resolution Variable-Temperature MAS 19F NMR Spectroscopy of Fluorocarbon Polymers*. Macromolecules, 1997. **30**(9): p. 2800-2801.
9. Dec, S.F., R.A. Wind, and G.E. Maciel, *Solid-State fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance study of fluorocarbon polymers*. Macromolecules, 1987. **20**(11): p. 2754-2761.
10. Calleja, G., et al., *Conversion of Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) copolymers into Polytetrafluoroethylene by direct fluorination: A convenient approach to access new properties at the ETFE surface*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(7): p. 1517-1527.
11. Harris, R.K., G.A. Monti, and P. Holstein, *Chapter 6.*, in *Solid State NMR of Polymers*. 1998, Elsevier. p. 253-266.
12. Harris, R.K., G.A. Monti, and P. Holstein, *Fluoropolymers*, in *Solid State NMR of Polymers*. 1998, Elsevier. p. 667-712.
13. Ando, S., R.K. Harris, and U. Scheler, *Fluorine-19 NMR of Solids Containing Both Fluorine and Hydrogen*, in *eMagRes*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd.
14. Kharitonov, A.P., et al., *Comparison of the surface modifications of polymers induced by direct fluorination and rf-plasma using fluorinated gases*. Journal of Fluorine Chemistry, 2014. **165**(0): p. 49-60.
15. Fresnais, J., J.P. Chapel, and F. Poncin-Epaillard, *Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(18-19): p. 5296-5305.
16. Mallouk, T., et al., *Raman, Infrared and N.M.R. studies of the Graphite Hydrofluorides*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1985. **314**(1528): p. 179-187.
17. Krimm, S., C.Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra of High Polymers. II. Polyethylene*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(3): p. 549-562.

18. Panich, A.M., et al., *Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998. **10**(34): p. 7633-7642.
19. Panich, A.M., T. Nakajima, and S.D. Goren, *<sup>19</sup>F NMR study of C-F bonding and localization effects in fluorine-intercalated graphite*. Chemical Physics Letters, 1997. **271**(4-6): p. 381-384.
20. Kita, Y., N. Watanabe, and Y. Fujii, *Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride*. Journal of the American Chemical Society, 1979. **101**(14): p. 3832-3841.
21. Hamwi, A., M. Daoud, and J.C. Cousseins, *Graphite fluorides prepared at room temperature I. Synthesis and characterization*. Synthetic Metals, 1988. **26**(1): p. 89-98.
22. Sato, Y., et al., *On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC*. Carbon, 2004. **42**(15): p. 3243-3249.
23. Kharitonov, A.P., et al., *Direct fluorination - Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles*. Journal of Fluorine Chemistry, 2005. **126**(2): p. 251-263.
24. Kharitonov, A.P., et al., *Modification of ultra-high-molecular weight polyethylene by various fluorinating routes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(16): p. 3559-3573.
25. Nansé, G., et al., *Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds*. Carbon, 1997. **35**(2): p. 175-194.
26. Nansé, G., et al., *Fluorination of carbon blacks. An X-ray photoelectron spectroscopy study. Part II. XPS study of a furnace carbon black treated with gaseous fluorine at temperatures below 100 °C. Influence of the reaction parameters and of the activation of the carbon black on the fluorine fixation*. Carbon, 1997. **35**(3): p. 371-388.
27. Nansé, G., et al., *Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: III. Fluorination of different carbon blacks with gaseous fluorine at temperatures below 100 °C influence of the morphology, structure and physico-chemical characteristics of the carbon black on the fluorine fixation*. Carbon, 1997. **35**(4): p. 515-528.
28. Zhang, Z. and T.C.M. Chung, *Study of VDF/TrFE/CTFE terpolymers for high pulsed capacitor with high energy density and low energy loss*. Macromolecules, 2007. **40**(4): p. 783-785.
29. Claude, J., et al., *Electrical storage in Poly(vinylidene fluoride) based ferroelectric polymers: correlating polymer structure to electrical breakdown strength*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(6): p. 2078-2080.
30. Li, H., et al., *Preparation and crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride-ter-chlorotrifluoroethylene- ter-trifluoroethylene)*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **122**(5): p. 3007-3015.
31. Patil, Y., et al., *Novel method to access the molecular weights of fluoropolymers by radical copolymerization of Vinylidene Fluoride with various fluorinated comonomers initiated by a persistent radical*. Macromolecules, 2013. **46**(8): p. 3092-3106.
32. Dubois, M., et al., *Direct fluorination of poly(p-phenylene)*. Polymer, 2005. **46**(18): p. 6736-6745.
33. Zhang, W., et al., *Fluorination of poly(p-phenylene) using TbF<sub>4</sub> as fluorinating agent*. Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(11): p. 1402-1409.
34. Ebnesajjad, S., *Fluoroplastics*. 1st ed. Melt Processible Fluoroplastics The Definitive User's Guide and Handbook. Vol. 2. 2002, Norwich, NY: William Andrew Publishing.
35. Chambers, R.D., A.K. Joel, and A.J. Rees, *Elemental fluorine: Part 11 . Fluorination of modified ethers and polyethers*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **101**(1): p. 97-105.

36. Florin, R.E. and L.A. Wall, *Radicals detected by electron spin resonance during fluorination of polymers*. J. Chem. Phys., 1972. **57**(4): p. 1791-1792.
37. Florin, R.E., *Electron spin resonance spectra of polymers during fluorination*. Journal of Fluorine Chemistry, 1979. **14**(3): p. 253-262.
38. Kuzina, S.I., et al., *Formation of free radicals in the low-temperature fluorination of polymers*. Russian Chemical Bulletin, 1996. **45**(7): p. 1623-1627.
39. Nazarov, V.G., *Structure and composition of the surface layer in polymers modified by elemental fluorine*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(4): p. 897-902.
40. Zhang, S.W., *State-of-the-art of polymer tribology*. Tribology International, 1998. **31**(1-3): p. 49-60.
41. Minn, M. and S.K. Sinha, *The frictional behavior of UHMWPE films with different surface energies at low normal loads*. Wear, 2010. **268**(7-8): p. 1030-1036.
42. Nazarov, V.G., V.P. Stolyarov, and M.V. Gagarin, *Simulation of chemical modification of polymer surface*. Journal of Fluorine Chemistry, 2014(0).

## **Chapitre 3. Les traitements plasma.**



**Sommaire**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>161</b>
<b>2. Les traitements développés. ....</b>	<b>161</b>
2.1. Le dispositif.....	161
2.1.1. Le réacteur.....	162
2.1.2. Le groupe de pompage.....	162
2.1.3. Le dispositif d'introduction des gaz.....	162
2.1.4. Alimentation électrique de la décharge.....	162
2.1.5. Préparation des échantillons.....	163
2.2. Les conditions etching.....	164
2.2.1. Introduction.....	164
2.2.2. La décomposition de l'Argon (Ar) par voie plasma.....	164
2.2.3. Les modifications attendues.....	165
2.3. Les conditions réactives.....	166
2.3.1. Introduction.....	166
2.3.2. La décomposition du diazote (N <sub>2</sub> ) par voie plasma.....	166
2.3.3. La décomposition du diazote (N <sub>2</sub> ) avec un faible taux de dioxygène (O <sub>2</sub> ).....	168
2.3.4. Les modifications attendues.....	170
2.4. La combinaison des traitements plasma.....	171
2.5. Bilan sur les traitements plasmas développés.....	172
<b>3. Les traitements plasmas appliqués au polyéthylène basse densité (LDPE).....</b>	<b>173</b>
3.1. Introduction.....	173
3.2. Caractérisations des surfaces.....	175
3.2.1. Par spectroscopie Infrarouge (Mode ATR).....	175
3.2.2. Par spectroscopie XPS.....	179
3.2.3. Analyse de la surface par Microscopie Electronique à Balayage.....	182
3.3. Caractérisations des propriétés.....	184
3.3.1. Les propriétés d'imprimabilité.....	184
3.3.2. Les propriétés barrières.....	188

---

### Chapitre 3. Les traitements plasmas.

---

3.4. Etude de la stabilité des échantillons traités. ....	189
3.5. Discussions autour des traitements plasma.....	191
<b>4. Conclusion. ....</b>	<b>192</b>
<b>Références. ....</b>	<b>194</b>

---

### 1. Introduction.

Les conditions de traitements appliquées vont directement guider les recherches. On peut par exemple citer : la **nature** des précurseurs gazeux utilisés, la **pression** appliquée, la **fréquence d'excitation** des gaz, la **position** de l'échantillon. Cette liste reste bien évidemment incomplète. Il s'agit de donner au lecteur une idée de la diversité des solutions possibles pour cette technique qui n'altèrera pas les propriétés intrinsèques du matériau. Seule la surface de l'échantillon est atteinte et les modifications seront uniformes sur toute cette surface. La réactivité des espèces présentes dans le plasma permet de modifier n'importe quel type de polymère. Par ailleurs, le travail en phase gazeuse évite tous les problèmes de chimie en phase liquide.

D'autre part, en raison de la faible mouillabilité des surfaces des polymères, les traitements plasmas sont actuellement reconnus et largement utilisés industriellement pour augmenter leur caractère polaire en formant des groupements oxygénés spécifiques (-OH, -OOH). Dans le domaine de l'emballage, l'augmentation du caractère polaire va se traduire par l'amélioration des propriétés d'imprimabilité et d'adhésion des matériaux traités.

Ainsi, après avoir définis les conditions de traitements choisies et les réactivités associées, ce chapitre se focalisera sur l'étude des traitements plasma appliqués au matériau de référence retenu : le polyéthylène basse densité (LDPE). Afin d'évaluer l'influence des traitements sur les propriétés ciblées, les surfaces traitées seront tout d'abord caractérisées par des techniques spectroscopiques (IR, XPS) et microscopiques (MEB). Les propriétés résultantes et leur stabilité, véritable enjeu, seront ensuite étudiées. Comme pour la fluoration, la compréhension de l'interaction des traitements plasma avec les matériaux ciblés sera primordiale dans la perspective des traitements combinés.

### 2. Les traitements développés.

#### 2.1. Le dispositif.

Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre du projet « *Fluoplast* » est une enceinte de pulvérisation réactive radiofréquence (RF) à effet magnétron (**Figure 75**). Elle comprend quatre unités principales : le réacteur (**1**), un groupe de pompage (**2**), un dispositif d'introduction des gaz (**3**) et le circuit d'alimentation électrique (**4**). Cette enceinte nous a permis de traiter la surface de matériaux polymères par l'action de plusieurs précurseurs gazeux : l'Argon (Ar), le Diazote (N<sub>2</sub>), et le Dioxygène (O<sub>2</sub>).

Les paramètres expérimentaux ajustables sont fonction :

- de la nature du mélange gazeux utilisé
  - des précurseurs utilisés,
  - des débits,
  - de la pression.
- de la gestion électrique du dispositif
  - de la puissance appliquée,
  - de la durée du traitement.

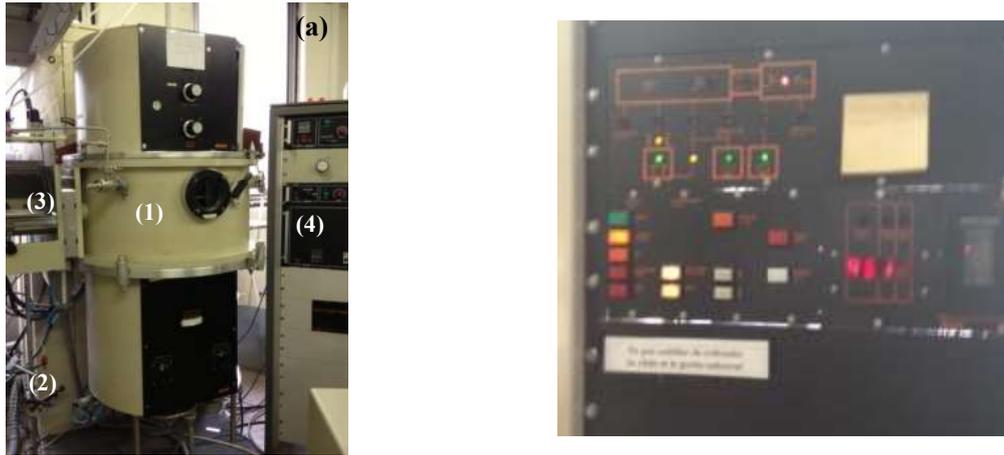


Figure 75. Enceinte utilisée (a) et console de commande entre le dispositif d'introduction des gaz et le réacteur (b).

### 2.1.1. Le réacteur.

Le réacteur est de type capacitif. Il est constitué en acier inoxydable d'un diamètre extérieur de 60 cm. Pour appliquer le plasma sur nos matériaux polymères les cibles sont cachées au niveau de la cathode et le dispositif est configuré en position etching au niveau de l'anode. Le diamètre de la cathode utilisée est de 10 cm. Elle est reliée au circuit d'alimentation de la décharge.

### 2.1.2. Le groupe de pompage.

Le système de pompage utilisé est constitué d'une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de  $10^{-2}$  mbar avant qu'une pompe secondaire à diffusion d'huile ne prenne le relai pour obtenir un vide secondaire de  $10^{-7}$  mbar dans l'enceinte. La pression à l'intérieur du réacteur est mesurée à l'aide de jauges de type Piranni et Penning. Lors du passage des gaz dans le réacteur, la pression dans l'enceinte, sous vide, peut être régulée par une vanne de laminage et relevée à l'aide d'une jauge capacitive.

### 2.1.3. Le dispositif d'introduction des gaz.

Il est constitué de trois lignes principales munies de régulateurs de débit massique de modèle Hastings HPS permettant de délivrer des débits entre 0 et 10 sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*). Un automate gère l'ouverture et la fermeture des vannes ainsi que les débits.

### 2.1.4. Alimentation électrique de la décharge.

Le circuit d'alimentation du dispositif est composé d'un générateur Alcatel (ARF. 601) et de son adaptateur d'impédance. Ce générateur délivre une puissance maximale de 600 W, sa fréquence d'utilisation est de 13,56 MHz et son impédance de sortie de  $50 \Omega$ . L'adaptateur permet d'ajuster et de

maintenir l'impédance d'utilisation à  $50 \Omega$  puisque les caractéristiques du plasma varient en fonction de sa nature.

#### 2.1.5. Préparation des échantillons.

Les échantillons sont préparés sur le support de traitement repris sur la **Figure 76**. Il permet de traiter des formats rectangulaires,  $5 \times 5.5$  cm pour une surface totale de  $27.5 \text{ cm}^2$ . Avant de démarrer le traitement, la surface est nettoyée avec de l'éthanol, protocole classiquement utilisé dans le domaine.



Figure 76. Support de traitement utilisé.

Les traitements seront donc utilisés en conditions etching et/ou réactives.

2.2. Les conditions etching.

2.2.1. Introduction.

Les premières conditions de traitement font intervenir un précurseur gazeux neutre, l'Argon (Ar). Elles sont alors principalement reconnues pour « éroder » la surface des polymères par le mécanisme de bombardement de la surface par les ions et les neutres énergétiques générés dans le plasma.

Il est aussi important de noter que les fragments organiques issus du mécanisme d'érosion des polymères peuvent être activés dans le plasma et redéposés sur leur surface. Cependant, cette action reste minoritaire, mais elle peut expliquer certaines modifications dans la composition chimique des surfaces traitées lorsque les conditions expérimentales deviennent trop drastiques.

2.2.2. La décomposition de l'Argon (Ar) par voie plasma.

La **Figure 77** reprend le diagramme de l'énergie potentielle de cette espèce et représente ses transitions radiatives et non radiatives caractérisant les deux niveaux métastables :  $^3P_2(1s_5)$  à **11,55 eV** et  $^3P_0(1s_3)$  à **11,71 eV**.

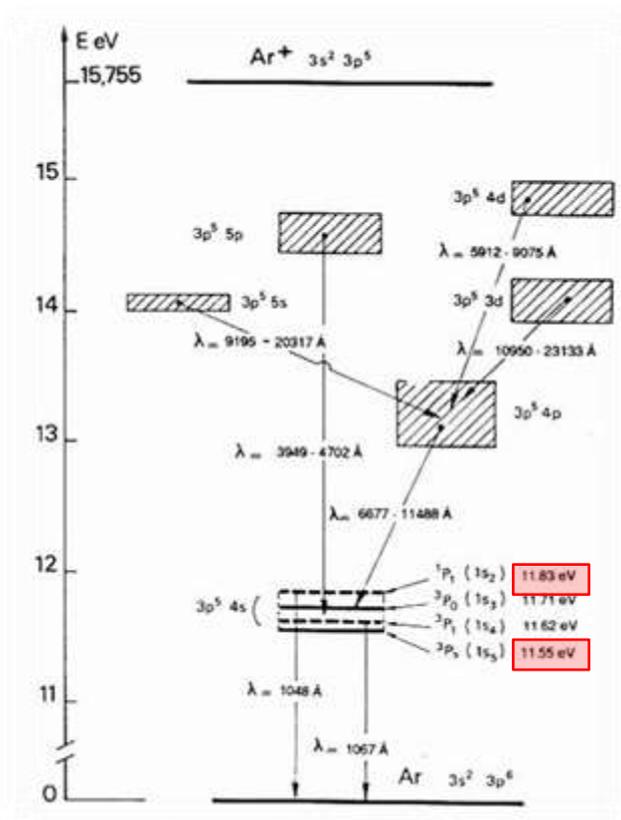


Figure 77. Diagramme d'énergie de l'Argon [1].

Les principaux mécanismes réactionnels lors d'une décharge radiofréquence (RF) sont les suivants :

- **Excitation**  $Ar + e^- \rightarrow Ar^* + e^-$  11,55 eV
- **Ionisation**  $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$  15,46 eV
- **Chimie des métastables**
  - création  $Ar + e^- \rightarrow Ar^M + e^-$  11,55 eV
  - désexcitation  $Ar^M + e^- \rightarrow Ar^+ + e^-$  -11,55 eV
  - $Ar^M + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$  4,21 eV
  - perte aux parois  $Ar^M \rightarrow Ar$
- **Collisions superélastiques**  $Ar^M + e^- \rightarrow Ar + e^-$  -11,55 eV.

### 2.2.3. Les modifications attendues.

Les paramètres expérimentaux seront optimisés en fonction de la ou des propriétés ciblées. Lorsque ces conditions seront atteintes, les traitements vont modifier efficacement la morphologie et favoriser le mécanisme d'érosion des surfaces traitées. En agissant sur ces paramètres, le caractère hydrophile des surfaces pourra être modifié par le contrôle de la composante dispersive de l'énergie de surface totale du matériau. Cette grandeur sera l'indicateur pertinent des variations des propriétés de mouillabilité. Par ailleurs, en plus de modifier la rugosité, le plasma d'Argon va activer la surface de l'échantillon. Des liaisons de type « oxygénées » sont formées après remise à l'air de l'échantillon favorisant l'instabilité post-traitements des surfaces (**Figure 78**).

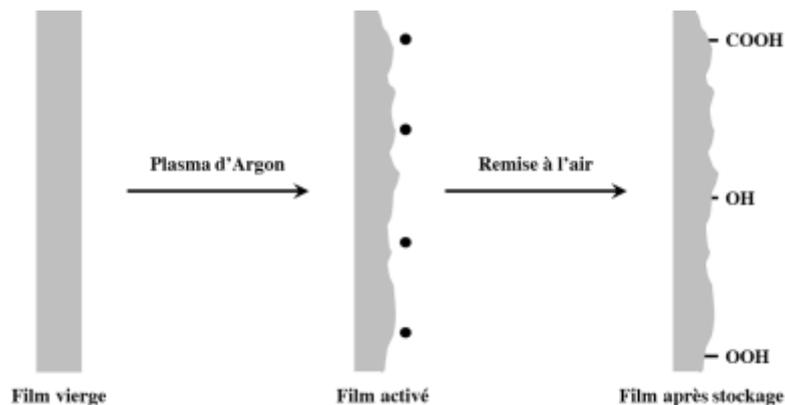


Figure 78. Schématisation du mécanisme d'un traitement plasma développé en conditions « etching » sur un matériau polymère.

## 2.3. Les conditions réactives.

### 2.3.1. Introduction.

Les secondes conditions font intervenir des précurseurs gazeux définis comme réactifs par rapport aux matériaux traités. Le diazote ( $N_2$ ) et le dioxygène ( $O_2$ ) seront utilisés de manière indépendante ou en mélange. Associés avec l'Argon, ces deux précurseurs vont aussi représenter d'autres solutions de traitements réactifs. Celles-ci ont été testées par rapport à leur efficacité vis-à-vis des propriétés d'imprimabilité ciblées. En plus du rapport de précurseur utilisé pour générer le plasma, la durée de la décharge, la puissance et la pression appliquées ont été optimisées. Les plasmas « azotés » sont fréquemment utilisés pour améliorer les propriétés d'adhésion, d'imprimabilité et de biocompatibilité de surfaces polymères.

Par commodités, nous avons fait le choix de décrire l'efficacité du précurseur  $N_2$  seul et combiné avec une faible quantité d' $O_2$  en détaillant leur décomposition par voie plasma lors de la décharge.

### 2.3.2. La décomposition du diazote ( $N_2$ ) par voie plasma.

Les plasmas de nature « azotée » induisent principalement deux types de réactions :

- le **greffage** de groupements azotés ;
- l'**élimination** de ces groupements par les espèces/radiations les plus énergétiques contenues dans le plasma par l'intermédiaire du phénomène d'érosion.

#### 2.3.2.1. L'azote atomique et moléculaire.

Les deux premiers états excités dans l'azote atomique sont les états métastables :  $2p^3 (^2D_{5/2,3/2})$  à **2,38 eV** et  $2p^3 (^2P_{1/2,3/2})$  à **3,58 eV**.

Le premier état radiatif est l'état  $2p^2 (^3P) 3s (^4P_{1/2,3/2,5/2})$  situé à 10,32 eV. Son énergie d'ionisation est 14,53 eV. La **Figure 79** reprend le diagramme de Grotrian de l'azote atomique [1]. Il décrit la répartition énergétique des niveaux électroniques ( $n \leq 5$  et  $l \leq 3$ ) ainsi que les principales transitions radiatives les reliant.

La **Figure 80** reprend ensuite les courbes de potentiel des principaux états électroniques des molécules de  $N_2$  et  $N_2^+$  [2]. L'émission de l'azote moléculaire est essentiellement concentrée dans les systèmes émissifs :

- $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A_3\Sigma_u^+)$ , transition du premier système positif de  $N_2 : 1^+$  (**470-2530 nm**).
- $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ , transition du deuxième système positif de  $N_2 : 2^+$  (**260-550 nm**).
- $N_2(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ , transition du premier système négatif de  $N_2^+ : 1^-$  (**300-590 nm**).

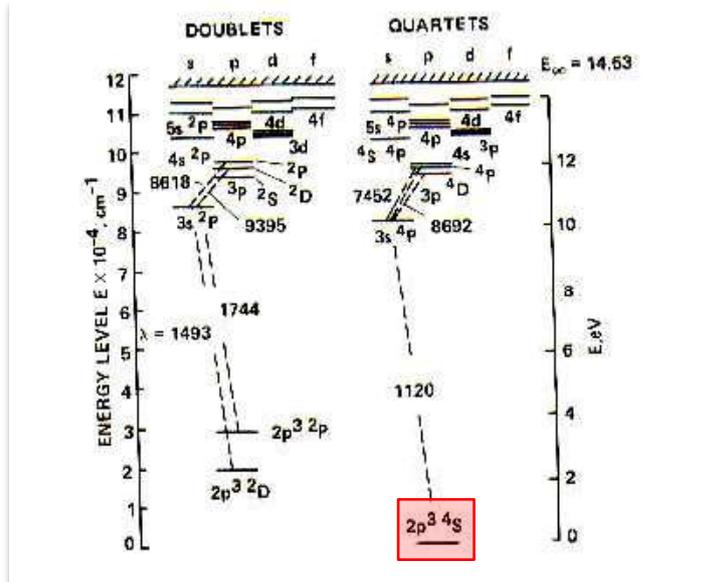


Figure 79. Diagramme de Grotrian de l'azote atomique [1].

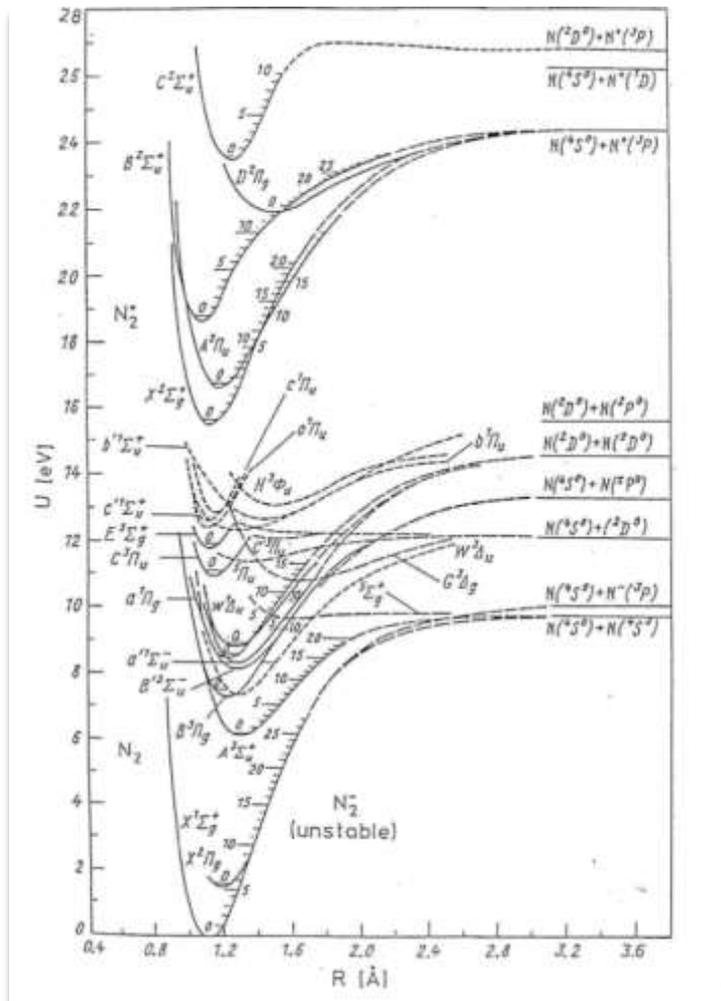


Figure 80. Courbes de potentiel de l'azote moléculaire [2].

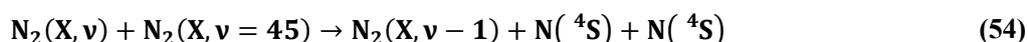
2.3.2.2. *L'influence de l'azote au niveau de la décharge.*

Les processus se produisant dans la zone de décharge sont nombreux et variés. Celle-ci est principalement caractérisée par un ensemble de mécanismes d'ionisation de l'azote [3]. En se limitant à la production des espèces atomiques et en particulier de l'espèce N(<sup>4</sup>S) (Figure 79), on observe deux mécanismes majeurs faisant intervenir les 46 niveaux vibrationnels stables ( $v = 0-45$ ) de l'état fondamental de N<sub>2</sub> X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> [4] :

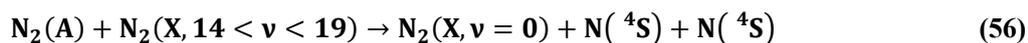
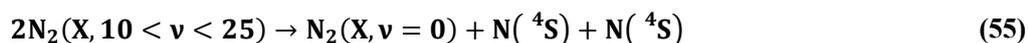
- la dissociation par impact électronique (équation (53)).



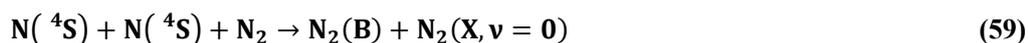
- le transfert d'énergie vibrationnelle (équation (54)).



Des processus minoritaires sont également décrits dans les équations (55), (56), (57), (58).



D'autre part, les pertes en azotes atomiques sont consécutives aux réactions de recombinaisons dans le volume (équation (59)) et sur les parois du tube à décharge (équation (60)).



Il est important de noter que l'ensemble de ces mécanismes implique aussi la présence d'impuretés, notamment des groupements NH et CN. Elles peuvent provenir des impuretés présentes dans l'azote utilisé ou du phénomène d'érosion de la surface des polymères induit par la décharge qui va générer la formation de produits secondaires.

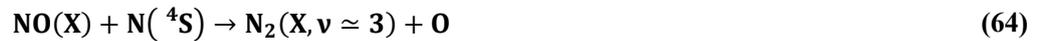
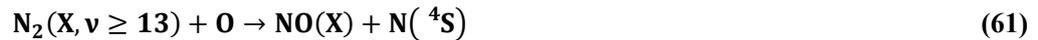
2.3.3. **La décomposition du diazote (N<sub>2</sub>) avec un faible taux de dioxygène (O<sub>2</sub>).**

La quantité d'impuretés générées par la décomposition de N<sub>2</sub> est largement atténuée lorsque le mélange est dilué avec O<sub>2</sub> [5]. Ce mélange fait alors intervenir de nouvelles espèces ; NO $\gamma$ , NO $\beta$  et des transitions excimères de type N<sub>2</sub>O(<sup>1</sup>S)-N<sub>2</sub>O(<sup>1</sup>D) [6-8]. En effet, le degré de dissociation du diazote augmente avec l'introduction de faibles quantités d'oxygène dans la décharge [9].

Pour des faibles débits d'oxygène ( $0 < x \leq 10 \%$ ), plusieurs processus peuvent expliquer l'augmentation de la concentration d'azote atomique  $N(^4S)$  :

- (i) l'augmentation du champ électrique réduit ; lorsque le pourcentage d' $O_2$  augmente, les concentrations des métastables et les populations vibrationnelles de  $N_2$  dans l'état électronique fondamental vont décroître via des phénomènes de collision de ces espèces avec O,  $O_2$  et NO. Le taux d'ionisation associative va donc diminuer [10].
- (ii) la présence d'une nouvelle source de  $N(^4S)$  identifiée dans l'équation (61).
- (iii) la production additionnelle (équation (63)).

Lorsque les concentrations d'oxygène deviennent plus élevées ( $x > 10 \%$ ), la diminution des processus d'ionisation associative est compensée cette fois par l'ionisation des espèces O,  $O_2$  et NO par impact électronique direct. Les potentiels d'ionisation de ces espèces étant plus faibles que celui de l'azote, le champ électrique de maintien de la décharge diminue avec destruction des espèces  $N(^4S)$  selon les réactions (64) et (65) [11]. Les espèces  $N(^4S)$  sont la conséquence des mécanismes réactionnels repris dans les équations suivantes.



Ces mécanismes font intervenir plusieurs espèces présentes dans la décharge comme les états vibrationnels d'azote et d'oxygène, l'azote et l'oxygène atomique, les états électroniques des molécules de diazote et de dioxygène, des radicaux NO, des ions positifs d'azote et d'oxygène mais aussi des ions négatifs de dioxygène.

Par ailleurs, la formation de l'espèce NO est due au dépeuplement des niveaux vibrationnels moléculaires  $N_2(X, v \geq 13)$  comme repris dans les équations (61) et (63).

Le peuplement des espèces  $NO(X)$  peut lui être associé à la réaction reprise dans l'équation (66) [11].



La recombinaison des espèces atomiques N et O en surface pour former NO est également un paramètre à prendre en considération. L'état  $NO(B)$ , caractérisant la bande d'émission  $NO\beta$ , est produit par la recombinaison des atomes N et O (équation (67)).



Concernant NO(A) (bandes d'émissions NO $\gamma$ ), l'efficacité du transfert d'excitation est validée lorsque N<sub>2</sub>(A) est dans son état métastable (équation (68)).

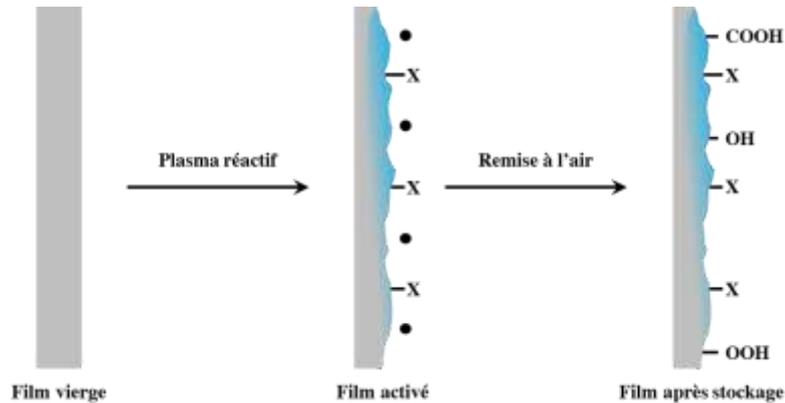


L'excimère N<sub>2</sub>O(<sup>1</sup>S) est produit à partir de l'état métastable O(<sup>1</sup>S) de l'oxygène comme repris dans l'équation (69).



#### 2.3.4. Les modifications attendues.

Les conditions réactives complètent le contrôle de la morphologie par une modification de la composition chimique de l'extrême surface traitée après greffage de groupements spécifiques (**Figure 81**).



**Figure 81.** Schématisation du mécanisme d'un traitement plasma développé sur un matériau polymère en conditions réactives.

Combinés avec O<sub>2</sub>, les plasmas réactifs utilisant N<sub>2</sub>, donnent naissance à la formation de groupements fonctionnels oxygénés type hydroxyle, carbonyle, carboxyle. La fonctionnalisation des surfaces par ces groupements hydrophiles permet d'augmenter la mouillabilité de surface et donc indirectement les propriétés d'imprimabilité et d'adhésion des matériaux polymères traités.

La versatilité des traitements permet d'envisager la modification des caractères hydrophiles, hydrophobes en fonction des propriétés visées. L'ajout de groupements spécifiques à la surface des matériaux est le facteur clé de ces traitements. La maîtrise des paramètres ajustables du procédé est aussi un atout dans le contrôle de la composition chimique de surface.

### 2.4. La combinaison des traitements plasma.

L'instabilité dans le temps des propriétés obtenues après les traitements plasma représente une difficulté majeure à appréhender. Une des solutions envisagée est de combiner plusieurs plasmas entre eux. En effet, les paramètres de traitements sont fortement dépendants du système adopté et leur optimisation ne peut être facilement transposée à d'autres systèmes. Les combinaisons de plusieurs précurseurs gazeux vont donc permettre de développer des solutions combinant les bénéfices des mécanismes associés au précurseur gazeux seul. Ces traitements ont été développés à partir des conditions expérimentales optimisées pour les traitements « seuls ». Trois solutions ont donc été testées :

- i. la combinaison d'un plasma etching avec un plasma réactif pour ajuster la morphologie initiale en ajoutant une fonctionnalisation de surface spécifique.
- ii. la combinaison d'un plasma réactif avec un plasma etching. Une fonctionnalisation de la surface pourra être couplée avec une accentuation de la morphologie.
- iii. la combinaison de deux plasmas réactifs. Plusieurs fonctionnalisations seront ajustées à la surface du matériau.

2.5. Bilan sur les traitements plasmas développés.

Pour conclure cette partie introductive sur les traitements plasmas développés, le **Tableau 36** reprend les traitements réalisés, à la fois à partir d'un seul précurseur gazeux (■) (*lecture de la diagonale du tableau*) et des combinaisons réalisées à partir de plusieurs précurseurs gazeux (■).

Ce tableau a été conçu pour permettre une lecture en « double entrée ». Prenons l'exemple d'une combinaison (A) ; elle sera réalisée à partir d'un des cinq précurseurs repris dans la colonne 1 (P1), combiné avec un second repris dans la ligne 6 (P2) de ce tableau. Lorsque l'Argon seul est utilisé, il fera référence à un traitement etching (E). Les autres précurseurs définissent des conditions réactives (R).

Tableau 36. Les différents traitements possibles en fonction des précurseurs gazeux choisis.

		<i>P1</i>				
	$O_2/N_2$	■	■	■	■	■
	$N_2/O_2$	■	■	■	■	■
	$O_2$	■	■	■	■	■
	$N_2$	■	■	■	(A)	■
	<i>Ar</i>	■	■	■	■	■
<i>P2</i>	-	<i>Ar</i>	$N_2$	$O_2$	$N_2/O_2$	$O_2/N_2$

### 3. Les traitements plasmas appliqués au polyéthylène basse densité (LDPE).

#### 3.1. Introduction.

Comme énoncé dans le second chapitre, les traitements présentés dans ce manuscrit ont été développés sur l'échantillon développant la plus faible réactivité vis-à-vis du réactif fluoré, à savoir le polyéthylène basse densité (LDPE). Cette matière, produite massivement à l'échelle industrielle, est utilisée sous forme de films principalement destinés à des applications d'emballage dans les domaines de l'agroalimentaire et agricole. L'une des particularités du matériau livré est qu'il est déjà traité corona sur une face. Comme pour les traitements par fluoration, pour s'affranchir des conséquences de ces traitements, nos expériences seront développées sur la face opposée.

Concernant les conditions de traitements plasma, les quantités d'espèces réactives introduites dans le réacteur (en **scm**) sont établies en fonction de la pression à maintenir dans l'enceinte. Cette pression est fixée à **10<sup>-2</sup> mbar** après une première série d'optimisation pour s'assurer d'un maximum de répétabilité dans les traitements. Le second paramètre optimisé est la puissance RF appliquée au moment de la décharge. Elle est optimisée à **100 W**.

Trois voies de traitements ont alors été étudiées de manière indépendante : les traitements **etching**, les traitements **réactifs** et les traitements **combinés**.

La dénomination utilisée pour annoter ces échantillons fait intervenir :

- le **préfixe** 'P\_...'. pour différencier la nature du traitement de surface utilisé (**P** pour les traitements plasma)
- le **suffixe** décrit les conditions appliquées
  - '...\_E' pour etching (Plasma d'Argon),
  - '...\_R' pour les conditions réactives,
  - '...\_C' pour les traitements plasma combinés.
  - le **centre** '...\_' définit l'échantillon polymère traité, le LDPE.

Les résultats seront présentés sur les échantillons référencés dans le **Tableau 37**. Comme après traitements par fluoration, les échantillons sont remis à l'air après l'expérience et stockés sans précautions particulières, se rapprochant des conditions de stockage appliquées par les partenaires industriels.

La suite de ce chapitre reprend les caractérisations développées. Plusieurs niveaux d'analyses vont être présentés pour accéder, in fine, à l'influence de ces traitements et des précurseurs gazeux sur les propriétés ciblées du projet. Les surfaces seront donc étudiées par différentes techniques d'analyses complémentaires. Pour une première approche dans l'identification et la quantification des liaisons chimiques formées après traitements, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été exploitée. Pour affiner la quantification chimique à l'extrême surface du matériau, la spectroscopie XPS a ensuite été mise à profit. Les modifications engendrées au niveau de la morphologie de la surface ont été évaluées par

### Chapitre 3. Les traitements plasmas.

l'enregistrement d'images par Microscopie Electronique à Balayage. Enfin, les propriétés des matériaux traités ont pu être évaluées. L'étude de leur stabilité temporelle a également été ciblée.

Tableau 37. Liste des échantillons présentés.

Nature du traitement plasma	Référence des échantillons	Précurseurs utilisé
-	LDPE_Pristine	-
Etching	P_LDPE_E	Ar
Réactif	P_LDPE_R	N <sub>2</sub> (100 %) N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (85/15 %)
<u>Combinaisons :</u> Etching-Réactif	P_LDPE_CER	<b>(1)</b> Ar <b>(2)</b> N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (85/15 %)
<u>Combinaisons :</u> Réactif-Etching	P_LDPE_CRE	<b>(1)</b> N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (85/15 %) <b>(2)</b> Ar
<u>Combinaisons :</u> Réactif-Réactif	P_LDPE_CRR	<b>(1)</b> N <sub>2</sub> (100 %) <b>(2)</b> N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (85/15 %)

3.2. Caractérisations des surfaces.

3.2.1. Par spectroscopie Infrarouge (Mode ATR).

Les conditions d'enregistrement utilisées permettent d'analyser la surface sur une épaisseur proche de la dizaine de  $\mu\text{m}$ . On considérera donc cette technique comme une première approche dans l'analyse des modifications engendrées à la surface des matériaux.

3.2.1.1. De l'échantillon LDPE vierge.

Le spectre IR de l'échantillon vierge référence de polyéthylène basse densité (LDPE\_Pristine) a tout d'abord été enregistré en mode ATR (Figure 82). Quatre vibrations ont pu être attribuées (Tableau 38).

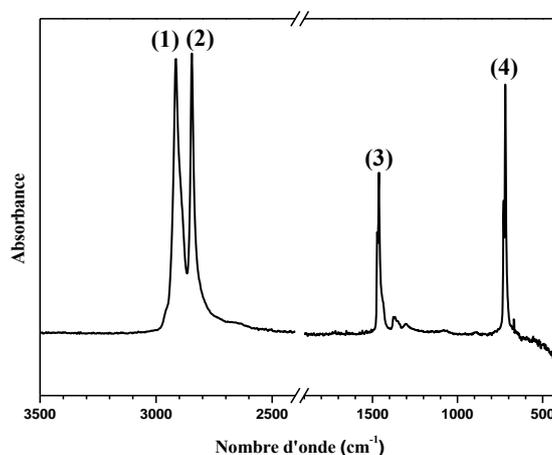


Figure 82. Spectre IR (mode ATR) de l'échantillon LDPE vierge.

Tableau 38. Attributions des bandes de vibration de l'échantillon LDPE vierge.

Vibrations $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attributions
2925	(1)	$\text{CH}_2$ : élongation asymétrique
2845	(2)	$\text{CH}_2$ : élongation symétrique
1465	(3)	$\text{CH}_2$ : déformation cisaillement
720-730	(4)	$-(\text{CH}_2)_n$ : balancement

Les bandes de vibrations (1) et (2), situées respectivement à 2925 et 2845  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisent les groupements  $\text{CH}_2$  d'élongation propres à la surface de l'échantillon. Comme après fluoration, le suivi de l'intensité de ces bandes donnera des premières informations sur la nature des modifications induites au niveau de la surface traitée.

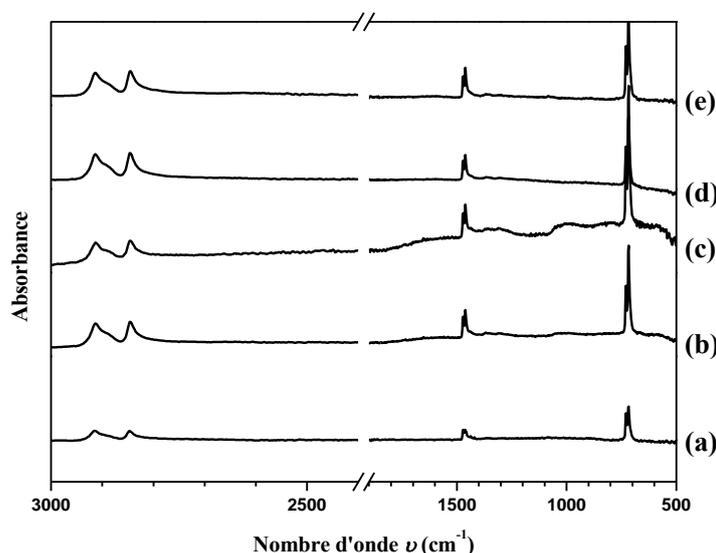
Cette technique nous a également permis d'estimer le pourcentage de cristallinité de ce matériau. En se focalisant sur la bande de vibration (4) de balancement des liaisons  $-(CH_2)_n-$ , deux contributions ont pu être isolées, respectivement à 718 (○) et 728 (●)  $cm^{-1}$ . La démarche reste la même que celle appliquée dans le chapitre 2 de ce manuscrit (paragraphe 4.2.1.2.) [12].

Après l'intégration, le pourcentage de cristallinité du polymère vierge est estimé à 51 ( $\pm 1,2$ ) %. Il faut néanmoins rappeler que cette valeur est représentative de l'épaisseur sondée. Pour accéder au pourcentage de cristallinité dans le volume du matériau, d'autres techniques devront être utilisées : on pourra par exemple développer des mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique d'analyse thermique mesure les différences des échanges de chaleur pour accéder aux grandeurs de température de fusion et de cristallisation.

#### 3.2.1.2. Des échantillons traités.

##### 3.2.1.2.1. En conditions etching.

La **Figure 83** représente les spectres enregistrés pour les échantillons LDPE traités par un plasma d'Argon. A une pression et une puissance fixes, l'influence de la durée de décharge (15-240 sec) a été étudiée. Aucune variation significative n'est identifiée par rapport à l'enregistrement du spectre de l'échantillon référence. L'intensité des bandes de vibration de la surface ne sont pas atteintes.



**Figure 83.** Spectres IR (mode ATR) de l'échantillon LDPE vierge (a) des échantillons LDPE traités en conditions etching pendant 15 sec. (b), 30 sec. (c), 120 sec. (d) et 240 sec. (e).

Cette technique a aussi été reprise pour évaluer l'évolution du pourcentage de cristallinité en fonction de la durée de la décharge appliquée lors du plasma d'Argon (**Figure 84**). L'influence de la décharge est quasi instantanée : une baisse significative de la cristallinité est relevée dès 15 secondes de décharge avant d'atteindre un palier caractérisant une valeur de cristallinité minimale autour de la valeur de 36 %. Les

zones cristallines sont alors identifiées comme des zones réactives par rapport au précurseur gazeux à la surface de l'échantillon. En considérant une épaisseur d'analyse fixe, ces résultats seront les témoins directs des changements de cristallinité estimés au niveau de la surface de l'échantillon. La baisse de cette grandeur trouve une explication dans le mécanisme d'érosion de la surface et des zones cristallines.

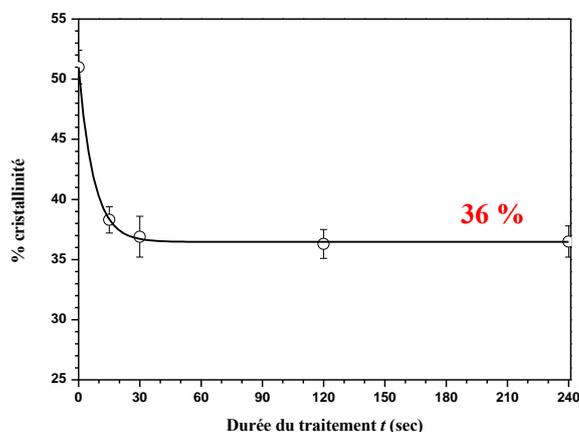


Figure 84. Evolution du pourcentage de cristallinité en fonction de la durée de traitement appliquée en conditions etching.

#### 3.2.1.2.2. En conditions réactives.

La Figure 85 reprend ensuite les spectres enregistrés sur les échantillons traités par un plasma réactif « azoté » (mélange  $N_2/O_2$  : 85/15 %) (P\_LDPE\_R) en fonction de la durée de décharge (0 à 80 sec.). Comme pour les traitements développés en conditions etching, l'intensité relative des bandes de vibrations caractéristiques de la surface (Tableau 38) n'est pas significativement affectée par ce traitement.

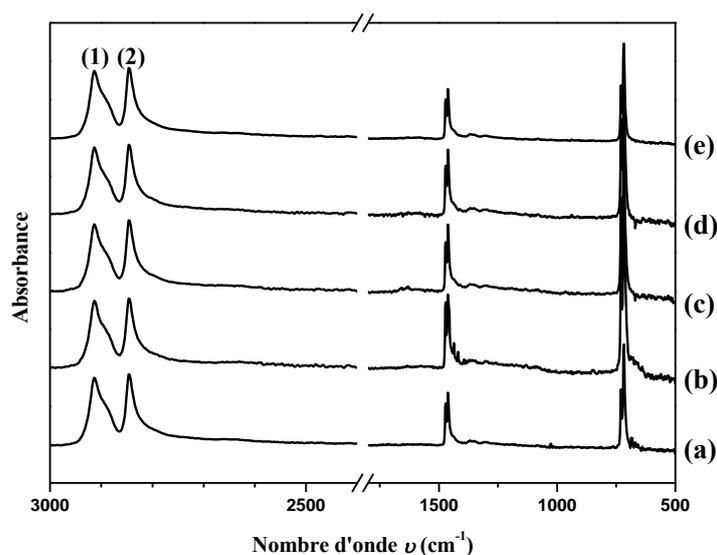


Figure 85. Spectres IR (mode ATR) de l'échantillon vierge (a) des échantillons traités en conditions réactives (mélange  $N_2/O_2$  : 85/15 %) pendant 20 sec. (b), 40 sec. (c), 60 sec. (d) et 80 sec. (e).

L'évolution de la cristallinité des surfaces traitées par un plasma réactif ( $N_2/O_2$  : 85/15 %) en fonction de la durée de décharge a également été évaluée (**Figure 86**). Comme pour les conditions etching, un palier est atteint dès les premiers temps de décharge autour de la valeur 38 %. Le phénomène d'érosion précédemment mis en évidence est cette fois complété et accentué par un ajustement de la composition chimique de la surface. La réactivité du précurseur utilisé va cibler préférentiellement les zones cristallines du matériau. Le palier obtenu peut s'expliquer par une saturation de la cristallinité au niveau de l'épaisseur sondée.

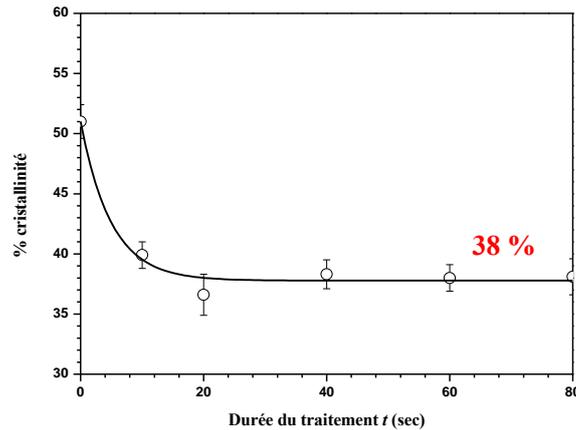


Figure 86. Evolution du % de cristallinité en fonction de la durée de traitement appliquée en conditions réactives.

### 3.2.1.3. Bilan sur les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge.

Contrairement aux traitements par fluoration, les résultats enregistrés par cette technique nous ont permis de mettre en évidence la modification de l'extrême surface du matériau par le maintien de l'intensité des bandes de vibration caractéristiques des groupements de cette surface. Néanmoins, l'épaisseur sondée va influencer la sensibilité de cette méthode. Elle ne permettra pas de détecter la formation de nouvelles bandes de vibrations au niveau de l'extrême surface du matériau traité.

Ensuite, les simulations des pourcentages de cristallinité réalisées au niveau de l'épaisseur analysée par cette technique, ont validé une réactivité des précurseurs gazeux plasma, aussi bien en conditions etching que réactives, ciblée sur les zones cristallines du matériau favorisant la modification de la morphologie de surface. Ces résultats sont complétés supportés par l'enregistrement d'images MEB.

**3.2.2. Par spectroscopie XPS.**

Afin de sonder l'épaisseur des surfaces traitées à une échelle inférieure de celle induite par les conditions d'enregistrement utilisées pour la spectroscopie IRTF (mode ATR), des analyses XPS ont ensuite été développées.

Dans la perspective de l'étude des traitements combinés plasma/fluoration directe reprise dans le chapitre 4 de ce manuscrit, nous avons fait le choix d'analyser les surfaces des échantillons traités en conditions etching pendant 240 sec. (P\_LDPE\_E) et réactives via le mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> déchargé pendant 80 sec. (P\_LDPE\_R). En effet, ces échantillons caractérisent les plus fortes énergies de surface mesurées. La quantification des éléments présents à leur surface est reprise dans le **Tableau 39**.

**Tableau 39. Quantification par spectroscopie XPS des éléments présents à la surface des échantillons traités par traitements plasma.**

<b>Echantillons</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>%O</b>
LDPE_Pristine	98,7	-	1,3
P_LDPE_E	80,6	1,1	18,4
P_LDPE_R	57,6	3,1	39,1

L'analyse du spectre général enregistré pour l'échantillon P\_LDPE\_E identifie la présence des éléments carbone (80,6 %), azote (1,1 %) et oxygène (18,4 %). L'étude des pics de cœur C1s (**Figure 87**) et O1s (**Figure 88**) ont ensuite permis d'identifier deux environnements de type C-O et C=O à hauteur respectivement de 10,5 % et 4 %. Le pic de cœur N1s (**Figure 89**) a quant à lui souligné la présence d'azote de nature organique (N-H, N-O).

Pour l'échantillon P\_LDPE\_R, l'analyse quantitative révèle la présence du carbone à 57,6 %, de l'azote à 3,1 % et de l'oxygène à 39,1 %. L'augmentation du taux d'oxygène est validée par le fait que des conditions réactives (mélange de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) sont utilisées pour développer le traitement. L'étude des pics C1s (**Figure 87**), O1s (**Figure 88**) et N1s (**Figure 89**) ont ensuite validé la présence d'oxygène et d'azote sous forme C-O, C=O, C-N, C=N mais aussi d'azote de nature organique.

Cette technique nous a donc permis de valider l'efficacité des traitements plasma pour améliorer de manière significative la polarité des surfaces traitées par le greffage de fonctions

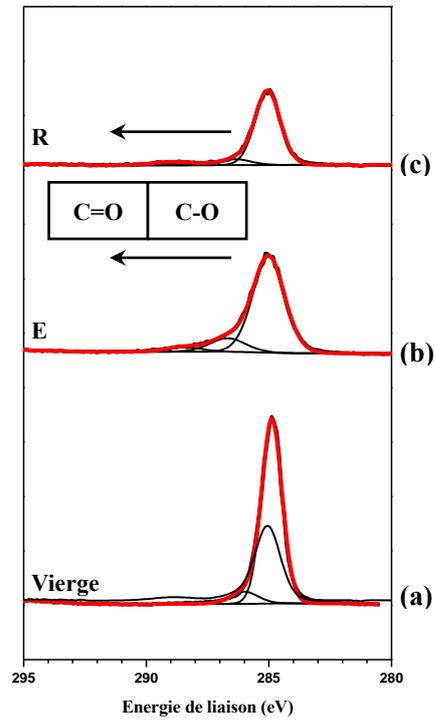


Figure 87. Spectres C1s des échantillons LDPE vierge (a), traité par plasma etching pendant 240 sec. (b) et plasma réactif via le mélange  $N_2/O_2$  (85/15 %) (c).

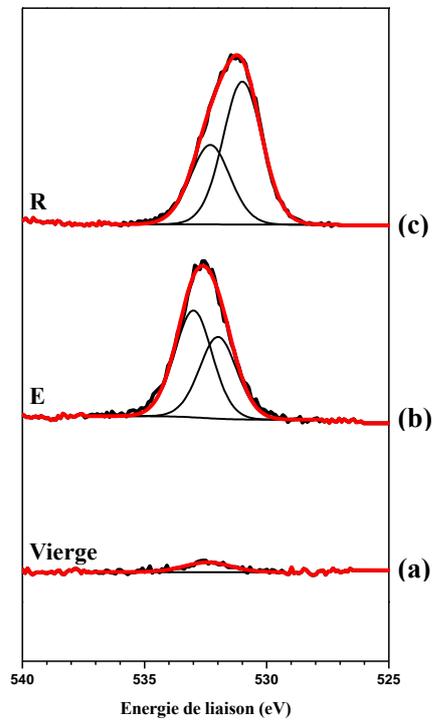


Figure 88. Spectres O1s des échantillons LDPE vierge (a), traité par plasma etching pendant 240 sec. (b) et plasma réactif via le mélange  $N_2/O_2$  (85/15 %) (c).

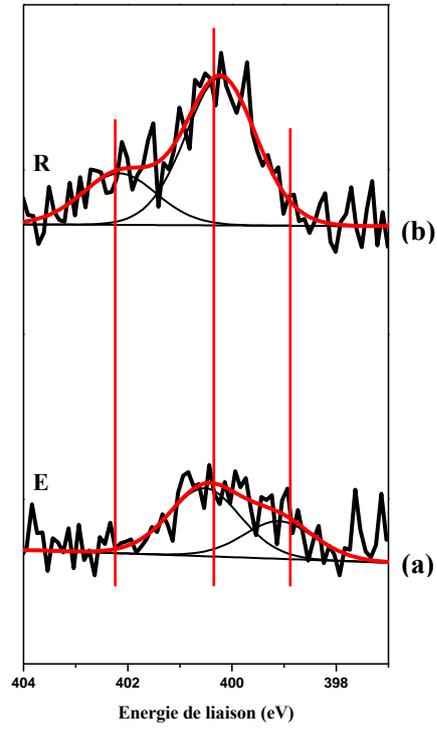


Figure 89. Spectres N1s des échantillons traités par un plasma etching pendant 240 sec. (a) et réactif via le mélange  $N_2/O_2$  (85/15 %) (b).

### 3.2.3. Analyse de la surface par Microscopie Electronique à Balayage.

La morphologie des surfaces traitées a été caractérisée par MEB. Les clichés enregistrés sont représentatifs de l'échantillon analysé : plusieurs zones ont été étudiées. Les images enregistrées sur l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) sont reprises sur la **Figure 90**. Ces clichés nous serviront de référence pour expliquer les modifications engendrées par les traitements plasma.

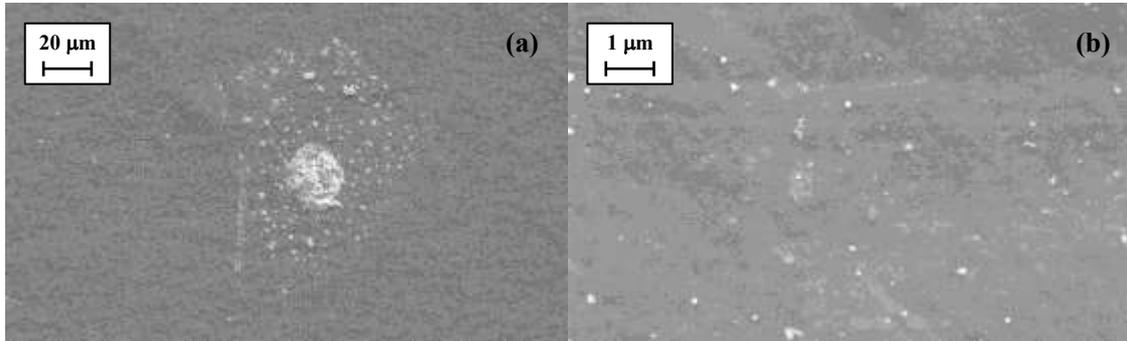


Figure 90. Images MEB de l'échantillon LDPE vierge enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

La **Figure 91** reprend ensuite les images enregistrées sur l'échantillon (P\_LDPE\_E) traité à partir d'un plasma d'Argon pendant 240 sec. La surface fait apparaître à fort grossissement (x10 000) un changement de morphologie spécifique au traitement avec une rugosité développée à l'échelle du micromètre. D'autre part, les défauts intrinsèques du matériau (rayures, amas) sont amplifiés.

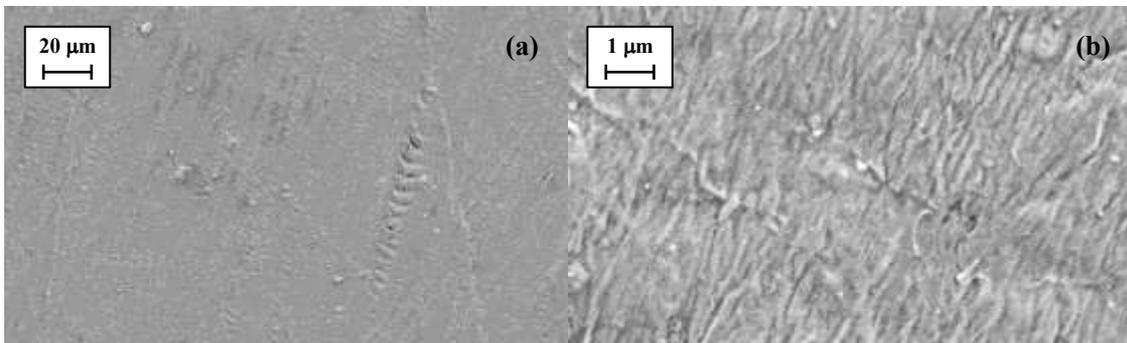


Figure 91. Images MEB de l'échantillon LDPE traité en conditions etching pendant 240 sec. enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

Si l'on reprend les résultats de cristallinité estimés par spectroscopie Infrarouge, nous pouvons corréler les images enregistrées avec la baisse de cette grandeur par la modification de la morphologie de surface ciblée et l'apparition de stries liée au mécanisme d'érosion. En effet, après avoir dégradés les zones amorphes, les traitements plasma vont atteindre préférentiellement les zones cristallines du matériau.

Dans un second temps, les images reprises sur la **Figure 92** caractérisent la surface de l'échantillon P\_LDPE\_R traité en conditions réactives (mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> : 85/15 %) pendant 80 secondes. En plus de la modification de la morphologie de surface, on remarque l'apparition de zones striées non identifiées préalablement caractérisant une réactivité ciblée sur des zones cristallines différentes de celle atteintes par

l'échantillon traité en conditions etching. Les rugosités formées sont cette fois organisées à une échelle inférieure du micromètre.

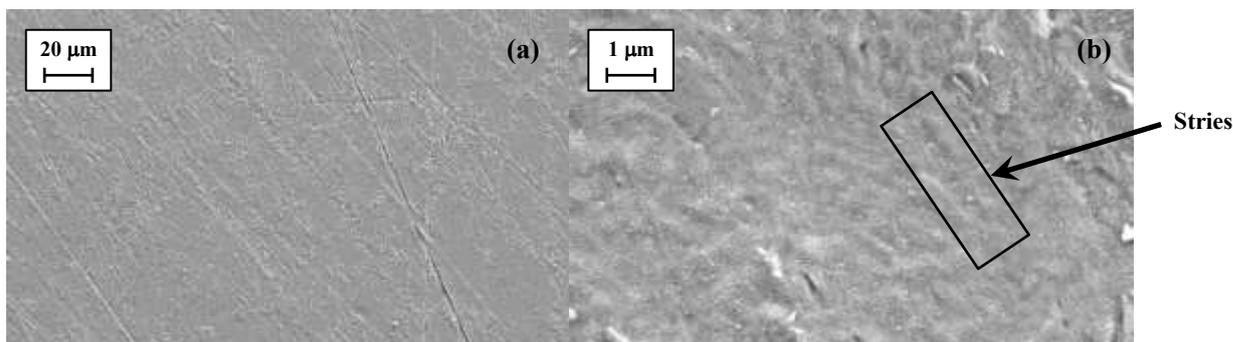


Figure 92. Images MEB de l'échantillon LDPE traité en conditions réactives (mélange  $N_2/O_2$  : 85/15 %) pendant 80 sec. enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

Ces résultats peuvent également être corroborés aux grandeurs de cristallinité estimés par spectroscopie Infrarouge. Les zones cristallines atteintes par le procédé réactif valident la valeur simulée du pourcentage de cristallinité. Les arrangements sphérulitiques (stries) caractérisés à la surface de l'échantillon confirment aussi une morphologie de surface différente.

Les combinaisons ont également été caractérisées. La **Figure 93** reprend les images enregistrées sur l'échantillon P\_LDPE\_CRR traité à partir de la combinaison de plasmas réactifs :  $N_2$  (100%) -  $N_2/O_2$  (85/15 %) déchargés 80 secondes chacun. Les « stries » précédemment mis en évidence sont accentuées par ce procédé. Ces rugosités restent apparentes à une échelle inférieure au micromètre. Cet état de surface est différent des deux autres échantillons.

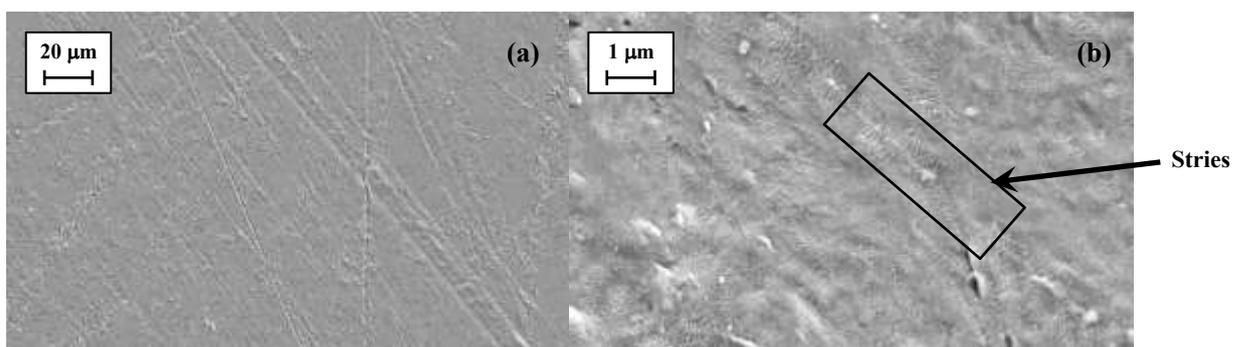


Figure 93. Images MEB de l'échantillon LDPE traité via la combinaison de conditions réactives ( $N_2$  : 100 % puis  $N_2/O_2$  : 85/15 %) pendant 240 sec enregistrées aux grossissements x500 (a) et x10 000 (b).

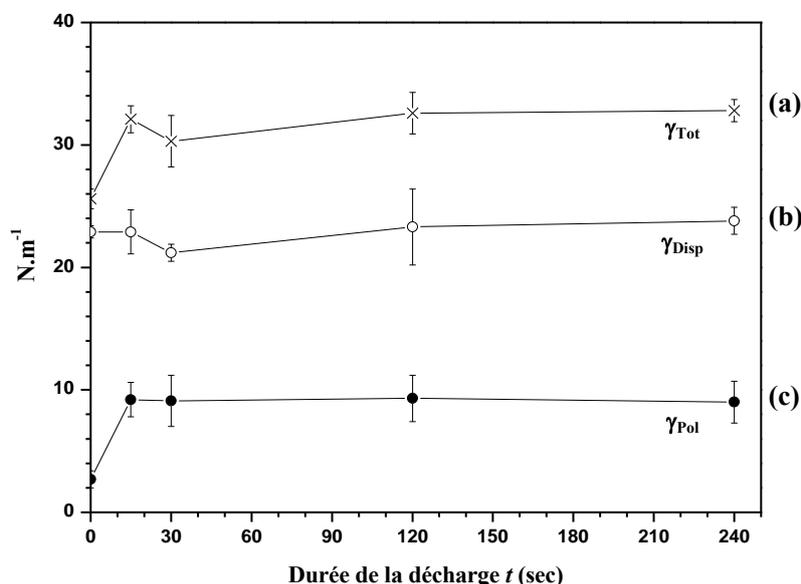
Les différentes images MEB permettent de valider l'influence des traitements pour modifier la morphologie des surfaces traitées. Cette caractéristique sera directement liée au mécanisme d'action du(s) précurseur(s) gazeux(s) utilisé(s) en fonction de la nature chimique et notamment de la cristallinité du matériau favorisant des mécanismes d'érosion (en conditions etching) ou plus ciblés au niveau de la fonctionnalisation de la surface (conditions réactives).

### 3.3. Caractérisations des propriétés.

#### 3.3.1. Les propriétés d'imprimabilité.

A pression et puissance fixes dans l'enceinte de traitement, nous avons choisi de présenter les résultats d'imprimabilité, estimés par la méthode d'Owens-Wendt, en fonction des durées de décharge appliquées en conditions etching et réactives. L'objectif est d'établir les conditions optimales de traitement pour atteindre les meilleures énergies de surface.

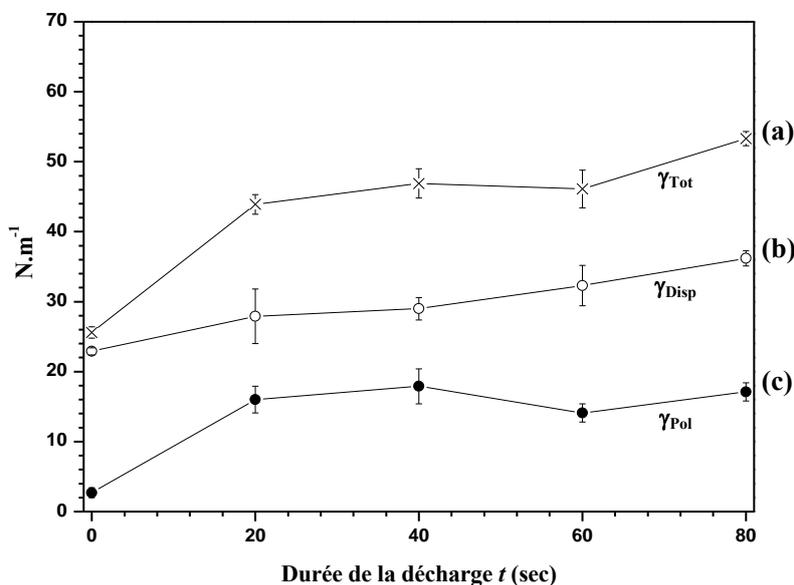
Ainsi, l'évolution des énergies de surface **(a)**, des composantes dispersives **(b)** et polaires **(c)** en fonction de la durée de la décharge a tout d'abord été étudiée sur des échantillons LDPE traités en conditions etching à partir d'un plasma d'Argon. **(Figure 94)**.



**Figure 94.** Evolution de l'énergie de surface totale **(a)**, des composantes dispersives **(b)** et polaires **(c)** des surfaces LDPE traitées en conditions etching en fonction de la durée de décharge appliquée.

Une valeur quasi maximale de l'énergie de surface totale est atteinte après 15 secondes de traitement ( $32,1 \pm 1,1 \text{ mN.m}^{-1}$ ). L'augmentation de la durée de la décharge à 240 secondes ne va pas permettre d'améliorer de manière significative cette valeur ( $32,8 \pm 0,9 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Finalement, le caractère polaire des surfaces est le plus influencé **(c)**, comme pour la fluoration, la réactivité post-traitement associé à ces mécanismes explique ce résultat. La composante dispersive reste quant à elle peu modifiée **(b)** malgré le changement de rugosité. Ces résultats sont en accord avec la quantification par XPS des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon P\_LDPE\_R traité pendant 240 secondes (**Tableau 39**). La quantité d'oxygène présente sur ces surfaces est largement augmentée et met en évidence des groupements oxygénés de type C-O et C=O.

La **Figure 95** présente ensuite les résultats obtenus sur les échantillons LDPE traités en conditions réactives ( $N_2$ -100 %). L'évolution de l'énergie de surface **(a)**, des composantes dispersives **(b)** et polaires **(c)** sont reprises en fonction de la durée de la décharge (0-80 secondes).



**Figure 95.** Evolution de l'énergie de surface totale **(a)**, des composantes dispersives **(b)** et polaires **(c)** des surfaces de LDPE traitées en conditions réactives ( $N_2$  100%) en fonction de la durée de décharge appliquée.

L'influence de la durée de la décharge dans l'augmentation de l'énergie de surface du matériau est ainsi mise en évidence **(a)**. Après 80 secondes de traitement, l'énergie de surface atteint  $53,3 \pm 0,7 \text{ mN.m}^{-1}$  contre  $25,6 \pm 0,8$  pour l'échantillon vierge. Comme pour les traitements etching, les variations de l'énergie de surface s'expliquent principalement par l'augmentation du caractère polaire des surfaces traitées en atteignant notamment une valeur de  $17,1 \pm 0,9 \text{ mN.m}^{-1}$  après 80 secondes de traitement.

L'influence des conditions réactives a aussi été étudiée à partir du mélange des précurseurs  $N_2/O_2$  dans les proportions volumiques 85/15 % par rapport à la durée de décharge appliquée (0-80 secondes) **(Figure 96)**. Les énergies de surface **(a)**, composantes polaires **(b)** et dispersives **(c)** estimées, ont également permis d'évaluer l'influence de la durée de la décharge sur l'augmentation de l'énergie de surface du matériau. Après 80 secondes de traitement, l'énergie de surface est estimée à  $50,5 \pm 0,9 \text{ mN.m}^{-1}$ . Pour ces secondes conditions réactives, la composante polaire s'avère être également la composante de l'énergie de surface la plus influencée. Elle atteint une valeur quasi-maximale dès 20 secondes de traitement proche de  $25 \text{ mN.m}^{-1}$ . L'ajout d'oxygène dans le mélange des précurseurs réactifs explique l'augmentation de cette valeur par rapport au traitement réactif développé à partir de  $N_2$  seul. Ces résultats corroborent la plus grande quantité d'oxygène quantifiée par spectroscopie XPS à la surface de l'échantillon P\_LDPE\_R déchargé pendant 80 secondes **(Tableau 39)**. L'azote, de nature organique quantifié à la surface de cet échantillon, est issu du mélange des précurseurs gazeux utilisés. Il permet aussi de valider l'augmentation de l'énergie de surface des échantillons traités en conditions réactives.

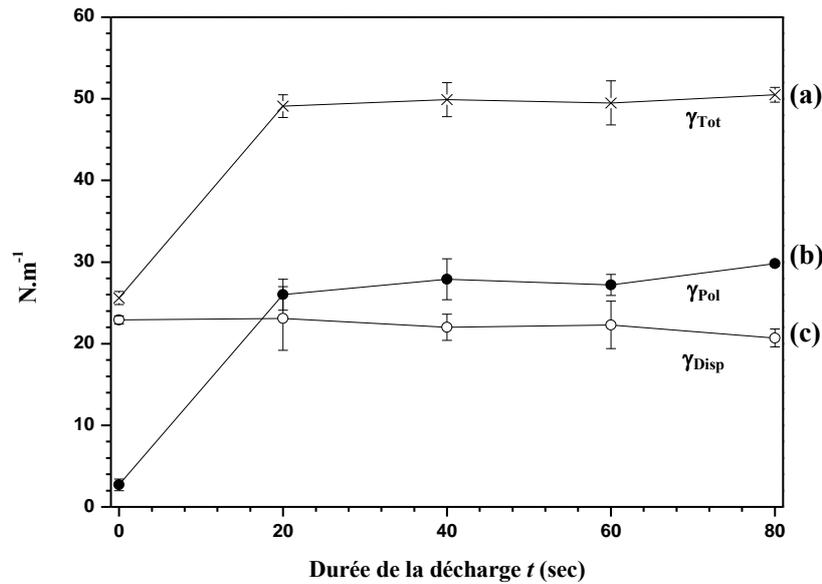


Figure 96. Evolution de l'énergie de surface totale (a), des composantes polaires (b) et dispersives (c) des surfaces de LDPE traitées en conditions réactives ( $N_2/O_2$  : 85/15 %) en fonction de la durée de décharge appliquée.

Le **Tableau 40** résume les mesures obtenues sur les échantillons présentant les plus fortes énergies de surface pour les traitements développés en conditions etching (P\_LDPE\_E), réactives (P\_LDPE\_R) et combinés (P\_LDPE\_CRR).

**Tableau 40. Détermination de l'énergie de surface totale de l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) et des échantillons traités par les différents traitements plasma via la méthode d'Owens-Wendt.**

Echantillons	Composante polaire (mN.m <sup>-1</sup> )	Composante dispersive (mN.m <sup>-1</sup> )	Energie de surface totale (mN.m <sup>-1</sup> )
LDPE_Pristine	2,7 ( $\pm$ 0,7)	22,9 ( $\pm$ 0,5)	25,6 ( $\pm$ 0,8)
P_LDPE_E	9,0 ( $\pm$ 1,7)	23,8 ( $\pm$ 0,8)	32,8 ( $\pm$ 0,9)
P_LDPE_R	29,8 ( $\pm$ 0,3)	20,7 ( $\pm$ 1,1)	50,5 ( $\pm$ 0,9)
<b>P_LDPE_CRR</b>	35,6 ( $\pm$ 3,9)	22,3 ( $\pm$ 2,7)	57,9 ( $\pm$ 3,1)

L'énergie de surface totale de l'échantillon P\_LDPE\_E atteint une valeur maximale de 32,8 ( $\pm$  0,9) mN.m<sup>-1</sup> après 240 secondes de décharge d'un plasma d'Argon. Pour l'échantillon P\_LDPE\_R, le traitement est développé à partir du mélange des précurseurs  $N_2/O_2$  dans des proportions volumiques 85/15 %. L'énergie de surface obtenu après 80 secondes de décharge est égale à 50,5 ( $\pm$  0,9) mN.m<sup>-1</sup>. La composante polaire est la grandeur la plus affectée par ce traitement, elle passe de 2,7 ( $\pm$  0,7) à 29,8 ( $\pm$  0,3) mN.m<sup>-1</sup> après traitements. La plus forte augmentation de l'énergie de surface a été obtenue en combinant des traitements plasmas réactifs.  $N_2$  (100 %) a tout d'abord été déchargé pendant 80 secondes avant d'être combiné avec le mélange  $N_2/O_2$  (85/15 %) également déchargé pendant 80 secondes. La composante

polaire de cet échantillon est largement affectée. Elle atteint la plus forte valeur, soit  $35,6 (\pm 3,9) \text{ mN.m}^{-1}$ . Concernant les composantes dispersives de ces trois échantillons, elles restent stables autour de la valeur référence de l'échantillon vierge de  $22,9 (\pm 0,5) \text{ mN.m}^{-1}$ .

Les traitements combinés ont donc permis d'atteindre des valeurs d'énergie de surface relativement élevées et prometteuses par rapport aux propriétés d'imprimabilité visées. L'enjeu de cette partie sera ensuite d'établir la stabilité temporelle des propriétés d'imprimabilités de ces échantillons.

**3.3.2. Les propriétés barrières.**

## 3.3.2.1.1. La perméabilité à l'oxygène.

Concernant les propriétés barrières, des mesures ont été réalisées sur chacune des solutions proposées par les traitements plasma. Nous avons choisi de mesurer ces grandeurs sur les échantillons possédant les meilleures énergies de surface. Le **Tableau 41** reprend les mesures de coefficient de transmission à l'oxygène. Aucune influence significative n'est remarquée, la valeur de l'échantillon vierge (0,16) n'est jamais améliorée dans ces conditions de traitements.

**Tableau 41. Perméabilités à l'oxygène obtenues sur les échantillons traités par plasma.**

Echantillons	Coefficient mesuré (mL/m <sup>2</sup> .24h.atmosphère)
LDPE_Pristine	0,16 (± 0,016)
P_LDPE_E	0,18 (± 0,018)
P_LDPE_R	0,16 (± 0,016)
P_LDPE_CRR	0,16 (± 0,016)

## 3.3.2.1.2. La perméabilité à la vapeur d'eau.

Le **Tableau 42** résume les grandeurs de perméabilité à la vapeur d'eau mesurées pour chaque échantillon. Les plasmas développés dans nos conditions expérimentales ne permettent pas d'améliorer la valeur initiale (0,46) de cette grandeur.

**Tableau 42. Perméabilités à la vapeur d'eau obtenues sur les échantillons traités par plasma. \* Les grammes sont caractéristiques des mesures des propriétés barrières à l'eau.**

Echantillons	* Coefficient mesuré (g/m <sup>2</sup> /jour)
LDPE_Pristine	0,460 (± 0,046)
P_LDPE_E	0,620 (± 0,062)
P_LDPE_R	0,690 (± 0,069)
P_LDPE_CRR	0,700 (± 0,070)

### 3.4. Etude de la stabilité des échantillons traités.

La durabilité et la stabilité dans le temps des propriétés de matériaux ayant subi un traitement de surface sont d'un intérêt majeur pour le partenaire industriel. En effet, il est reconnu qu'à partir d'une certaine durée de stockage, ces échantillons perdent leurs propriétés d'imprimabilité.

Cette partie va donc se focaliser sur la stabilité de nos échantillons dans le temps. La démarche adoptée est de mesurer l'énergie de surface, les composantes dispersives et polaires des échantillons sur une durée d'un mois. Le temps limite à partir duquel les propriétés d'imprimabilité ne seront plus acceptables sera aussi estimé. Nous avons choisi de mesurer ces variations sur les échantillons exhibant les meilleures propriétés d'imprimabilité pour chacun des traitements possibles :

- P\_LDPE\_E ; plasma d'Argon pendant 240 sec.
- P\_LDPE\_R ; plasma réactif de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (85/15 %) déchargé pendant 80 sec.
- P\_LDPE\_CRR ; combinaison de plasmas réactifs de N<sub>2</sub> (100 %) et N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (85/15 %) déchargés respectivement 80 sec et 80 sec.

La **Figure 97** représente l'étude de la stabilité réalisée sur l'échantillon P\_LDPE\_E. Elle caractérise de bonnes propriétés d'imprimabilité jusqu'à 10 jours après le traitement. Au-delà, la valeur de l'énergie de surface totale redevient proche de celle mesurée sur l'échantillon juste après traitement (32,8 mN.m<sup>-1</sup>).

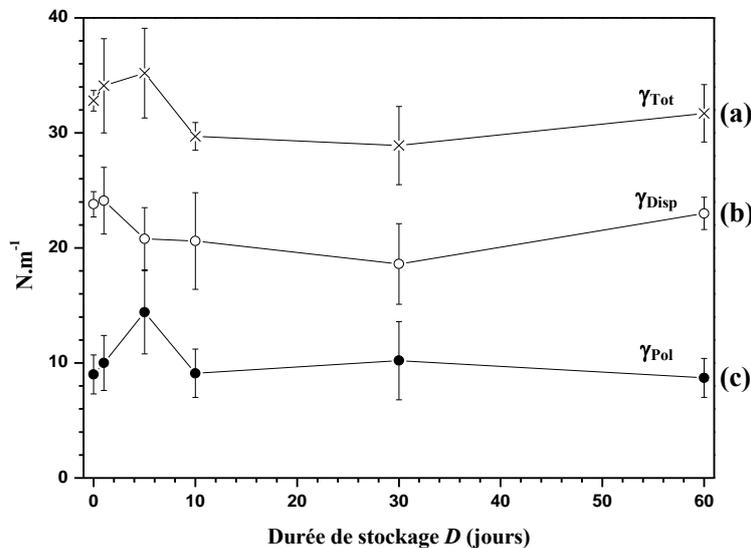


Figure 97. Evolution de l'énergie de surface totale (a), des composantes dispersives (b) et polaires (c) en fonction de la durée de stockage de l'échantillon P\_LDPE\_E traité pendant 240 sec en conditions etching.

La stabilité des propriétés d'imprimabilité a ensuite été étudiée sur l'échantillon P\_LDPE\_R (**Figure 98**). Même si une baisse de son énergie de surface est constatée après 60 jours de stockage, elle reste encore importante et non négligeable par rapport aux propriétés d'imprimabilité visées.

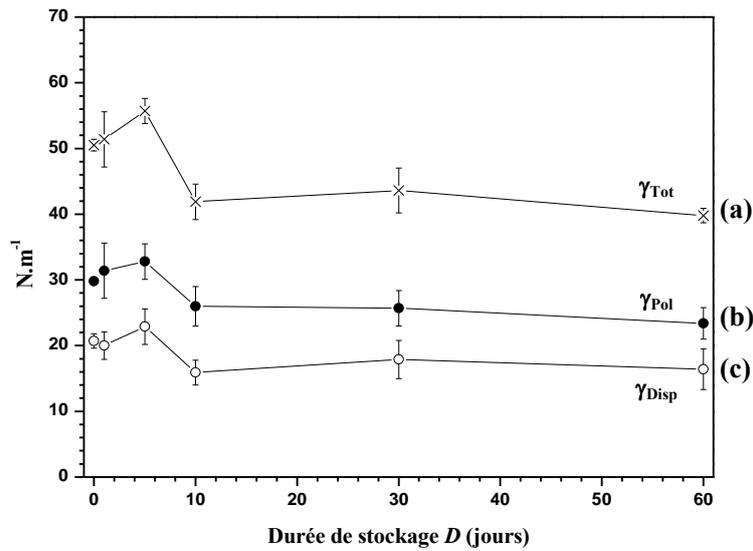


Figure 98. Evolution de l'énergie de surface totale (a), des composantes polaires (b) et dispersives (c) en fonction de la durée de stockage de l'échantillon P\_LDPE\_R traité pendant 60 sec en conditions réactives (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> : 85/15 %).

La Figure 99 reprend l'étude de la stabilité réalisée sur l'échantillon P\_LDPE\_CRR.

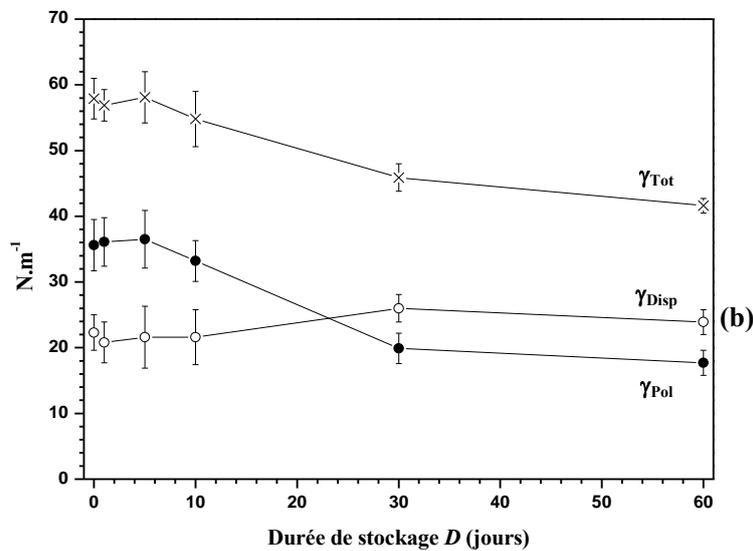


Figure 99. Evolution de l'énergie de surface totale (a), des composantes dispersives (b) et polaires (c) en fonction de la durée de stockage de l'échantillon P\_LDPE\_CRR traité par une combinaison de plasmas réactifs : N<sub>2</sub> (100 %)-N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (85/15 %).

L'énergie de surface de cet échantillon se révèle stable après plus de 10 jours de stockage indiquant que la combinaison a sensiblement amélioré la stabilité des propriétés d'imprimabilité. Par ailleurs, la baisse de l'énergie de surface reste faible et dépasse encore la valeur référence de 40 mN.m<sup>-1</sup> pour le polymère vierge.

### 3.5. Discussions autour des traitements plasma.

La stabilité des échantillons traités en conditions plasma a également pu être évaluée par spectroscopie RPE. Ces résultats ont permis de valider la présence de la signature caractéristique des radicaux peroxydes (**Figure 115**). Ils témoignent directement de la réactivité post traitements des échantillons traités. Néanmoins, même si certaines conditions ont permis d'atteindre une stabilité temporelle satisfaisante des propriétés d'imprimabilité, la durabilité des traitements plasma développée sur les échantillons LDPE restent donc à perfectionner. L'intensité de la signature des radicaux peroxydes mesurée sur les spectres RPE reste encore relativement élevée.

Comme pour les propriétés barrières, les mesures des coefficients de frottements enregistrées sur les échantillons traités en conditions plasma, etching et réactives, n'ont pas permis d'identifier une influence significative. La valeur du coefficient de frottement obtenue sur l'échantillon vierge ( $\sim 0,50$ ) n'a jamais pu être diminuée. En plus de ce résultat, la rupture du film reste quasi-instantanée dans les conditions de test appliquées (**Tableau 30**).

#### 4. Conclusion.

Les traitements plasmas optimisés ont démontré leur efficacité pour améliorer les propriétés d'imprimabilité visées. La formation des groupements polaires à la surface des échantillons explique l'augmentation du caractère polaire des surfaces traitées. Plusieurs sources peuvent expliquer la formation de ces groupements. En conditions etching, le retour à l'air de l'échantillon conditionne une importante réactivité post-traitement entre les radicaux (ruptures de chaînes) formés à la surface de l'échantillon et l'oxygène de l'air. En plus de cette réactivité post-traitement, les groupements oxygénés pourront également être générés au moment du procédé en appliquant des conditions réactives. Ces conditions génèrent la plus forte augmentation du caractère polaire des surfaces traitées. On peut ainsi corrélérer l'augmentation de ce caractère polaire avec la formation de liaisons oxygénées avec une covalence plus importante, caractérisée par une plus faible énergie de liaison (**Tableau 13**). Ainsi, la formation de liaisons type C=O vont largement favoriser et augmenter le caractère hydrophile des surfaces traitées.

Il faut également rappeler que les polymères vierges contiennent initialement une quantité non négligeable d'oxygène et de fragments organiques (**Tableau 20**), qui lors des traitements et du mécanisme d'érosion, pourront être activés dans le plasma et redéposés sur leur surface.

Au-delà de la polarité, nous avons pu mettre en évidence par l'enregistrement d'images MEB des modifications de morphologie au niveau des surfaces traitées. La diminution de l'échelle des rugosités peut aussi expliquer l'augmentation du caractère hydrophile. Les surfaces traitées en conditions réactives font ainsi apparaître des rugosités de tailles inférieures, caractérisées par des « stries » nanométriques. Ce résultat valide le caractère hydrophile plus marqué de ces surfaces par rapport à celles traitées en conditions etching. Ces deux aspects (polarité et rugosité) ont donc été identifiés comme les paramètres clés dans l'ajustement des propriétés d'imprimabilité des surfaces.

Concernant les autres propriétés ciblées dans le cadre de ce projet, barrières et machinabilité, les conditions de traitements appliquées n'ont pas permis de valider une efficacité notable. Les propriétés intrinsèques du matériau sont néanmoins maintenues. Pour envisager une amélioration significative, un ajustement des conditions réactives ou des combinaisons est donc envisageable.

Par ailleurs, en optimisant les conditions de traitements réactifs, nous avons pu établir une certaine stabilité des propriétés d'imprimabilité, notamment en validant une valeur d'énergie de surface supérieure à  $40 \text{ mN.m}^{-1}$  après un mois de stockage. Toutefois, cette notion reste fortement dépendante de la réactivité post-traitement identifiée et nécessite une amélioration pour atteindre un état durable qui ne serait pas dépendante de cette réactivité inhérente.

Pour se rapprocher de ces résultats, nous proposons une solution qui consiste à combiner les traitements plasmas, dont les conditions de traitements ont été optimisées, avec les procédés de fluoration directe précédemment décrits et ayant permis de valider une efficacité au niveau des propriétés barrières et de résistance des matériaux traités.

L'objectif de ces combinaisons est d'établir la stabilité post-traitement des surfaces traitées en « neutralisant » la réactivité induite à la surface des échantillons par l'atmosphère fluorée. Le dernier chapitre de ce manuscrit va alors reprendre les résultats développés sur l'échantillon polyéthylène basse densité (LDPE).

#### Références.

1. Park, C., *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics*. 1990: Wiley. 358.
2. Gilmore, F.R., *Potential energy curves for N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> and corresponding ions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1965. **5**(2): p. 369-392.
3. Guerra, V., P.A. Sá, and J. Loureiro, *Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges*. The European Physical Journal - Applied Physics, 2004. **28**(02): p. 125-152.
4. Tatarova, E., et al., *On the axial structure of a nitrogen surface wave sustained discharge: Theory and experiment*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(1): p. 49-62.
5. Pointu, A.M., et al., *Production of active species in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flowing post-discharges at atmospheric pressure for sterilization*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(12): p. 1905.
6. Black, G., R.L. Sharpless, and T.G. Slanger, *Collision-induced emission from O(<sup>1</sup>S) by He, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Kr, and Xe*. The Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(10): p. 4546-4550.
7. Pagnon, D., et al., *Radiative species in the afterglow of a N<sub>2</sub> flowing barrier discharge*. Le vide, 1997. **53**(284): p. 20-23.
8. Gherardi, N., et al., *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*. Plasma Sources Science and Technology, 2000. **9**(3): p. 340.
9. Boudam, M.K., et al., *Characterization of the flowing afterglows of an N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reduced-pressure discharge: setting the operating conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the NO<sub>β</sub> UV intensity variation with the N and O atom densities*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(6): p. 1694.
10. Gordiets, B., et al., *Surface kinetics of N and O atoms in N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996. **29**(4): p. 1021-1031.
11. Pintassilgo, C.D., K. Kutasi, and J. Loureiro, *Modelling of a low-pressure N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> discharge and post-discharge reactor for plasma sterilization*. Plasma Sources Science and Technology, 2007. **16**(1): p. S115-S122.
12. Krimm, S., C.Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra of High Polymers. II. Polyethylene*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(3): p. 549-562.

**Chapitre 4. La combinaison des traitements plasma  
avec les procédés de fluoration.**



**Sommaire**

<b>1. Introduction.....</b>	<b>199</b>
<b>2. Les traitements combinés.....</b>	<b>199</b>
2.1. 1 <sup>ère</sup> étape : les traitements plasmas.....	199
2.2. 2 <sup>ème</sup> étape : la fluoration directe.....	200
<b>3. Les combinaisons appliquées au polyéthylène basse densité (LDPE).....</b>	<b>201</b>
3.1. Introduction.....	201
3.2. Caractérisations des surfaces.....	202
3.2.1. Spectroscopie Infrarouge et composition chimique des surfaces traitées.....	202
3.2.2. Spectroscopie Infrarouge et cristallinité des surfaces traitées.....	205
3.2.3. Caractérisations des surfaces par spectroscopie XPS.....	206
3.2.4. Caractérisation des surfaces traitées par Microscopie.....	210
3.3. Caractérisations du volume des matériaux traités.....	213
3.4. Caractérisations des propriétés.....	215
3.4.1. Les propriétés d'imprimabilité.....	215
3.4.2. Les propriétés barrières.....	217
3.5. Etude de la stabilité des échantillons traités.....	219
3.6. Discussions autour des combinaisons.....	222
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>223</b>
<b>Références.....</b>	<b>224</b>

---



### 1. Introduction.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit reprend la dernière solution de traitements envisagée dans le cadre du projet « *Fluoplast* ». Elle consiste à combiner les traitements plasmas avec les procédés de fluoration directe. Les études préliminaires réalisées sur ces deux techniques de manière indépendante ont permis d'identifier les avantages et les inconvénients inhérents aux procédés nécessitant des optimisations.

En effet, les traitements plasma permettent de moduler la morphologie de surface à partir du précurseur gazeux neutre, l'Argon. En plus de la morphologie, la composition chimique de surface a pu être ajustée par des traitements utilisant des précurseurs gazeux réactifs. En fonction des conditions appliquées, il est possible de moduler ces deux paramètres indispensables dans l'amélioration des propriétés ciblées. Cependant, la réactivité post-traitement, mise en évidence à la surface des échantillons traités, sera à prendre en considération pour améliorer la stabilité dans le temps des propriétés visées. La fluoration directe a quant à elle été identifiée comme une méthode efficace permettant d'ajuster finement non seulement la morphologie mais aussi la composition chimique de surface. Ces ajustements sont directement fonction des conditions de fluoration appliquées. Comme pour les traitements plasma, l'évolution post-traitements des liaisons pendantes doit être optimisée.

Ainsi, la stabilisation des surfaces traitées sera l'enjeu principal des combinaisons développées afin de minimiser l'instabilité et d'augmenter la durabilité dans le temps des propriétés obtenues sur ces échantillons. En complément du contrôle de la morphologie et de la composition chimique de surface, la multifonctionnalité des surfaces sera visée afin d'apporter une plus-value pour les partenaires industriels.

Dans un premier temps, ce chapitre présentera le protocole des traitements combinés appliqués sur le polyéthylène basse densité (LDPE) puis les différentes combinaisons envisagées. Les modifications engendrées à la surface des matériaux seront ensuite caractérisées par les techniques spectroscopiques et microscopiques classiques. Celles-ci permettront également d'évaluer l'efficacité associée à chacune de ses combinaisons par comparaison avec les procédés individuels. Pour compléter ces premiers résultats, la RMN  $^{19}\text{F}$  sera ensuite développée afin d'établir les mécanismes de traitement en identifiant les groupements fluorés préférentiellement formés. Enfin, les propriétés d'imprimabilité et barrières ainsi que leur durabilité seront évaluées.

### 2. Les traitements combinés.

#### 2.1. 1<sup>ère</sup> étape : les traitements plasmas.

La première étape de ces combinaisons consiste à traiter la surface du matériau en conditions plasmas préalablement optimisées dans le chapitre 3. A une puissance appliquée dans le réacteur de 100 W, la durée totale de la décharge est portée à 240 secondes. La dimension des échantillons traités reste dépendante du support de traitement utilisé soit 5 x 5,5 cm (27,5 cm<sup>2</sup>) (**Figure 76**). La pression maintenue dans l'enceinte est de 10<sup>-2</sup> mbar.

Avant d'envisager la combinaison avec la fluoration directe, il est important de rappeler que les traitements plasma peuvent aussi être combinés indépendamment. Les combinaisons développées seront fonction des précurseurs gazeux choisis lors de l'étape d'optimisation préalable.

Le **Tableau 43** à double entrée décrit l'ensemble des combinaisons possibles. Comme pour le **Tableau 36**, la diagonale (■) identifie les traitements plasmas simples mis en places à partir d'un seul précurseur gazeux. A titre d'exemple, la combinaison **(A)**, faisant intervenir un précurseur gazeux indiqué dans la colonne **(P1)** peut être combinée avec un second précurseur désigné dans la ligne correspondante **(P2)** : le diazote ( $N_2$ ) est combiné avec un mélange  $Ar/O_2$ .

**Tableau 43. Combinaisons plasma développés.**

		<i>P1</i>				
	$N_2/O_2$	■	■	■	■	■
	$N_2$	■	<b>(A)</b>	■	■	■
	$Ar/O_2$	■	■	■	■	■
	$Ar$	■	■	■	■	■
<i>P2</i>	-	$Ar$	$Ar/O_2$	$N_2$	$N_2/O_2$	

**2.2. 2<sup>ème</sup> étape : la fluoration directe.**

Après le traitement plasma, l'échantillon est sorti de l'enceinte puis ajusté pour être placé dans la nacelle inerte spécifique à la fluoration. Avant de démarrer la fluoration, un balayage sous diazote est maintenu pendant une heure afin de s'affranchir des réactions parasites liées à l'eau adsorbée du procédé en « asséchant » le dispositif. Après ce délai, le mélange réactionnel gazeux est ajusté : le fluor moléculaire est dilué avec le diazote dans les proportions volumiques ( $F_2/N_2$ ) 0,5/0,5. La durée de fluoration est optimisée à 300 secondes pour favoriser l'homogénéité du traitement.

**3. Les combinaisons appliquées au polyéthylène basse densité (LDPE).**

**3.1. Introduction.**

La suite de ce chapitre va reprendre l'étude des traitements combinés réalisés sur le polyéthylène basse densité (LDPE). Le **Tableau 44** répertorie les différents échantillons traités via la combinaison des traitements préalablement étudiés dans ce projet. On rappelle que la notation des échantillons fait intervenir trois parties :

- le **préfixe**. Il définit le traitement de surface développé :
  - 'F\_...' pour la fluoration,
  - 'P\_...' pour les traitements plasmas,
  - 'C\_...' pour la combinaison de ces deux procédés.
- le **suffixe**. Il fait référence aux conditions appliquées pour chacun des traitements :
  - '...\_FD' pour la fluoration en mode dynamique,
  - '...\_E' pour un plasma etching d'Argon,
  - '...\_R' pour les plasmas développés en conditions réactives.
- le **centre** de la notation. Il rappelle la référence de l'échantillon ; '...\_LDPE\_...'

**Tableau 44. Les échantillons LDPE synthétisés par les combinaisons traitements plasma-fluoration directe.**

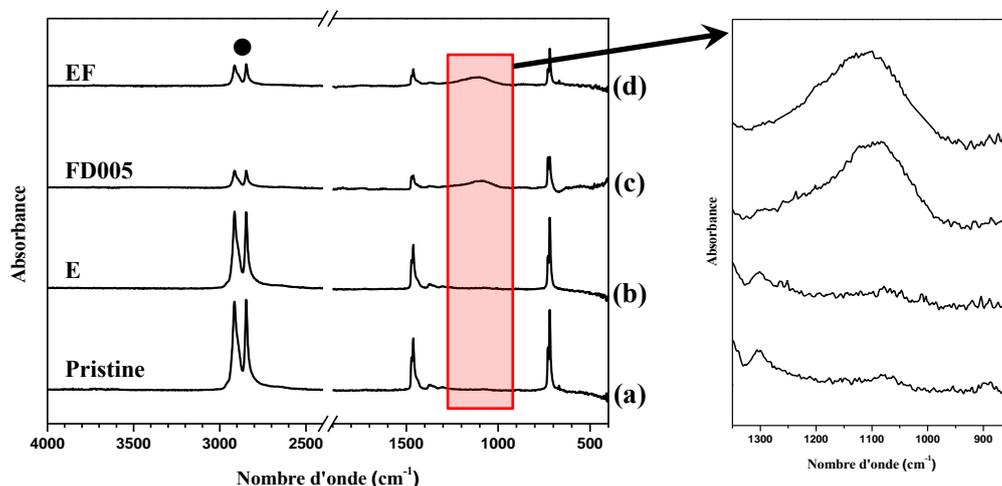
Référence des échantillons	Procédé de traitement appliqué	Durée du traitement	Remarques	F/C (%)
LDPE_Pristine	-	-		-
F_LDPE_FD005	Fluoration en mode dynamique	05 min	Mélange F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (50/50 %)	<b>0,08</b> (± 0,02)
P_LDPE_E	Traitement plasma ( <b>etching</b> )	04 min	Ar (100 %)	-
P_LDPE_R	Traitement plasma ( <b>réactif</b> )	04 min	Mélange N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (85/15 %)	-
<b><u>Combinaisons :</u></b>				
C_LDPE_EF	Plasma etching	04 min	Ar (100 %)	<b>0,24</b> (± 0,02)
	Fluoration directe ( <i>mode dynamique</i> )	05 min	Mélange F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (50/50 %)	
<b><u>Combinaisons :</u></b>				
C_LDPE_RF	Plasma réactif	04 min	Mélange N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (85/15 %)	<b>0,37</b> (± 0,02)
	Fluoration directe ( <i>mode dynamique</i> )	05 min	Mélange F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (50/50 %)	
<b><u>Combinaisons :</u></b>				
C_LDPE_RRF	Plasma réactif/réactif	02/02 min	Mélange N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (100-85/15 %)	<b>0,41</b> (± 0,02)
	Fluoration directe ( <i>mode dynamique</i> )	05 min	Mélange F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (50/50 %)	

Le **Tableau 44** reprend aussi le calcul du taux de fluoration (F/C) après traitements faisant intervenir l'équation (42). A durée de fluoration égale, ces résultats révèlent une valeur F/C plus importante après combinaisons ( $\sim 0,4$ ) par rapport aux procédés classiques de fluoration directe (0,08). La réactivité des traitements semble donc être favorisée, activée par la combinaison des traitements.

### 3.2. Caractérisations des surfaces.

#### 3.2.1. Spectroscopie Infrarouge et composition chimique des surfaces traitées.

Les résultats présentés dans la **Figure 100** reprennent les spectres enregistrés sur l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) **(a)**, les échantillons traités en conditions etching (P\_LDPE\_E) **(b)**, par fluoration directe (F\_LDPE\_FD005) **(c)** et par la combinaison plasma etching-fluoruration directe (C\_LDPE\_EF) **(d)**. Ces spectres ne seront pas normalisés pour apprécier l'avancement de la réaction au niveau de l'épaisseur analysée par cette technique. Une large bande apparaît dans la région entre 850 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du caractère covalent de la liaison C-F pour les spectres **(c)** et **(d)** [1-3]. Cette bande de vibration est centrée vers 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Comme énoncé dans le chapitre 2, il est possible d'identifier si la réactivité favorise la formation de groupements fluorés de nature plus ou moins covalente en fonction de la position centrale de cette fréquence de vibration. Les groupements de nature  $\text{CF}_x$  sont identifiés à des fréquences de vibration ( $\nu$ ) plus importantes que pour des groupements type CHF. Concernant le traitement etching **(b)**, il ne fait apparaître aucune nouvelle vibration par rapport au spectre enregistré pour l'échantillon vierge **(a)**.



**Figure 100.** Spectres IR (mode ATR) de l'échantillon LDPE vierge **(a)**, traité par plasma en conditions etching (P\_LDPE\_E) **(b)**, fluoration directe (F\_LDPE\_FD005) **(c)** et par la combinaison etching-fluoruration directe (C\_LDPE\_EF) **(d)**.

La **Figure 101** présente ensuite les résultats obtenus sur la deuxième combinaison. Elle décrit les spectres enregistrés sur l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) **(a)**, sur les échantillons traités en conditions réactives (P\_LDPE\_R) **(b)**, par fluoration directe (F\_LDPE\_FD005) **(c)**, et par la combinaison du

traitement plasma réactif avec la fluoration directe (C\_LDPE\_RF) (d). La large bande centrée vers 1110  $\text{cm}^{-1}$  se retrouve sur les spectres (c) et (d). On remarque également pour ces deux combinaisons la forte atténuation des bandes de vibrations de déformation d'élongations asymétriques (2925) et symétriques (2845) des groupements ( $\text{CH}_2$ ) (●) caractéristiques de la surface de l'échantillon polyéthylène. Ces résultats valident le phénomène de traitement de l'extrême surface du matériau par la substitution des liaisons C-H initiales du polymère par des groupements fluorés types  $\text{CF}_x$  après combinaisons.

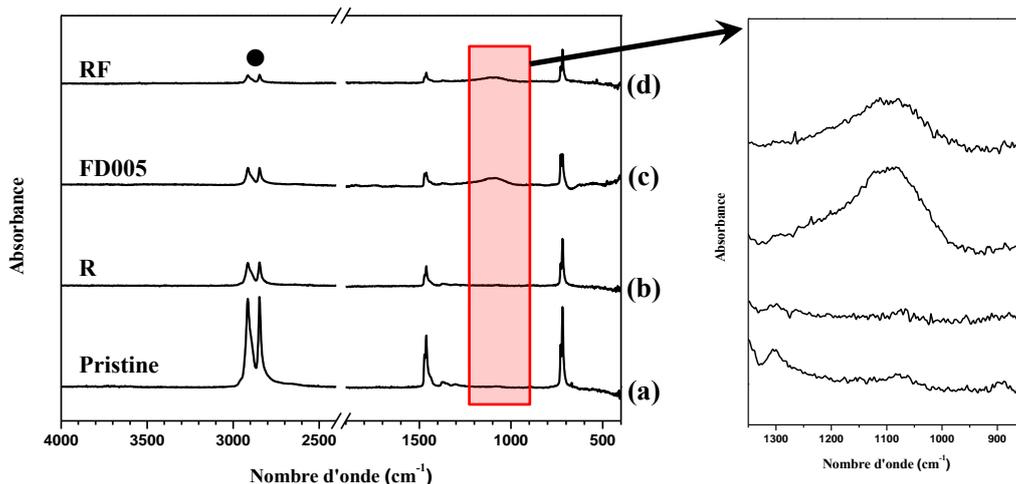


Figure 101. Spectres IR (mode ATR) de l'échantillon LDPE vierge (a), traité via plasma en conditions réactives ( $\text{N}_2/\text{O}_2$  : 85/15%) (P\_LDPE\_R) (b), par fluoration directe (F\_LDPE\_FD005) (c), et par la combinaison plasma réactif ( $\text{N}_2/\text{O}_2$  : 85/15)-fluoration directe (C\_LDPE\_RF) (d).

Des différences de réactivités peuvent néanmoins être mises en évidence sur ces combinaisons. En effet, si l'on se focalise sur la zone de vibration caractéristique des groupements  $\text{CF}_x$ , on remarque un léger écart entre la position centrale de cette bande de vibration (Figure 102). Elle se décale de 1130  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon traité par fluoration directe (F\_LDPE\_FD005) (a), vers 1095  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon traité par la combinaison plasma réactif-fluoration directe (C\_LDPE\_RF) (b), jusqu'à 1080  $\text{cm}^{-1}$  après la combinaison etching-fluoration directe (c). La combinaison etching-fluoration directe favorise la formation de groupements de nature CHF, au contraire de la combinaison plasma réactif-fluoration directe, où des groupements de plus fortes covalences sont mis en évidence ( $\text{CF}_2$ ) se rapprochant des résultats obtenus pour l'échantillon F\_LDPE\_FD005.

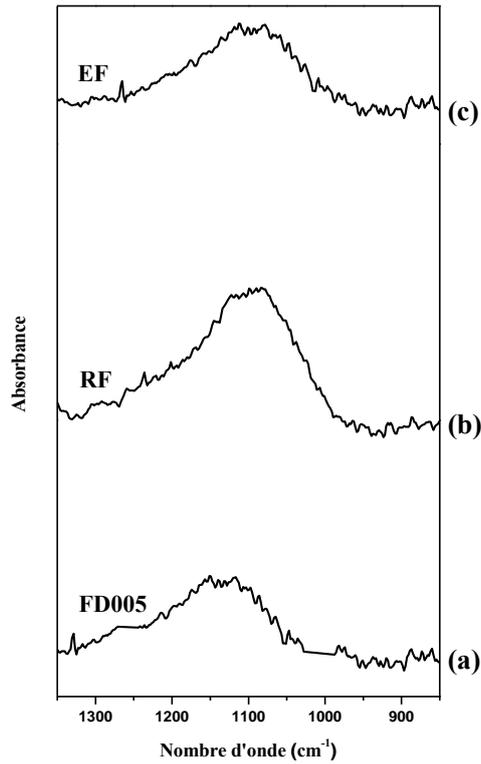


Figure 102. Spectres Infrarouges (ATR) enregistrés entre 850 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons traités par fluoration directe (a), par la combinaison plasma réactif-fluoration directe (P\_LDPE\_RF) (b), et plasma etching-fluoration directe (P\_LDPE\_EF) (c).

La Figure 103 reprend les résultats obtenus après la quantification de la réactivité associée à ces échantillons au niveau de l'épaisseur analysée par cette technique.

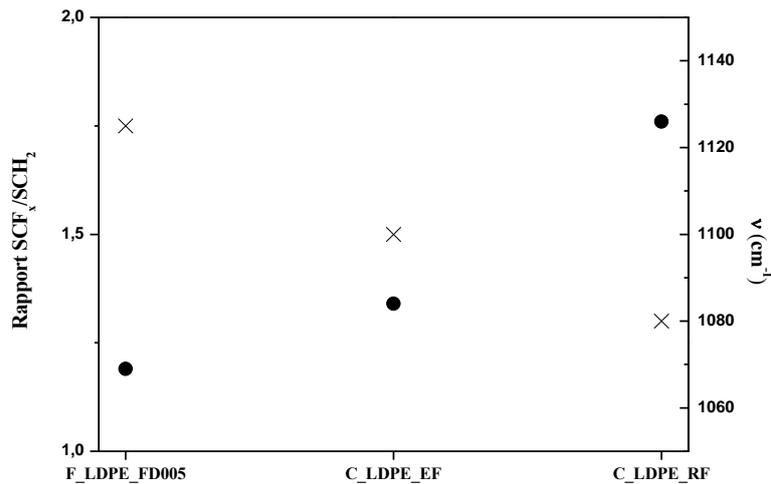


Figure 103. Quantification de la réactivité par la simulation du rapport des surfaces caractéristiques des groupements  $\text{CF}_x$  et  $\text{CH}_2$  (●) et de la position centrale de la fréquence de vibration ( $\nu$ ) caractéristique des groupements  $\text{CF}_x$  (×) en fonction des échantillons traités.

Cette réactivité est évaluée par le rapport entre les surfaces intégrées des vibrations des liaisons CF<sub>x</sub> (SCF<sub>x</sub>), entre 850 et 1350 cm<sup>-1</sup>, et celles des vibrations des liaisons CH<sub>2</sub> (SCH<sub>2</sub>), entre 2700 et 3000 cm<sup>-1</sup>, caractérisant la surface de l'échantillon. Pour l'échantillon F\_LDPE\_FD005, la valeur obtenue est de 1,19 contre 1,34 et 1,76 respectivement pour les échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF. Cette figure permet également de reprendre la position centrale des fréquences ( $\nu$ ) des vibrations des groupements CF<sub>x</sub> en fonction du traitement appliqué. La position vers les plus grands nombres d'onde est obtenue pour les échantillons F\_LDPE\_FD005 (1130 cm<sup>-1</sup>) et C\_LDPE\_RF (1095 cm<sup>-1</sup>).

Un rapport SCF<sub>x</sub>/SCH<sub>2</sub> traduit un avancement de réaction supérieur. Lorsqu'un plasma réactif est appliqué avant la fluoration, l'activation de la fluoration est plus avancée qu'un traitement etching, le taux de fluoration finale est supérieur. Cette activation se traduit indirectement par la formation de « sites » réactifs préférentiels à la surface de l'échantillon. Le taux de fluoration plus important pour les combinaisons ne se réalise pas avec une augmentation de la covalence et les groupements CHF sont privilégiés.

### 3.2.2. Spectroscopie Infrarouge et cristallinité des surfaces traitées.

Comme après fluoration et traitements plasmas, la spectroscopie Infrarouge a été utilisée pour estimer le pourcentage de cristallinité des échantillons LDPE au niveau de l'épaisseur sondée par cette technique [4]. Ces résultats sont repris dans le **Tableau 45**.

**Tableau 45. Pourcentages de cristallinité simulés sur les échantillons traités par les différentes combinaisons.**

Echantillons	Pourcentage de cristallinité estimé (%)
LDPE vierge	51,0 (± 1,2)
F_LDPE_FD005	58,4 (± 4,6)
C_LDPE_E	33,7 (± 1,0)
C_LDPE_EF	33,4 (± 1,3)
C_LDPE_R	33,6 (± 1,1)
C_LDPE_RF	31,3 (± 1,0)

La baisse la plus importante de ce pourcentage est remarquée pour la combinaison plasma réactif-fluoration directe soit 31,3 (± 1,0) %. Ceci corréle notre hypothèse d'une réactivité plus avancée au niveau des zones cristallines à la surface de l'échantillon favorisant le mécanisme d'érosion.

Au contraire, l'augmentation de la cristallinité est constatée pour l'échantillon traité par fluoration directe. Cette grandeur passe de 51,0 (± 1,2) % pour l'échantillon vierge à 58,4 (± 4,6) % après traitements. La réactivité de fluor moléculaire peut expliquer la consommation supérieure des zones amorphes et la

focalisation de la réaction sur les parties moins cristallisées de la surface. Les zones cristallisées sont alors « préservées ».

### 3.2.3. Caractérisations des surfaces par spectroscopie XPS.

La spectroscopie XPS complète les résultats obtenus par spectroscopie IRTF en se focalisant sur l'analyse de l'extrême surface des matériaux. La quantification des éléments chimiques présents sur les surfaces traitées est tout d'abord indexée dans le **Tableau 46**. La plus grande quantité de fluor est obtenue pour l'échantillon C\_LDPE\_RF (24,8 %). L'azote, de nature organique (N-H, N-O ou N-F), est présent à la surface de cet échantillon à une teneur faible (2,4 %), l'oxygène à un taux avoisinant 15 %. Pour l'échantillon C\_LDPE\_EF, les teneurs en azote, fluor et oxygène sont respectivement égales à 1,1, 22,8 et 15,9 %. Les quantifications décrites pour ces deux échantillons ne permettent pas de déterminer des différences notables. En effet, malgré l'application des conditions réactives N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dans le traitement combiné développé sur l'échantillon C\_LDPE\_RF, le pourcentage d'azote estimé ne varie pas significativement. Les fonctions formées au moment du traitement plasma sont donc préférentiellement ciblées par l'atmosphère fluorée dans les procédés combinés.

D'autre part, le calcul du rapport (F/C) des quantités obtenues de fluor et carbone est aussi repris dans ce tableau. Au niveau de la surface analysée, ces résultats corroborent avec les valeurs calculées des taux de fluoration globaux (**Tableau 44**). L'échantillon F\_LDPE\_DF005 est confirmé comme le moins réactif, F/C=0,31. La tendance de réactivité, également estimée par le calcul du rapport SCF<sub>x</sub>/SCF<sub>2</sub> via spectroscopie IRTF (**Figure 103**), est bien vérifiée.

**Tableau 46. Quantification par spectroscopie XPS des éléments présents à la surface des échantillons traités par combinaisons.**

<b>Echantillons</b>	<b>%C</b>	<b>%N</b>	<b>%O</b>	<b>%F</b>	<b>F/C</b>	<b>CF<sub>2</sub>/CHF</b>
LDPE_Pristine	98,7		1,3	-	-	-
F_LDPE_FD005	64,3	0,8	14,4	<b>20,4</b>	<b>0,31</b>	<b>0,37</b>
C_LDPE_EF	59,7	1,1	15,9	<b>22,8</b>	<b>0,38</b>	<b>0,29</b>
C_LDPE_RF	58,3	2,4	15,0	<b>24,8</b>	<b>0,42</b>	<b>0,30</b>

Par ailleurs, les spectres de la composante C1s (**Figure 104**) enregistrés sur les échantillons F\_LDPE\_FD005, C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF ont permis de caractériser cinq contributions dans un environnement fluoré : CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> (286,5 eV), CHF-CH<sub>2</sub> (288 eV), CHF-CF<sub>2</sub> (289,6 eV), CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (290,9 eV) et CF<sub>2</sub>-CHF (291,5 eV).

Le rapport (CF<sub>2</sub>/CHF) des contributions des groupements de nature CF<sub>2</sub> et CHF est alors estimé par leur quantification après déconvolutions. Les valeurs obtenues sont décrites dans le **Tableau 46** et confirment la formation des groupements de nature CHF en plus grande quantité pour les échantillons

C\_LDPE\_EF (0,29) et C\_LDPE\_RF (0,30) par rapport à l'échantillon F\_LDPE\_FD005 (0,37) qui présente la plus importante quantité de groupements  $\text{CF}_2$ . Le fluor est donc présent sur ces trois échantillons dans des environnements de type CHF et  $\text{CF}_2$ . Ces résultats valident les positions centrales des bandes de vibration caractéristiques de la liaison CF mesurées par spectroscopie IRTF reprises dans la **Figure 103**.

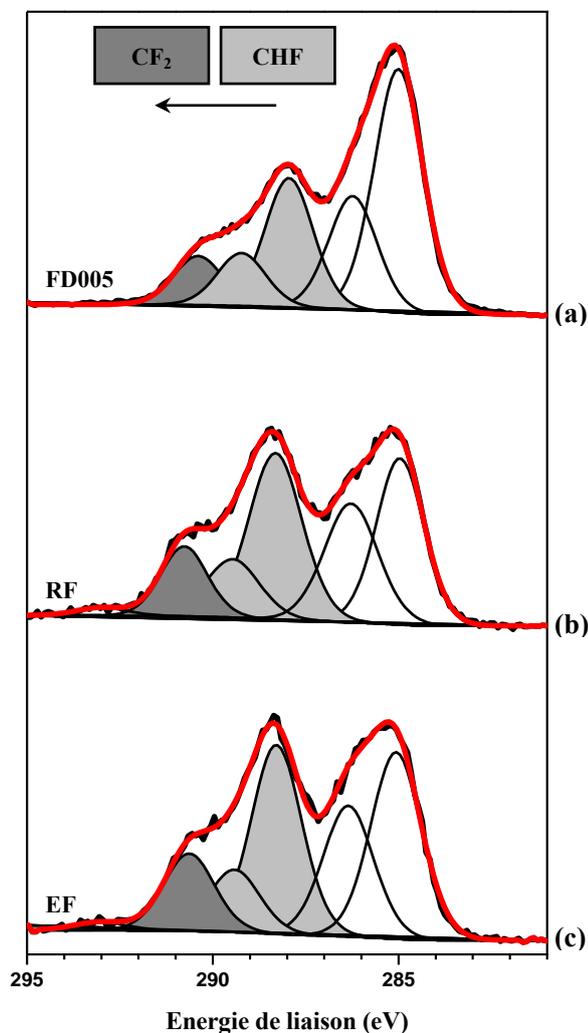


Figure 104. Spectres C1s de l'échantillon F\_LDPE\_FD005 traité par fluoration directe en conditions dynamiques (a) et des échantillons C\_LDPE\_RF (b) et C\_LDPE\_EF (c) traités par combinaisons plasma-fluoration directe.

Le décalage du pic de cœur F1s (**Figure 105**) confirme la formation d'un environnement fluoré de nature covalente différente pour l'échantillon F\_LDPE\_FD005 par rapport aux échantillons traités par combinaisons.

L'étude des pics de cœur O1s (**Figure 106**) des échantillons traités démontrent ensuite deux environnements attribués aux groupements C-O et C=O dans un environnement fluoré. Ce résultat est validé par le décalage vers des plus grandes énergies de liaisons des pics initiaux mis en évidence pour les échantillons traités uniquement en conditions plasma (**Figure 88**). Ces groupements oxygénés définissent de nouvelles cibles d'attaque de l'atmosphère fluorée dans le procédé de traitements par combinaisons des échantillons LDPE.

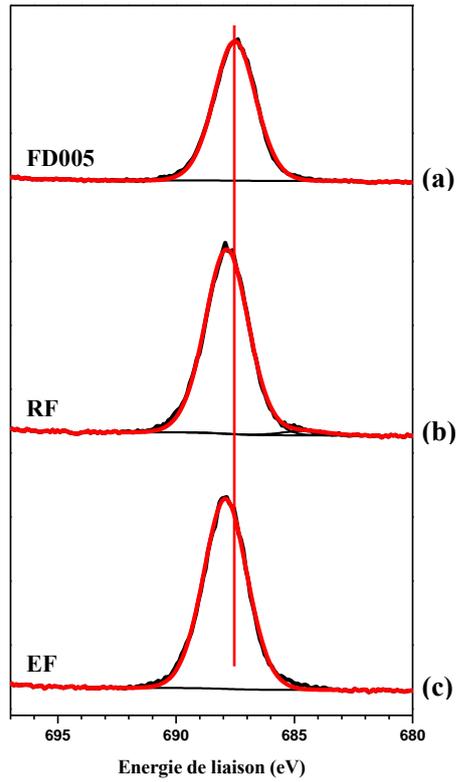


Figure 105. Spectres F1s des échantillons F\_LDPE\_FD005 (a), C\_LDPE\_RF (b) et C\_LDPE\_EF (c).

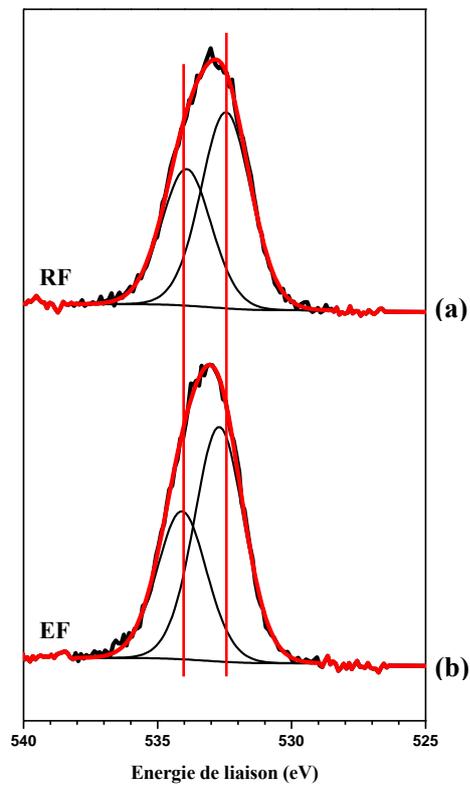
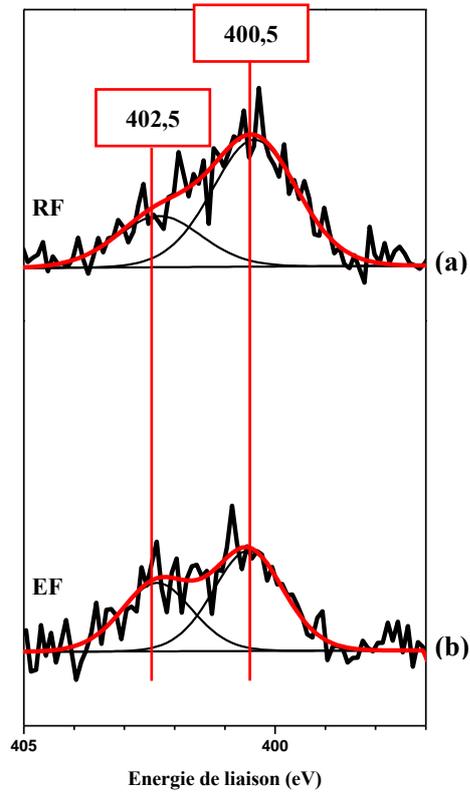


Figure 106. Spectres O1s des échantillons C\_LDPE\_RF (a) et C\_LDPE\_EF (b).

Le pic de cœur de l'azote N1s (**Figure 107**) fait quant à lui état de deux composantes identifiées à 400,5 et 402,5 eV caractéristiques d'azote de nature organique (N-H, N-O ou N-F).



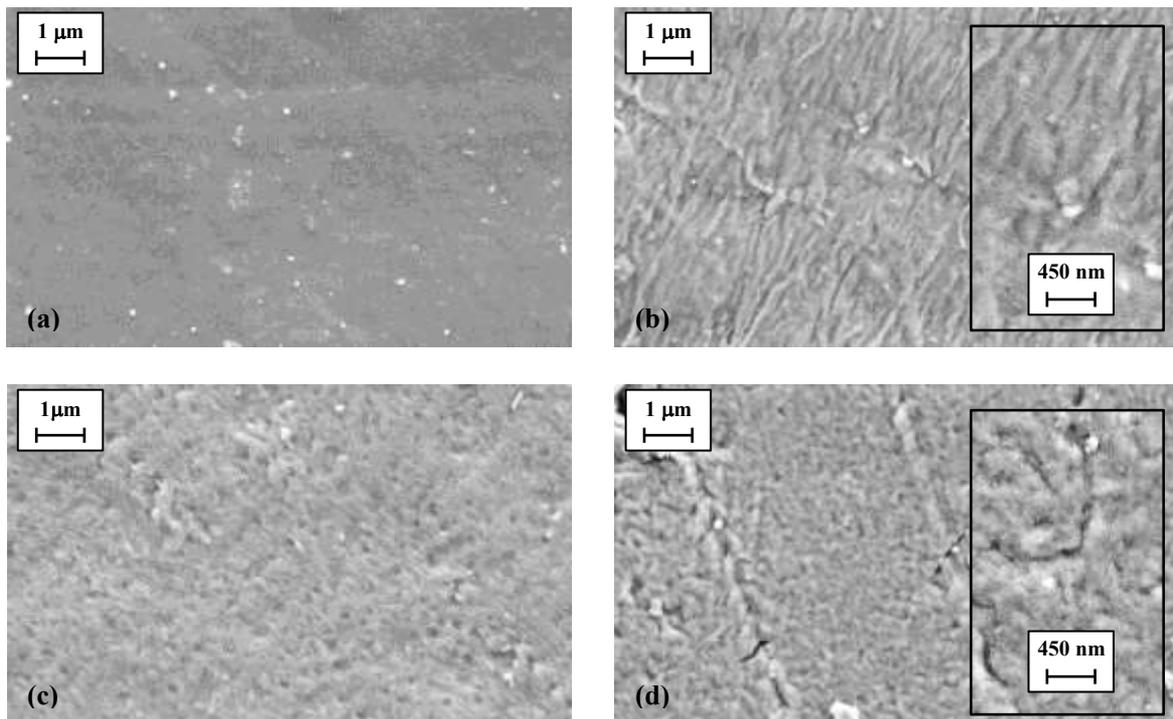
**Figure 107. Spectres N1s des échantillons C\_LDPE\_RF (a) et C\_LDPE\_EF (b).**

Ces premiers résultats et hypothèses émises au niveau des surfaces traitées seront ensuite complétés par des analyses spécifiques au volume des matériaux par des analyses RMN  $^{19}\text{F}$ .

### 3.2.4. Caractérisation des surfaces traitées par Microscopie.

Le MEB a ensuite été utilisé pour caractériser la morphologie des surfaces traitées par ces combinaisons. Les clichés enregistrés vont également permettre d'identifier les zones de réactivité préférentielle lors de l'étape de fluoration.

Le film issu de la combinaison etching-fluoration directe est tout d'abord caractérisé sur la **Figure 108**. Les images de l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) **(a)**, des échantillons traités dans les conditions etching (P\_LDPE\_E) **(b)**, par fluoration directe (F\_LDPE\_FD) **(c)** et après combinaison (C\_LDPE\_EF) **(d)** sont reprises au grossissement  $\times 10\,000$ . Les images **(b)** et **(d)** sont aussi focalisées au grossissement  $\times 20\,000$ .



**Figure 108.** Images MEB de l'échantillon LDPE vierge **(a)**, des échantillons traités par un traitement plasma etching (P\_LDPE\_E) **(b)**, fluoration directe **(c)** et par la combinaison d'un plasma etching avec la fluoration directe (C\_LDPE\_EF) **(d)** enregistrées au grossissement  $\times 10\,000$  et leurs focus à  $\times 20\,000$ .

La morphologie de la surface après traitement etching est largement modifiée avec création de rugosités spécifiques **(b)**, identifiées comme des zones privilégiées d'action de l'atmosphère fluorée dans le procédé de combinaison. Les défauts intrinsèques liés aux procédés de fabrication du matériau (fissures, rayures, craquelures,...) vont également constituer des zones préférentielles d'action du fluor moléculaire. L'image **(d)** met par exemple en évidence l'accentuation des « rayures » de surface identifiées sur l'échantillon vierge **(a)**.

Dans un second temps, la **Figure 109** reprend les images enregistrées sur l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) **(a)**, les échantillons traités par un plasma réactif (P\_LDPE\_R) **(b)**, par fluoration directe **(c)** et sur le film issu de la combinaison plasma réactif-fluoration directe (C\_LDPE\_EF) **(d)**.

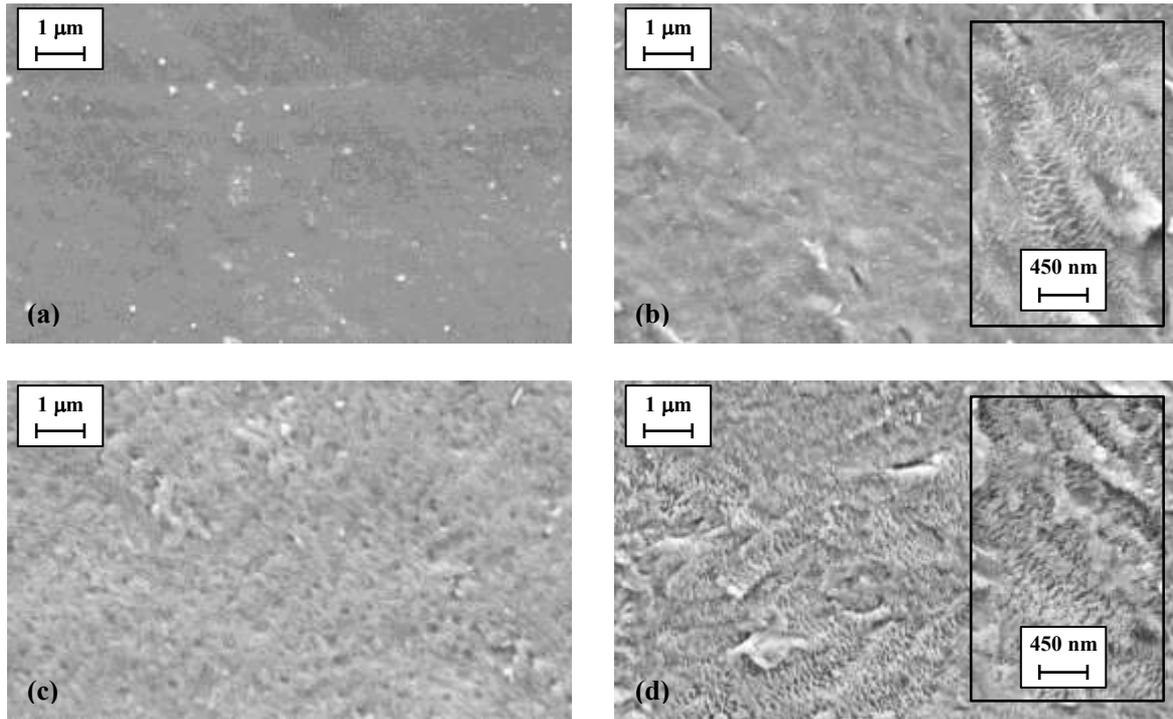


Figure 109. Images MEB de l'échantillon LDPE vierge (a), des échantillons traités par un plasma réactif ( $N_2/O_2$  : 85/15 %) (P\_LDPE\_R) (b), fluoration directe (c) et par la combinaison d'un plasma réactif avec la fluoration directe (d) (C\_LDPE\_RF) au grossissement x 10 000 et leurs focus à x 20 000.

En plus de la modification de la morphologie initiale du film, des « stries » sont caractérisées sur l'échantillon traité en conditions réactives (b). Elles seront clairement accentuées après le procédé de fluoration directe (d). Des images ont aussi été enregistrées au grossissement x 20 000 pour se focaliser sur ces zones. Ces stries permettent de valider le phénomène d'amplification de ces zones par la fluoration. Elles peuvent résulter d'une réactivité sélective sur des zones moins organisées. Les parties les plus réactives sont éliminées, creusant la surface.

Une représentation schématique des mécanismes identifiés à la surface des échantillons traités est reprise dans la Figure 110. Le schéma (a) décrit la morphologie caractérisée à la surface de l'échantillon vierge. Elle fait apparaître des zones de contraintes, rayures, amas de matières. Lorsque la combinaison etching-fluoration directe est appliquée (b), ces contraintes sont accentuées chronologiquement par le mécanisme d'érosion lié au traitement plasma puis par fluoration directe tout comme la rugosité induite. Par ailleurs, les amas de surface définissent également des zones préférentielles d'attaques de l'atmosphère fluorée. Le mécanisme après la combinaison traitement plasma réactif-fluoration directe est représenté sur le schéma (c). La modification de la rugosité est complétée par l'apparition de stries à une échelle inférieure de celle caractérisée pour la première combinaison. Les zones cristallines atteintes par ce traitement se révèlent donc différentes. Leur modification intervient dans une seconde étape, lorsque les zones amorphes sont consommées. Les rugosités induites par le traitement plasma seront aussi accentuées par le procédé de fluoration directe. Ainsi, la forte réactivité associée à cette combinaison valide la consommation plus rapide des zones amorphes avant de modifier les zones cristallines du matériau.

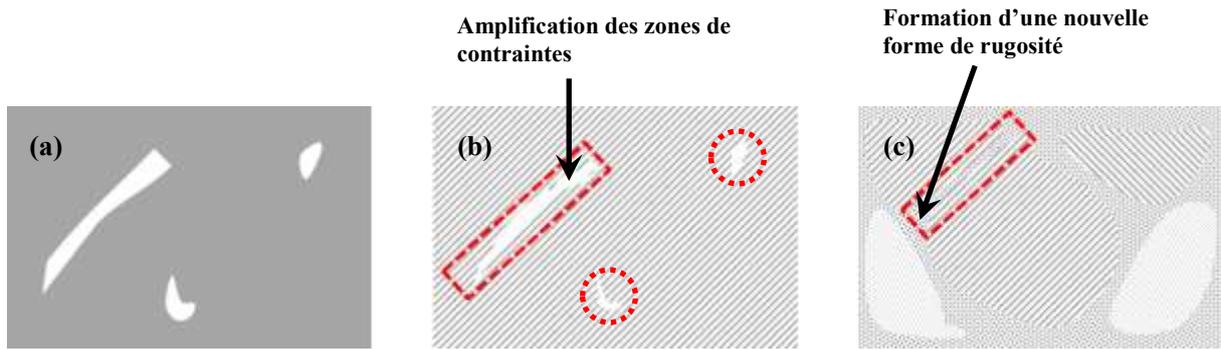


Figure 110. Représentation schématique de la surface de l'échantillon avant traitement (a), après la combinaison etching-fluoruration directe (b) et traitement plasma réactif-fluoruration directe (c).

**3.3. Caractérisations du volume des matériaux traités.**

Le volume des matériaux traités a été caractérisé par l'enregistrement de spectres MAS RMN <sup>19</sup>F afin de déterminer la nature des fonctions fluorées créées. En fonction du précurseur gazeux utilisé pour les traitements plasma, il sera possible d'identifier la sélectivité par rapport à l'atmosphère fluorée utilisée et de conforter les hypothèses émises après l'enregistrement des spectres infrarouges.

La **Figure 111** reprend les différents spectres enregistrés et leurs simulations respectivement pour les échantillons C\_LDPE\_EF **(a), (b)**, C\_LDPE\_RF **(c), (d)** et F\_LDPE\_FD005 **(e), (f)**. Les simulations ont été développées par des contributions lorentziennes. Elles permettent de quantifier les différents groupements fluorés formés. Le **Tableau 47** résume l'ensemble des résultats obtenus.

**Tableau 47. Nature des groupements fluorés formés pour les échantillons C\_LDPE\_EF, C\_LDPE\_RF et C\_LDPE\_FD005.**

<b>Groupements fluorés détectés</b>	<b>Déplacement chimique <math>\delta^{19}\text{F}/\text{CFCl}_3</math> (ppm)</b>	<b>%</b>
<b>C_LDPE_EF</b>		
CF <sub>2</sub>	-113,5	24,5
CHF	-187,9	38,0
	-208,1	37,5
<b>C_LDPE_RF</b>		
CF <sub>2</sub>	-117,1	58,0
CHF	-214,6	42,0
<b>F_LDPE_FD005</b>		
CF <sub>2</sub>	-108,2	68,9
CHF	-193,0	31,1

En plus de la détection des groupements fluorés type CF<sub>2</sub> (à -113 ppm), deux contributions pour les groupements CHF sont identifiées aux déplacements chimiques -188 et -210 ppm. Les groupements de type CHF sont majoritaires (75,5 %) contre 24,5 % de CF<sub>2</sub> pour l'échantillon C\_LDPE\_EF **(a)**. Pour l'échantillon C\_LDPE\_RF **(c)**, en plus des groupements CF<sub>2</sub> (58,0 %), les groupements CHF (-215 ppm) ont été détectés à 42,0 %. Pour l'échantillon C\_LDPE\_EF **(a)**, la contribution majoritaire des groupements CHF est commune à l'échantillon F\_LDPE\_FD005 **(e)** ; elle est positionnée vers -190 ppm. La contribution vers -215 ppm, observée aussi pour C\_LDPE\_RF, peut être liée à la présence d'oxygène dans l'environnement des liaisons CF des groupements CHF. Le plasma réactif génère ce type d'environnement en quantité plus importante qu'après des conditions etching.

Par conséquent, un prétraitement plasma etching ou réactif active la surface de l'échantillon polyéthylène et oriente le mécanisme vers la formation de groupements type CHF en environnements

oxygénés ou non. La combinaison etching-fluoration directe va donc favoriser la formation de groupements de nature CHF au détriment des groupements  $CF_2$ . Le rapport  $CF_2/CHF$  obtenu pour cet échantillon est de 0,32 contre 1,38 pour l'échantillon C\_LDPE\_RF et 2,2 pour F\_LDPE\_FD005 qui forme principalement des groupements de nature  $CF_2$ . Le mécanisme d'érosion induit par le traitement etching va être amplifié par le procédé de fluoration directe pour atteindre des groupements caractéristiques de la profondeur de l'échantillon. Au contraire, le rapport obtenu pour l'échantillon C\_LDPE\_RF révèle la formation légèrement majoritaire de groupements  $CF_2$  après l'étape de fluoration.

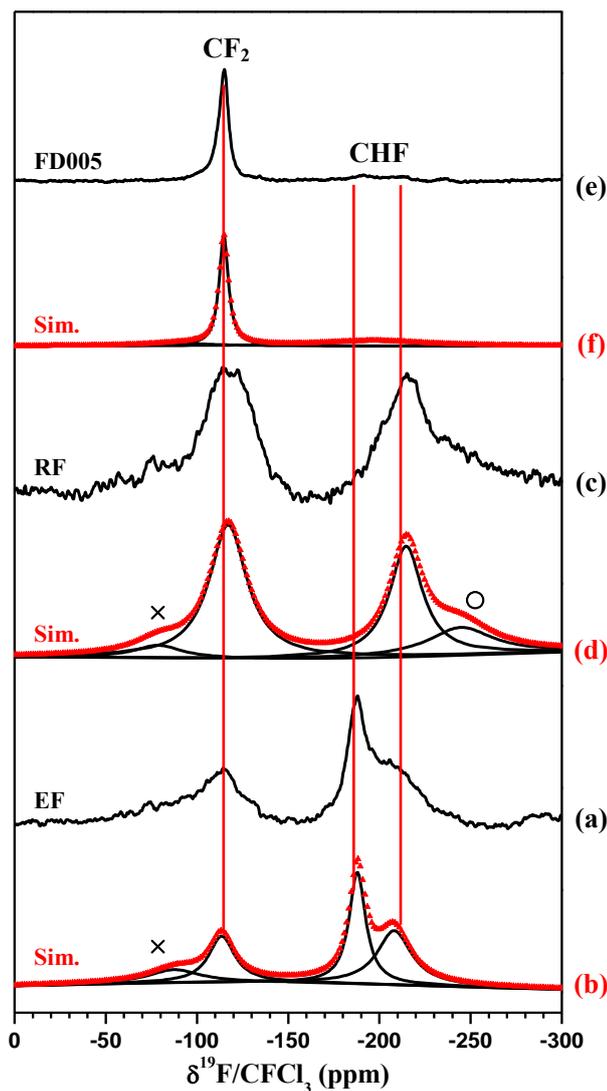


Figure 111. Spectres MAS RMN  $^{19}F$  expérimentaux (a), (c), (e) et simulés (b), (d) et (f) des échantillons C\_LDPE\_EF, C\_LDPE\_RF et F\_LDPE\_FD005.  $\times$  et  $\circ$  représentent respectivement les bandes de rotation (à  $\sim 120$  ppm) des groupements CHF et  $CF_2$ .

La **Figure 111** démontre également l'absence de groupements  $CF_3$  qui témoigne de la non rupture de chaînes lors des combinaisons. En outre, les rapports  $SCF_x/SCH_2$  extraits des données IR-TF montraient déjà une efficacité supérieure de la fluoration si elle est étaiée précédée par un traitement plasma. Ces

spécificités vont se traduire directement sur les propriétés d'imprimabilité et refléter un premier intérêt majeur de ces combinaisons.

### **3.4. Caractérisations des propriétés.**

#### **3.4.1. Les propriétés d'imprimabilité.**

Pour valider l'efficacité des traitements combinés, les mesures d'énergie de surface ont été mises en œuvre par la technique classique de mesure d'Owens-Wendt. Le **Tableau 48** résume les résultats obtenus.

**Tableau 48. Détermination par la méthode d'Owens-Wendt de l'énergie de surface totale de l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) et des échantillons traités.**

<b>Echantillons</b>	<b>Composante polaire (mN.m-1)</b>	<b>Composante dispersive (mN.m-1)</b>	<b>Energie de surface totale (mN.m-1)</b>
LDPE_Pristine	2,7 ( $\pm$ 0,7)	22,9 ( $\pm$ 0,5)	25,6 ( $\pm$ 0,8)
F_LDPE_FD005	30,8 ( $\pm$ 0,7)	21,6 ( $\pm$ 1,0)	52,4 ( $\pm$ 0,3)
P_LDPE_E	9,0 ( $\pm$ 1,7)	23,8 ( $\pm$ 0,8)	32,8 ( $\pm$ 0,9)
P_LDPE_R	29,8 ( $\pm$ 0,3)	20,7 ( $\pm$ 1,1)	50,5 ( $\pm$ 0,9)
C_LDPE_EF	11,0 ( $\pm$ 0,7)	23,7 ( $\pm$ 0,4)	34,7 ( $\pm$ 0,3)
C_LDPE_RF	11,5 ( $\pm$ 0,7)	23,0 ( $\pm$ 0,4)	34,5 ( $\pm$ 0,3)
C_LDPE_RRF	11,3 ( $\pm$ 0,4)	21,4 ( $\pm$ 0,9)	32,7 ( $\pm$ 0,7)

Pour la combinaison plasma etching-fluoration directe, l'énergie de surface de l'échantillon C\_LDPE\_EF est mesurée à 34,7 contre 25,6 mN.m<sup>-1</sup> pour l'échantillon vierge. Cette augmentation reste beaucoup moins conséquente qu'après fluoration directe en conditions dynamiques (52,4 mN.m<sup>-1</sup>). La composante polaire est majoritairement modifiée. Elle passe de 2,7 pour l'échantillon vierge à 11,0 mN.m<sup>-1</sup> après combinaison. Les grandeurs mesurées pour cet échantillon sont comparables à celles induites par le plasma d'Argon sur l'échantillon P\_LDPE\_E. Sa composante polaire passe de 9,0 à 11,0 mN.m<sup>-1</sup> après combinaison avec la fluoration directe.

La seconde combinaison plasma réactif-fluoration directe augmente aussi l'énergie de surface initiale du matériau. Elle atteint 34,5 contre 25,6 mN.m<sup>-1</sup> pour l'échantillon vierge. Cependant, cette valeur reste également plus faible que celle obtenue après les traitements indépendants, respectivement 52,4 et 50,5 mN.m<sup>-1</sup> pour la fluoration directe et le traitement plasma développé en conditions réactives. La composante polaire est la grandeur la plus influencée par cette combinaison. Elle passe de 2,7 pour l'échantillon vierge à 11,5 mN.m<sup>-1</sup> après combinaison (C\_LDPE\_RF). Cette variation est relativement proche de celle obtenue pour la première combinaison. Le traitement plasma réactif appliqué sur l'échantillon P\_LDPE\_R a quant à lui permis d'augmenter de manière significative la composante polaire (29,8 mN.m<sup>-1</sup>) pour atteindre une valeur d'énergie de surface (50,5 mN.m<sup>-1</sup>) proche de celle obtenue par fluoration directe (52,4 mN.m<sup>-1</sup>).

Néanmoins, nous avons pu établir précédemment dans ce manuscrit que la stabilité dans le temps des grandeurs des traitements indépendants restait parfaite. L'enjeu sera d'établir si les combinaisons apportent une plus-value dans la stabilité des propriétés d'imprimabilité.

La fluoration après les traitements plasma nivelle donc les valeurs d'énergie de surface totale. Elles deviennent proches  $34,7 \text{ mN.m}^{-1}$  après la combinaison etching-fluoration directe contre  $34,5$  pour la combinaison plasma réactif-fluoration directe. Ce nivellement affecte principalement la contribution polaire. Nous pouvons expliquer ces résultats par l'augmentation de la quantité de fluor à la surface de ces échantillons analysée par spectroscopie XPS (**Tableau 46**). Les fonctions oxygénées polaires formées par le traitement plasma sont donc en parties converties en groupements de type CHF et  $\text{CF}_2$  caractérisés après spectroscopie XPS et RMN  $^{19}\text{F}$ . Concernant les composantes dispersives de ces échantillons, elles restent stables autour d'une valeur de  $22 \text{ mN.m}^{-1}$ .

L'énergie de surface totale de l'échantillon C\_LDPE\_RRF a ensuite été mesurée. Il a été synthétisé par la combinaison de deux plasmas réactifs ; le premier à partir de  $\text{N}_2$  (100 %) avant d'être soumis au mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (85/15 %) avant l'étape de fluoration directe (**Tableau 48**). Son énergie de surface totale est égale à  $32,7 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les variations mises en évidence pour les échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF sont similaires à ce cas : la composante polaire de l'échantillon C\_LDPE\_RRF est la grandeur la plus affectée par le traitement : elle passe de  $2,7 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'échantillon à  $11,3 \text{ mN.m}^{-1}$  après combinaison.

Les propriétés d'imprimabilité sont améliorées quelle que soit la combinaison plasma/fluoration. Les énergies de surface sont néanmoins inférieures aux traitements seuls.

3.4.2. Les propriétés barrières.

Les secondes propriétés étudiées sur ces combinaisons sont les perméabilités à l’oxygène et à la vapeur d’eau. Le **Tableau 49** reprend tout d’abord les résultats obtenus de perméabilités à l’oxygène sur les combinaisons développés.

**Tableau 49. Grandeurs de perméabilité à l’oxygène de l’échantillon vierge (LDPE\_Pristine) et des échantillons traités par les différentes combinaisons.**

Echantillons	Épaisseur (µm)	Taux de perméation PO <sub>2</sub> (L.mm/m <sup>2</sup> .24h.atm.)
LDPE_Pristine	42 (± 1)	0,16 (± 0,016)
F_LDPE_FD005	38 (± 1)	0,05 (± 0,005)
P_LDPE_E	40 (± 1)	0,18 (± 0,018)
P_LDPE_R	38 (± 1)	0,16 (± 0,016)
C_LDPE_EF	38 (± 1)	0,04 (± 0,004)
C_LDPE_RF	37 (± 1)	0,06 (± 0,006)

Quel que soit le premier traitement plasma appliqué, en conditions etching ou réactives, la fluoration améliore les propriétés barrières à l’oxygène. Le coefficient de transmission est abaissé de 3866 (± 387) à 1194 (± 119) et 1384 (± 138) mL/m<sup>2</sup>.24h.atm respectivement pour les échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF. Le taux de perméation résultant est donc diminué d’un facteur 3. Il passe de 0,160 (± 0,016) pour l’échantillon vierge à 0,040 (± 0,004) et 0,060 (± 0,006) pour les échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF. L’efficacité de la fluoration est donc conservée par rapport aux propriétés barrières à l’oxygène. Le taux de perméation obtenu après fluoration sur l’échantillon F\_LDPE\_FD005 reste faible après combinaisons soit 0,050 (± 0,005).

Pour normaliser ces mesures à l’épaisseur du film, les épaisseurs globales ont été enregistrées par un micromètre de précision ADAMEL LHOMARGIE (précision de 1 µm). Le phénomène d’érosion de la surface précédemment évoqué est confirmé puisque l’on mesure une épaisseur initiale sur l’échantillon vierge de 42 (± 1) µm à 38 (± 1) µm pour l’échantillon traité par fluoration directe. Les épaisseurs mesurées après traitements combinés restent sensiblement identiques autour de la valeur de 38 (± 1) µm et valident le mécanisme d’érosion également associé à ces traitements combinés.

Le **Tableau 50** reprend quant à lui les résultats de perméabilité à la vapeur d’eau. Les traitements développés n’ont pas permis de diminuer significativement le taux de perméation à la vapeur d’eau. En effet, par rapport à la valeur mesurée sur l’échantillon référence vierge 0,460 (± 0,046), aucune mesure n’a permis de valider une baisse marquée de cette grandeur après traitements. Ceci peut notamment s’expliquer

#### Chapitre 4. La combinaison des traitements plasma avec les procédés de fluoration.

---

par la présence de groupements polaires générés à la surface des échantillons. Ces traitements, en l'état, se révèlent donc incompatibles pour obtenir des surfaces imperméables à la vapeur d'eau.

**Tableau 50. Grandeurs de perméabilité à la vapeur d'eau de l'échantillon vierge (LDPE\_Pristine) et des échantillons traités par les différentes combinaisons.**

---

<b>Echantillons</b>	<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Taux de perméation <math>\text{PH}_2\text{O}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}</math>)</b>
LDPE_Pristine	42 ( $\pm 1$ )	0,460 ( $\pm 0,046$ )
F_LDPE_FD005	38 ( $\pm 1$ )	0,550 ( $\pm 0,055$ )
P_LDPE_E	40 ( $\pm 1$ )	0,620 ( $\pm 0,062$ )
P_LDPE_R	38 ( $\pm 1$ )	0,690 ( $\pm 0,069$ )
C_LDPE_EF	38 ( $\pm 1$ )	0,610 ( $\pm 0,061$ )
C_LDPE_RF	37 ( $\pm 1$ )	0,640 ( $\pm 0,064$ )

---

3.5. Etude de la stabilité des échantillons traités.

La stabilité dans le temps des propriétés d'imprimabilité était le principal enjeu de ces traitements combinés. Cette donnée a été étudiée par le suivi des mesures d'énergies de surface sur une durée de stockage d'un mois. Si une diminution de cette propriété avait été observée pour les deux traitements étudiés de manière indépendante, après combinaisons, cette grandeur n'évolue pas ou très peu.

Les **Figures 112, 113 et 114** reprennent respectivement les résultats des grandeurs d'énergies de surface totale, des composantes dispersives et polaires mesurées après le suivi de stockage des échantillons C\_LDPE\_EF, C\_LDPE\_RF et F\_LDPE\_FD005.

Les énergies de surface des échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF sont stabilisées sur une période d'un mois, y compris sur les premières heures après traitements. Elles restent stables autour de  $35 \text{ mN.m}^{-1}$  contrairement à l'énergie de surface de l'échantillon F\_LDPE\_FD005 qui passe de  $52,4$  à  $38,9 \text{ mN.m}^{-1}$  après un mois de stockage (**Figure 112**).

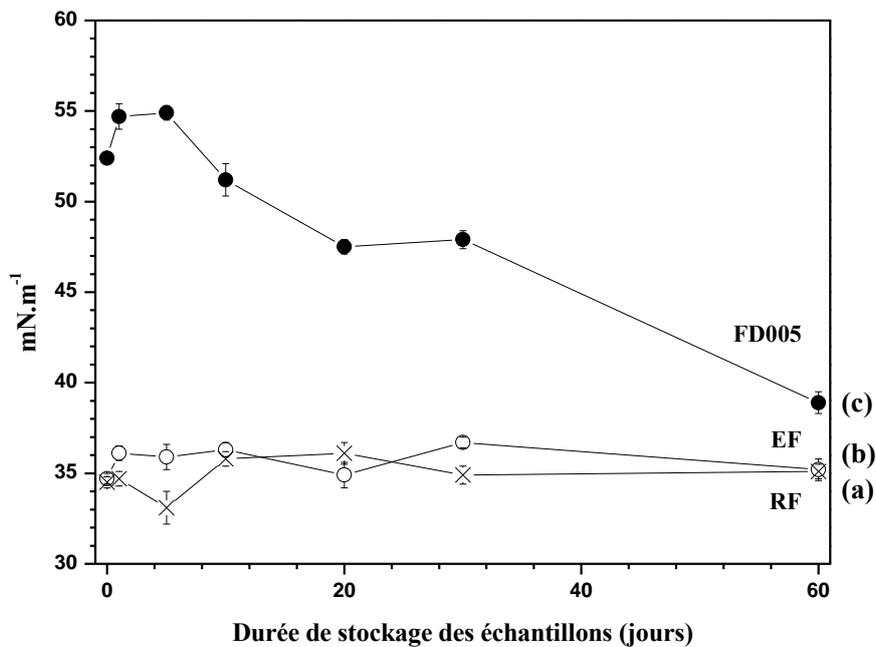


Figure 112. Evolution de l'énergie de surface totale des échantillons traités par la combinaison plasma réactif-fluoration directe : C\_LDPE\_RF (x) (a), etching-fluoration directe : C\_LDPE\_EF (o) (b) et par fluoration directe : F\_LDPE\_FD005 (●) (c) en fonction de la durée de stockage.

Les composantes dispersives (**Figure 113**) et polaires (**Figure 114**) des échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF ne présentent pas de variations significatives après un mois de stockage. Concernant l'échantillon F\_LDPE\_FD005, sa composante dispersive est la plus influencée : elle passe de  $21,6$  à  $11,3 \text{ mN.m}^{-1}$ .

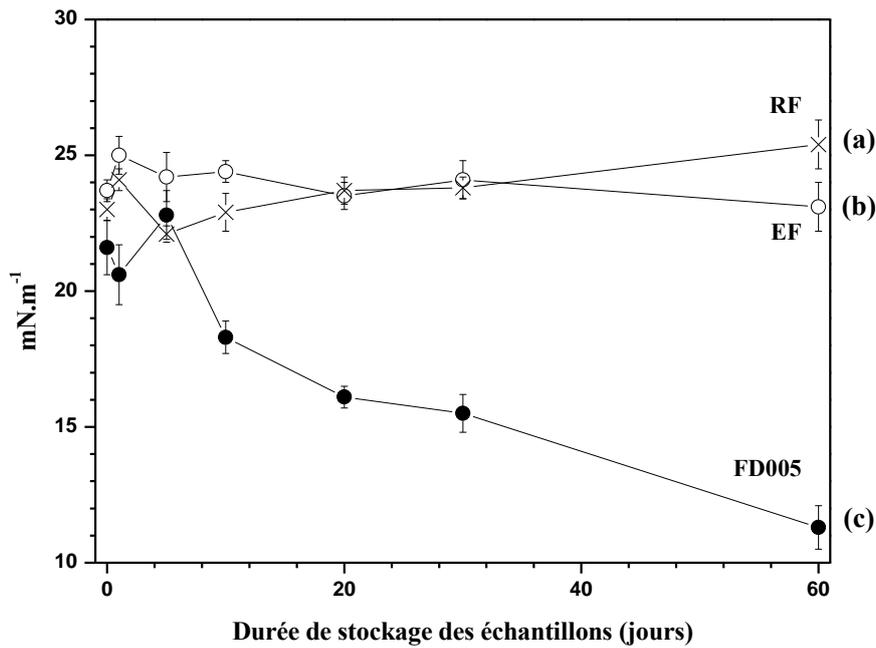


Figure 113. Evolution de la composante dispersive des échantillons traités par la combinaison plasma réactif-fluoration directe : C\_LDPE\_RF (×) (a), etching-fluoration directe : C\_LDPE\_EF (○) (b) et par fluoration directe : F\_LDPE\_FD005 (●) (c) en fonction de la durée de stockage.

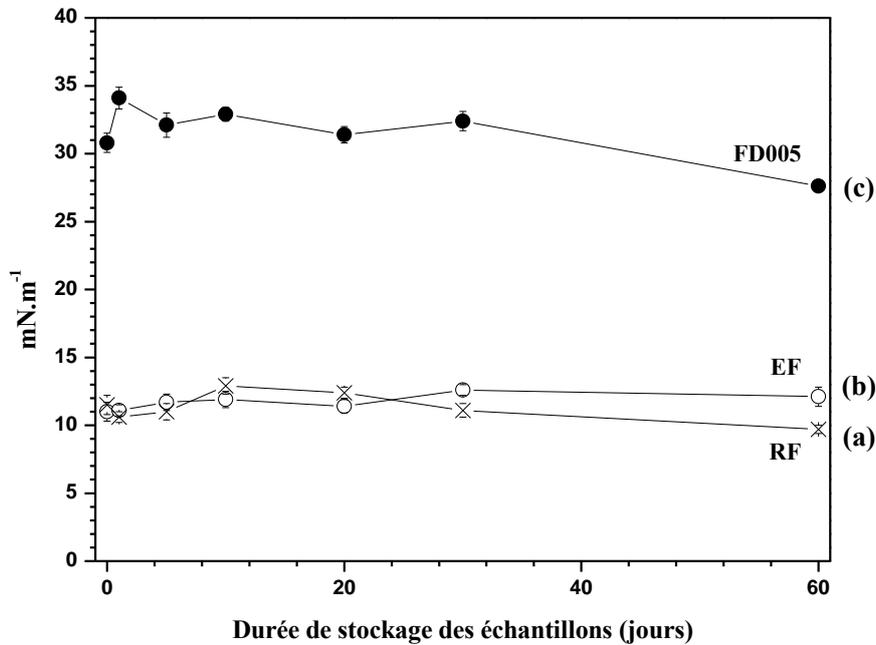
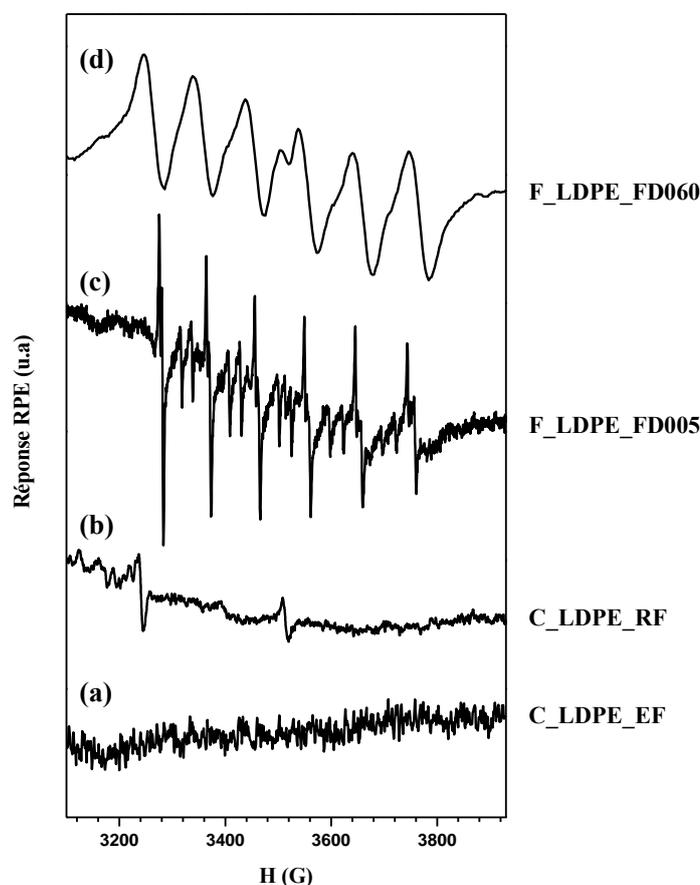


Figure 114. Evolution de la composante polaire des échantillons traités par la combinaison plasma réactif-fluoration directe : C\_LDPE\_RF (×) (a), etching-fluoration directe : C\_LDPE\_EF (○) (b) et par fluoration directe : F\_LDPE\_FD005 (●) (c) en fonction de la durée de stockage.

La sensibilité de la technique RPE a ensuite été mise à profit pour suivre l'évolution des liaisons pendantes après traitements. La **Figure 115** reprend les spectres RPE enregistrés juste après les traitements (le temps de conditionner le tube RPE et de l'installer dans la cavité d'analyse). Les spectres enregistrés sur les échantillons traités par la combinaison etching-fluoruration directe **(a)** et plasma réactif-fluoruration directe **(b)** n'ont pas permis de détecter (ou en très faible quantité) la présence de radicaux contrairement aux spectres enregistrés sur les échantillons traités par fluoruration directe pendant 5 min (F\_LDPE\_FD005) **(c)** et 60 min (F\_LDPE\_FD060) **(d)**. Ces radicaux sont à l'origine de l'évolution des énergies de surface par la formation de groupements oxygénés lors de l'exposition à l'air par recombinaison. Leur neutralisation par etching ou plasma réactif est d'une importance capitale dans la stabilité des propriétés d'imprimabilité décrites dans la **Figure 112**.



**Figure 115.** Spectres RPE des échantillons traités par les combinaisons etching-fluoruration directe (C\_LDPE\_EF) (a), plasma réactif-fluoruration directe (C\_LDPE\_RF) (b), et par fluoruration directe en conditions dynamiques pendant 5 min (F\_LDPE\_FD005) (c), et 60 min (F\_LDPE\_FD060) (d).

Les propriétés ne sont pas significativement meilleures à l'issue des combinaisons par rapport aux traitements seuls mais elles sont indépendantes du temps. La gestion des films s'en trouve simplifiée. Des lots traités à différents moments présenteront des propriétés équivalentes.

### 3.6. Discussions autour des combinaisons.

En plus des propriétés d'imprimabilité et de perméabilité, les propriétés de machinabilité ont également été étudiées par des mesures tribologiques sur les traitements combinés. Cependant ces résultats ne permettent pas de valider une modification significative par rapport à l'échantillon vierge référence. La résistance aux conditions de frottements appliquées (qui sont relativement drastiques ; 10 N de force normale) (**Tableau 30**) n'est pas améliorée. Les coefficients de frottement mesurés avant rupture des films (< 10 cycles), 0,39 et 0,41 respectivement pour les échantillons C\_LDPE\_EF et C\_LDPE\_RF, restent néanmoins plus faible que celui enregistré pour l'échantillon vierge (~ 0,50). Ces mesures semblent se rapprocher des résultats obtenus après fluoration contrôlée avec F\*. En effet, les simulations développées par RMN <sup>19</sup>F ont également permis de conforter cette hypothèse puisque le rapport CHF/CF<sub>2</sub> est élevé, la formation de CHF est privilégié avec un mécanisme plus en profondeur du matériau qui le « fragilise » indirectement.

Néanmoins, ces traitements combinés ont permis de stabiliser les propriétés d'imprimabilité ciblées. En effet, si l'on reprend les mécanismes identifiés dans le chapitre 2 pour des fluorations développées à partir du fluor moléculaire (F<sub>2</sub>) ou via XeF<sub>2</sub> (F\*), on peut décrire les combinaisons développées comme une solution alternative de traitement qui permet de conserver la multifonctionnalité des surfaces traitées tout en ajoutant leur stabilisation. Ce dernier point résulte de la saturation des liaisons pendantes (radicaux) inhérentes aux procédés indépendants. En activant la surface par plasma (aussi bien en conditions etching que réactives), la fluoration stabilise la chimie de surface lors de l'exposition post-traitement.

### 4. Conclusion.

Les combinaisons plasma/fluoration ont donc permis d'atteindre la stabilité attendue au niveau des surfaces. L'effet des radicaux devient négligeable : peu ou pas d'évolution des propriétés n'est observée lors de la remise à l'air. Elles se révèlent comme des solutions de choix pour combiner les propriétés obtenues par traitements par fluoration et plasma en s'affranchissant de l'évolution temporelle des surfaces qui générerait des difficultés au niveau de la stabilité des propriétés d'imprimabilité. L'atmosphère fluorée combinée aux traitements plasmas neutralise la réactivité post-traitement inhérente à chacun des traitements de surface. Véritable alternative aux traitements de surface indépendants, les combinaisons maintiennent l'unicité de chaque traitement permettant de maintenir la multifonctionnalité des surfaces. La versatilité des solutions est maintenue pour ajuster à la fois la rugosité avec une fonctionnalisation spécifique de la surface.

Les propriétés obtenues par fluoration directe restent donc valides après combinaisons : le caractère imprimable d'une surface, la diminution des propriétés barrières à l'oxygène, potentiellement un coefficient de frottement abaissé et une résistance à la rupture améliorée (si l'épaisseur de la couche fluorée est suffisante).

Le caractère polaire des surfaces traitées reste également valable. Il est identifié par l'intermédiaire des radicaux formés en fonction du traitement plasma réalisé. En conditions etching, ces radicaux sont générés après activation de la surface et retour à l'air de l'échantillon, contrairement aux conditions réactives où ils seront obtenus à partir des précurseurs gazeux utilisés. Seule une partie de ces fonctions polaires est convertie par fluoration maintenant le caractère polaire à l'issue de la combinaison. Pour l'ensemble de ces traitements, le caractère hydrophile des surfaces traitées a pu être confirmé de manière indéniable permettant de valider la multifonctionnalité des surfaces traitées.

In fine, pour améliorer de manière encore plus contrôlée le caractère multifonctionnel, l'idée serait maintenant de pouvoir combiner ces traitements dans une même enceinte. En plus de s'affranchir des dernières réactivités post-traitements, la fonctionnalisation des surfaces pourrait être envisageable en fonction de la polarité désirée couplée avec un caractère fluoré plus ou moins avancé par rapport aux propriétés ciblées.

**Références.**

1. Mallouk, T., et al., *Raman, Infrared and N.M.R. studies of the Graphite Hydrofluorides*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1985. **314**(1528): p. 179-187.
2. Panich, A.M., T. Nakajima, and S.D. Goren, *<sup>19</sup>F NMR study of C-F bonding and localization effects in fluorine-intercalated graphite*. Chemical Physics Letters, 1997. **271**(4-6): p. 381-384.
3. Panich, A.M., et al., *Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998. **10**(34): p. 7633-7642.
4. Krimm, S., C.Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra of High Polymers. II. Polyethylene*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(3): p. 549-562.



**Conclusion générale.**

Afin de répondre aux nouvelles exigences imposées par les législations, les contraintes industrielles ou pour séduire le consommateur dans une politique marketing, les matériaux polymères font actuellement l'objet de nombreuses recherches. La synthèse de nouvelles matières est complétée par des solutions d'innovations moins coûteuses permettant de modifier les fonctionnalités ciblées en fonction de leurs domaines d'utilisation.

La technique de traitements de surface sur des matériaux polymères déjà commercialisés s'est ainsi révélée comme une solution de choix. Bien que ces matériaux aient déjà été largement étudiés, les techniques de traitements de surface associées font actuellement l'objet de nombreuses recherches.

C'est dans ce contexte que le projet « *Fluoplast* » a été établi pour tenter d'améliorer certaines propriétés intrinsèques des polymères commercialisés par les partenaires industriels du projet par les techniques de traitements de surface : traitements par fluoration et plasmas

Le domaine d'activité des partenaires industriels du projet a directement guidé les fonctionnalités à améliorer sur ces matériaux. En effet, le secteur de l'emballage impose de bonnes propriétés d'imprimabilité (pour informer le consommateur), d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau (pour assurer la conservation du contenant) et de bonnes propriétés de machinabilité compatible avec les procédés d'extrusion utilisés.

Pour la première fois, la technique de fluoration directe et les traitements plasma ont pu être combinés pour associer les avantages de ces deux procédés sur les propriétés visées.

Initialement, l'étude menée sur les traitements indépendants par fluoration appliqués aux matériaux polymères du projet avait pour objectif d'évaluer la réactivité des échantillons délivrés par les partenaires industriels par rapport à une atmosphère fluorée. Deux voies de traitements ont ainsi été étudiées : la fluoration directe via le fluor moléculaire ( $F_2$ ) et la fluoration contrôlée via  $XeF_2$  comme source de fluor atomique ( $F^*$ ). Cette étude préliminaire a permis d'identifier le polyéthylène basse densité (LDPE) comme matière la moins réactive. Afin d'assurer la comparaison effective entre toutes les techniques de traitements de surfaces envisagées, l'ensemble des expériences a tout d'abord été développé sur l'échantillon LDPE. L'objectif est d'associer la réactivité de ce matériau en fonction des solutions testées pour pouvoir la transposer aux autres matières. Par conséquent, en plus des techniques de caractérisations spectroscopiques (IR, XPS) et microscopiques (MEB, AFM) classiquement développées pour l'analyse d'une surface, la Résonance Magnétique Nucléaire du noyau  $^{19}F$  a permis d'apporter son originalité pour valider le phénomène de fluoration de surface après fluoration directe par la détection de groupements  $CF_2$  au niveau du volume du matériau sondé. Au contraire, la fluoration contrôlée favorise un mécanisme de fluoration ciblé au cœur du matériau. Les groupements CHF, caractéristiques des réactions de fluoration plus en profondeur dans le polymère, ont pu être mis en évidence. Lorsque les conditions de traitements sont maintenues trop longtemps, la RMN  $^{19}F$  nous a aussi permis de mettre en évidence les groupements  $CF_3$ , caractéristiques de la réaction de décomposition du matériau initial. Ils caractérisent le phénomène de fluoration-décomposition et l'étape d'hyperfluoruration à la surface du polymère. Le couplage de la spectroscopie infrarouge in situ à l'installation de fluoration a validé cette étape par la détection des gaz

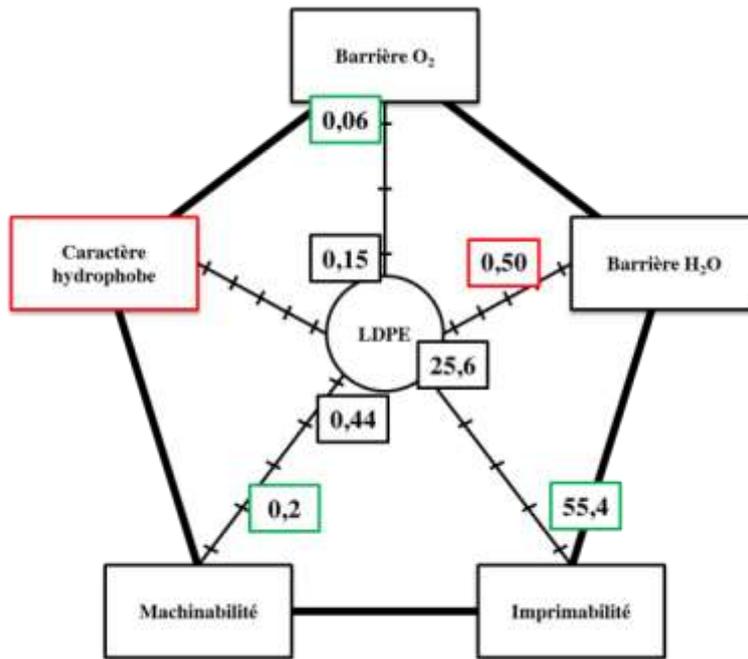
volatils caractérisant les produits de dégradation de la réaction de fluoration :  $CF_4$  et  $C_2F_6$ . Ainsi, en plus de la composition chimique, la morphologie des surfaces traitées a pu être ajustée en fonction des conditions de fluoration appliquées pour, in fine, modifier les propriétés visées. Les propriétés d'imprimabilité (par l'estimation de l'énergie de surface, des composantes polaire et dispersive via la méthode conventionnelle d'Owens-Wendt), de machinabilité (par un accès indirect après des mesures de coefficients de frottements) et barrières (par la mesure des grandeurs de perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau), ont pu être modifiées significativement. Cependant, leur stabilité temporelle reste dépendante de la réactivité post-traitements caractérisée par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique. Ces résultats ont permis d'identifier la signature caractéristique des radicaux peroxydes. La réactivité avec l'oxygène des radicaux générés par le procédé de fluoration est donc inévitable dans ces conditions de traitements et valide la plus ou moins grande stabilité des propriétés d'imprimabilité et le fort caractère polaire des surfaces traitées par fluoration directe.

Ces procédés ont également démontré leur efficacité pour une durée de traitements relativement courte. Des conditions « flashes », industrialisable, ont été optimisées à température ambiante pour améliorer les propriétés d'imprimabilité, et barrières.

Dans un second temps, les procédés plasmas ont permis d'apporter une solution alternative de traitements de surface permettant d'ajuster de manière indépendante l'état de surface du matériau dans sa morphologie et/ou dans sa composition respectivement par traitements en conditions etching et/ou réactives. L'efficacité de ces traitements a pu être établie sur l'échantillon polyéthylène basse densité pour améliorer les propriétés d'imprimabilité. Le caractère initial hydrophobe de la surface de cet échantillon polyoléfine a pu être converti de manière significative en caractère hydrophile. Néanmoins, comme pour la fluoration, la réactivité post-traitement reste perfectible. Des conditions de traitements plasmas combinés ont permis d'atteindre une certaine stabilité des propriétés d'imprimabilité en accord avec les attentes industrielles.

Pour pallier à ces instabilités, les combinaisons des traitements plasma avec la fluoration sur l'échantillon LDPE ont été investiguées. L'aspect multifonctionnel, caractérisé après fluoration, est maintenu. Le résultat le plus significatif a donc été obtenu au niveau de la stabilité temporelle des propriétés d'imprimabilité puisque l'étude RPE des radicaux générés et le suivi des mesures d'énergies de surface a démontré et validé la stabilité des surfaces dans le temps. La signature caractéristique des radicaux peroxydes est éliminé et celle des radicaux fluorés retirées. Ces combinaisons présentent donc un intérêt réel dans la gestion des films à l'échelle industrielle. Les propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau, déjà bonne intrinsèquement sur cette matière, sont également maintenues.

Les propriétés modifiées (imprimabilité, barrières, machinabilité) sont reprises sous forme schématique dans un diagramme centré par rapport aux propriétés du matériau référence.



Finalement, les études investiguées de manière indépendante sur ces deux techniques ont permis d'assurer une meilleure compréhension des mécanismes avant d'envisager leur combinaison. C'est notamment le cas dans la compréhension des mécanismes de fluoration  $F_2$  vs  $F^*$  établie de manière inédite par l'étude RMN  $^{19}F$ , tout comme le rôle des liaisons pendantes après traitements par l'étude RPE. Par ailleurs, ces deux procédés se sont avérés robustes (notamment dans la caractérisation des propriétés d'imprimabilité) : preuve d'un nouveau concept justifiant la mise en place pour la première fois des combinaisons traitements plasma-fluoration pour in fine comprendre les interactions possibles d'un plasma à partir de précurseurs fluorés directement générés dans une enceinte de traitements.

Le positionnement de ce manuscrit a été de présenter les résultats sur la matière la moins réactive, le LDPE. Le travail a néanmoins concerné d'autres polymères du projet. La réactivité aux plasmas et à l'atmosphère fluorée ne peut être qu'amplifiée. L'aspect multifonctionnalité précédemment mis en évidence sur le polyéthylène basse densité (LDPE) a aussi été obtenu sur deux autres matières polyoléfiniques ; le polyéthylène haute densité (HDPE), le polypropylène copobloc (PPCopo), et un polymère biosourcé (PTCO/PTPL). Les modifications des propriétés seront également présentées sous forme de diagrammes.

**Conclusion générale.**

Polymère	Diagramme bilan	Remarques
<p align="center"><i>HDPE</i></p>	<p>Détails du diagramme bilan HDPE : Le diagramme est un réseau de six nœuds. Au centre se trouve un nœud circulaire 'HDPE'. Six nœuds rectangulaires sont connectés à ce centre : 'Barrière O<sub>2</sub>' (en haut), 'Barrière H<sub>2</sub>O' (en haut-droite), 'Imprimabilité' (en bas-droite), 'Machinabilité' (en bas-gauche), 'Caractère hydrophobe' (en haut-gauche) et 'Machinabilité' (en bas-gauche). Les valeurs sont : Barrière O<sub>2</sub> (0,04), Barrière H<sub>2</sub>O (0,41), Imprimabilité (57,9), Machinabilité (0,2), Caractère hydrophobe (0,14), et une valeur interne (0,41). Une valeur de 33,1 est indiquée à l'intérieur du nœud central.</p>	<p>Les propriétés modifiées sur cette matière sont semblables à celles ajustées pour l'échantillon LDPE.</p> <p>Les propriétés d'imprimabilité sont largement améliorées après traitements indépendants plasma et fluoration.</p> <p>Les propriétés de machinabilité sont améliorées dans certaines conditions de fluoration avancées.</p> <p>L'efficacité de la fluoration est maintenue sur les propriétés barrières.</p>
<p align="center"><i>PPCopo</i></p>	<p>Détails du diagramme bilan PPCopo : Le diagramme est un réseau de six nœuds. Au centre se trouve un nœud circulaire 'PP Copo'. Six nœuds rectangulaires sont connectés à ce centre : 'Barrière O<sub>2</sub>' (en haut), 'Barrière H<sub>2</sub>O' (en haut-droite), 'Imprimabilité' (en bas-droite), 'Machinabilité' (en bas-gauche), 'Caractère hydrophobe' (en haut-gauche) et 'Machinabilité' (en bas-gauche). Les valeurs sont : Barrière O<sub>2</sub> (0,04), Barrière H<sub>2</sub>O (0,48), Imprimabilité (51,7), Machinabilité (0,2), Caractère hydrophobe (0,49), et une valeur interne (26,4).</p>	<p>Pour le second échantillon polyoléfine PPCopo, seules les propriétés d'imprimabilité et de machinabilité ont pu être validées après traitements de surface.</p> <p>Les propriétés barrières du matériau vierge ne sont pas améliorées mais sont maintenues.</p>
<p align="center"><i>PTCO/PTPL</i></p>	<p>Détails du diagramme bilan PTCO/PTPL : Le diagramme est un réseau de six nœuds. Au centre se trouve un nœud circulaire 'PTCO PTPL'. Six nœuds rectangulaires sont connectés à ce centre : 'Barrière O<sub>2</sub>' (en haut), 'Barrière H<sub>2</sub>O' (en haut-droite), 'Imprimabilité' (en bas-droite), 'Machinabilité' (en bas-gauche), 'Caractère hydrophobe' (en haut-gauche) et 'Machinabilité' (en bas-gauche). Les valeurs sont : Barrière O<sub>2</sub> (0,04), Barrière H<sub>2</sub>O (39,3), Imprimabilité (49,9), Machinabilité (0,2), Caractère hydrophobe (0,49), et une valeur interne (X).</p>	<p>Comme pour le PPCopo, les propriétés modifiées sur l'échantillon biosourcé PTCO/PTPL sont les propriétés d'imprimabilité et de machinabilité.</p> <p>Dans nos conditions de traitements, l'ajustement des propriétés barrières reste encore perfectible.</p>

## Conclusion générale.

---

Par conséquent, pour améliorer les propriétés barrières de manière encore plus significative, une surface hydrophobe devra être envisagée. Afin d'obtenir cette caractéristique, nous avons pu établir deux axes de recherches futures :

- i. en faisant intervenir la solution de greffage : les radicaux générés par le traitement seront utilisés comme sites réactifs de fixation de monomères fluorés ou non. La présence d'un radical peut induire une polymérisation, par exemple avec des monomères styrène  $-(CH_2-CHPh)_n$ . La polymérisation n'est pas obligatoire, des molécules contenant des atomes de fluor peuvent permettre d'accroître le caractère hydrophobe sans polymérisation.
- ii. en évitant l'exposition à l'air de l'échantillon en développant un plasma directement à partir de précurseurs gazeux fluorés qui permettra d'ajuster la composition chimique de la surface. Cette solution est envisagée au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. via la cellule de valorisation de l'Université Blaise-Pascal.



## **Annexes.**



**Sommaire**

<b>Annexe 1. Le projet « Fluoplast ».</b> .....	<b>237</b>
1. Le consortium .....	237
1.1. Les partenaires industriels.....	237
1.2. Le cluster JCE Plasturgie. ....	238
1.3. Les compétences mobilisées à l'ICCF. ....	239
2. Les matières et fonctionnalités sélectionnées.....	241
3. La stratégie de l'étude. ....	242
<b>Annexe 2. Les techniques de caractérisations.</b> .....	<b>243</b>
1. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). ....	243
1.1. Généralités .....	243
1.2. La théorie. ....	244
1.3. Les séquences RMN. ....	248
1.4. L'enregistrement des spectres RMN <sup>19</sup> F. ....	250
2. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	251
2.1. Le Principe. ....	251
2.2. L'enregistrement des spectres RPE.....	252
3. La spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	254
3.1. Le principe. ....	254
3.2. L'influence de la structure et de l'environnement chimique.....	255
3.3. L'enregistrement des spectres XPS.....	255
4. La Microscope Electronique à Balayage (MEB). ....	256
4.1. Le principe. ....	256
4.2. L'enregistrement des images MEB.....	257
5. Microscopie à Force Atomique. ....	258
5.1. Les forces mises en jeu.....	258
5.2. Instrumentation. ....	259
5.3. Les principaux modes de fonctionnement.....	260
<b>Annexe 3. Les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.</b> .....	<b>262</b>

---

---

## Annexes.

---

1. Evaluation de la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions statiques. ..	262
2. Evaluation de la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions dynamiques.	266
3. Caractérisations des films après traitements par fluoration. ....	268
<b>Annexe 4. Les procédés de fluoration appliqués aux autres matériaux polymères.....</b>	<b>269</b>
1. La fluoration directe. ....	269
2. La fluoration contrôlée. ....	272
2.1. Sur l'échantillon HDPE.....	272
2.2. Sur l'échantillon PPCopo.....	273
2.3. Sur l'échantillon PS. ....	273
2.4. Bilan.....	274

---

## **Annexe 1. Le projet « Fluoplast ».**

### **1. Le consortium.**

Le consortium établi dans le cadre de ce projet est repris dans la dernière partie de ce chapitre. Les spécificités des quatre partenaires industriels seront reprises en fonction des attentes. Les matières sélectionnées en fonction des propriétés visées seront également présentées dans la suite de ce paragraphe. Les objectifs du projet vont dépendre directement de l'activité scientifique de notre équipe de recherche.

#### **1.1. Les partenaires industriels.**

##### ***1.1.1. Le Groupe Barbier.***

Le Groupe Barbier représente le 1<sup>er</sup> producteur français de film polyéthylène. Il transforme essentiellement le polyéthylène (PE), basse, moyenne et haute densité, en y associant également par coextrusion d'autres polymères, polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyamide (PA). Les applications des produits transformés visent essentiellement les domaines de l'agriculture (20 %), de l'industrie (54 %), de la sacherie (26 %).

La modification des propriétés physico chimiques d'un film flexible s'effectue très souvent par adjonction d'additif ou en utilisant différents polymères mis en œuvre par le procédé de coextrusion en multicouches. L'utilisation de la technique de traitement de surface reste limitée. Le groupe Barbier souhaite évaluer les modifications de propriétés obtenues après traitements de surfaces sur les matériaux délivrés. Le but recherché est de simplifier la structure des films pour atteindre certaines propriétés. La diminution de la perméabilité au gaz sera notamment ciblée. Cela pourrait permettre au Groupe Barbier de produire des films plus économiques et plus facilement recyclable après usages.

##### ***1.1.2. Leygatech.***

Leygatech développe et produit par extrusion gonflage des films d'emballage constitués d'un large panel de matières, PE, PS, EVOH, PP, PET, EVA, PA, en y associant une maîtrise de l'extrusion multicouches. Leygatech possède ainsi une gamme très diverse de produits : films alimentaires, emballages industriels, films spéciaux, films biodégradables.

Actuellement, la société Leygatech utilise les technologies multicouches pour pouvoir additionner les différentes propriétés recherchées. Le but de ce projet est notamment de réduire le nombre de résines utilisées et donc d'optimiser les coûts et la recyclabilité. Leygatech traite la surface de ces films par des traitements corona afin d'obtenir une meilleure imprimabilité. Cependant, cette technique a tendance à réchauffer les films et donc à affecter leur planéité. L'amélioration des propriétés barrières serait aussi une propriété visée par ce partenaire pour réduire significativement les épaisseurs du film support utilisé. Leygatech a aussi des applications thermocollantes qui imposent l'utilisation de résines terpolymères

difficilement processables et pas toujours compatibles thermiquement avec les résines barrières. L'apport via un traitement de surface serait un avantage technique et économique.

### **1.1.3. Velfor.**

L'entreprise Velfor intervient dans l'ensemble des métiers liés à la transformation des matières plastiques par thermoformage et à l'utilisation des matériaux souples. Son activité permet de cibler la production de matériaux dans les domaines de l'emballage, industriel (réalisation de pièces techniques), médical, agroalimentaire.

Velfor est intéressé par le projet afin d'améliorer l'imprimabilité, les propriétés antibuées, barrières de ses barquettes thermoformées principalement à base d'aPET et de PP. Il est préférable que le traitement soit réalisé sur la feuille plutôt que sur le produit thermoformé. Cela implique que le traitement résiste au thermoformage.

### **1.1.4. VPlast.**

L'activité de la société VPlast consiste à produire des films et des feuilles à partir d'un procédé d'extrusion avec une filière plate (cast Film). La matière utilisée par VPlast est le polypropylène, sous ses formes copobloc et homopolymère. Les films et les feuilles produites sont monocouches. Les films produits sont principalement utilisés, soit directement, soit après transformation (complexage sur un substrat) dans les domaines alimentaire, pharmaceutique, médical.

VPlast utilise actuellement le traitement corona pour modifier l'état de surface du film afin d'améliorer son imprimabilité et son adhésion dans les opérations de complexage. Ce partenaire doit, à moyen terme, être capable d'améliorer très sensiblement les propriétés barrières, l'imprimabilité, l'adhésion des films produits sans modifier leurs caractéristiques mécaniques, optiques, leur soudabilité et machinabilité. Un des avantages majeur des films monocouches produits par VPlast est leur parfaite recyclabilité. Cette caractéristique doit être préservée.

## **1.2. Le cluster JCE Plasturgie.**

Dans le cadre du projet « *Fluoplast* », le cluster JCE Plasturgie assure l'interaction entre les partenaires industriels et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Il intervient dans le cadre de la filière innovante au sein de la thématique développement des PME de plasturgie en Auvergne.

La Jeune Chambre Economique de Plasturgie est une association créée en octobre 2007 après le regroupement d'industriels du pôle d'emballage situé en Haute-Loire qui constitue la deuxième concentration européenne d'entreprises positionnées sur l'extrusion d'emballage. Il compte près de 70 entreprises pour environ 3000 emplois. Elle est à l'origine de près de 40 % de la production nationale de films polyéthylène.

Ce cluster a pour objectif de promouvoir l'innovation au sein des PME locales et régionales. Son action vise à faciliter le transfert des travaux de recherche et des technologies depuis les laboratoires vers les entreprises. En 2010, JCE a été labellisé Cluster d'Excellence Auvergne. Les axes stratégiques de recherche et les thématiques R&D du Cluster sont les suivantes :

- Films et produits techniques extrudés à **fonctionnalités optimisées** ;
- **Durabilité contrôlée** des films et matériaux extrudés ;
- **Ecoconception** de films et de produits extrudés à propriétés spécifiques à partir de matériaux biosourcés et recyclés ;
- Emballages du secteur alimentaire ;
- films techniques répondant aux exigences **médicales et phytosanitaires**.

L'intégration des technologies de traitements de surface dans l'activité des entreprises régionales d'extrusion d'emballage peut donc constituer un apport conséquent pour leur développement. Ce sujet s'intègre dans l'axe stratégique de recherche du Cluster sur le développement de films extrudés à fonctionnalités optimisées. De plus, le développement de film à propriétés barrières aux gaz et à la vapeur d'eau concerne également la thématique sur les emballages du secteur alimentaire.

### 1.3. Les compétences mobilisées à l'ICCF.

L'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand est le dernier membre de ce consortium. Il définit une unité mixte de recherche (UMR 6296) regroupant trois tutelles : l'Université Blaise Pascal (UBP) de Clermont-Ferrand, l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF) le CNRS.

L'action de recherche a lieu au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques (MI) via la collaboration de deux de ses thématiques. La thématique « Fluoration et Matériaux Fluorés » est spécialisée depuis plusieurs années dans la synthèse et la caractérisation de fluorures (métalliques et carbonés). Les compétences de la thématique dans la synthèse et la caractérisation structurale des matériaux fluorés ont abouti à la création en 2004 d'un Laboratoire Commun de Recherche « Chimie du fluor » avec la COMURHEX, leader européen pour la production de fluor qui possède une grande maîtrise de la synthèse du fluor par électrolyse ainsi que des réactions de fluoration de solides inorganiques. Les mécanismes associés à la réaction solide-gaz est donc au centre de l'activité de cette thématique. En effet, son gaz de prédilection est le fluor gazeux sous ses formes moléculaire ou atomique. Cette thématique n'a de cesse de mettre en œuvre de nouvelles voies de synthèse sous fluor de l'échelle du laboratoire jusqu'à des pilotes préindustriels dont :

- la fluoration **directe** procédant par action d'un flux d'une atmosphère de fluor moléculaire sur le matériau à fluorer.
- la fluoration **catalytique** procédant par action d'un flux d'une atmosphère d'un mélange gazeux de fluor moléculaire, de fluorure d'hydrogène et d'un fluorure inorganique volatil sur le matériau à fluorer.

- la fluoration **contrôlée** qui favorise la décomposition thermique d'un agent fluorant solide en enceinte fermée sur le matériau à fluorer.

De façon plus générale, la thématique « Fluoration et Matériaux Fluorés » est une équipe internationalement reconnue qui mobilise ses compétences pour identifier les mécanismes réactionnels de fluoration en fonction de l'espèce réactive mise en jeu ou des conditions de fluoration appliquées.

La seconde thématique impliquée dans le projet est la thématique « Matériaux pour l'Optique (MO) - Procédés plasmas ». Elle possède une importante expérience sur l'élaboration de revêtements fonctionnels, principalement sur deux grandes thématiques : la photoprotection sur polymères et les dispositifs pour l'optoélectronique.

## 2. Les matières et fonctionnalités sélectionnées.

Compte tenu des matières transformées par les entreprises, l'étude est focalisée sur les matrices polyoléfiniques et polyesters et les propriétés d'imprimabilité, de résistance et barrières aux gaz et à l'eau. Les propriétés visées, en rouge, en fonction des matériaux du projet sont reprises dans le **Tableau 51**.

Tableau 51. Les propriétés visées en fonction des matières polymères du projet « Fluoplast ».

<i>Les propriétés visées</i>								
<i>Echantillons</i>	<i>Industriels</i>	<i>Caractère hydrophobe</i>	<i>Propriétés barrières H<sub>2</sub>O</i>	<i>Propriétés barrières O<sub>2</sub></i>	<i>Imprimabilité</i>	<i>Adhésion</i>	<i>Antibuée</i>	<i>Friction</i>
LDPE	Barbier							
LLDPE	Leygatech							
hHDPE)	Leygatech							
PPCopo	Vplast							
PPHomo	Velfor							
aPET	Velfor							
PTCO/PTPL	Barbier							
PTAM7	Barbier							
LTBIO 01	Leygatech							
PVA	Barbier							
PS	Leygatech							

### 3. La stratégie de l'étude.

L'objectif du projet est d'améliorer grâce à la technologie de traitements de surface les propriétés et les performances des films et les feuilles extrudés produits par les partenaires industriels. Pour le partenaire académique, le but de ce projet est de répondre à la problématique industrielle de JCE Plasturgie tant en termes de propriétés à atteindre qu'en termes de conception d'un procédé innovant et industrialisable. Le projet se déroulera donc en deux temps : *i*) l'utilisation des technologies disponibles dans l'équipe MI, puis *ii*) la mise au point d'un réacteur dédié.

***i*) Amélioration des propriétés des films et feuilles extrudés :** au cours de la première étape du projet, les technologies disponibles dans notre équipe seront utilisées, les procédés de fluoration et les traitements plasma basse pression. L'objectif est de valider l'apport de ces technologies dans l'amélioration des propriétés envisagées. Pour cela, les mécanismes réactionnels de ces procédés seront étudiés finement. Ces deux technologies seront tout d'abord étudiées séparément, puis en combinaison afin d'augmenter le nombre de fonctions améliorées. Les traitements de surface indépendants par fluoration et procédé plasma vont permettre de modifier des propriétés différentes. Ces deux procédés seront combinés dans un second temps.

Deux séries de caractérisation seront réalisées avec pour objectifs :

- de comprendre les mécanismes de formation du revêtement et d'évaluer sa transparence ainsi que sa tenue thermique, des analyses chimiques (XPS, IR-TF, Raman, RBS, RPE), morphologiques (profilométrie, MEB), optiques (UV-Visible, ellipsométrie) et thermiques (ATG, ATD).
- de tester les propriétés d'usage (essais de traction, pelabilité, frottements statique et dynamique, hot tack, pelabilité, mouillabilité ; mesures de perméabilité à l'oxygène et au gaz carbonique).

***ii*) Mise au point d'un réacteur dédié :**

La seconde étape du projet sera de concevoir un réacteur reproduisant les traitements de surface réalisés dans l'équipe MI mais adaptés aux contraintes techniques des entreprises engagées dans le projet. Ainsi, il est souhaitable d'effectuer le traitement du film en ligne et donc avec une technologie fonctionnant à pression atmosphérique. Le but est donc à terme de développer un réacteur industriel, combinant le dépôt et la fluoration par plasma. Ce réacteur permettra l'amélioration des propriétés visées dans le projet, mais sera suffisamment versatile pour pouvoir évoluer vers d'autres dépôts ou traitements pour les applications futures.

## Annexe 2. Les techniques de caractérisations.

### 1. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

#### 1.1. Généralités

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de spectroscopie moléculaire qui met à profit les interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins. Elle permet de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$ ,  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$ ,  $I = 0$ ).

La RMN a été découverte en 1946 suite aux nombreux progrès réalisés dans différents domaines tels que l'électronique ou la production de radio fréquences. Elle consiste à détecter les variations de l'aimantation des noyaux d'une substance sous l'action d'un champ magnétique extrêmement puissant et d'une onde électromagnétique excitatrice.

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques.

C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque du noyau considéré : elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN. Cette méthode est non-destructive, elle est souvent réalisée en phase liquide et homogène.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide ; dans la plupart des cas, ils ne peuvent pas moyenniser entièrement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit alors à un élargissement considérable des transitions. Celui-ci peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S. : *Magic Angle Spinning*). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$  ; le but étant de simuler

le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ce qui conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et une meilleure résolution des spectres.

L'originalité de cette technique dans la caractérisation des polymères traités par les procédés de fluoration sera explicitée dans la suite de cette partie.

### 1.2. La théorie.

Une population  $N$  de noyaux atomiques placés dans un champ magnétique  $B_0$  constitue un véritable oscillateur de fréquence propre  $\omega_0$ . Lorsque cet oscillateur est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il absorbe son énergie puis la dissipe par relaxation. Si la fréquence de l'onde est égale à  $\omega_0$  alors l'absorption de l'énergie sera maximale. La relaxation permet l'étude de ce phénomène.

Deux modèles vont décrire la résonance magnétique nucléaire. Le premier, le modèle quantique, est une description du niveau atomique, au contraire du second, le modèle classique, qui propose une vision plus globale du phénomène. Seule la description classique sera abordée afin de simplifier le plus possible la description de cette technique.

Il faut tout d'abord rappeler que le noyau d'un atome possède un moment magnétique  $m$  soumis à un couple de force lorsqu'il est placé dans un champ magnétique  $B_0$ . Les équations de la mécanique classique permettent de prévoir le mouvement du vecteur  $m$ . Celui-ci possède un mouvement de rotation dont le moment angulaire est parallèle au champ  $B_0$ . Ce mouvement est appelé mouvement de précession de Larmor à la vitesse  $\omega_0$  (ou à la fréquence  $\nu_0$ ) (**Figure 116**).

En outre, des noyaux identiques tournent à la même vitesse et dans le même sens. Projeté sur l'axe  $Oz$  parallèle à  $B_0$ , leurs vecteurs ne peuvent prendre que deux orientations différentes  $m = \pm \frac{1}{2}$  (cas le plus simple, lorsque  $I = 1/2$  pour  $^1H$ ,  $^{19}F$  et  $^{13}C$ ), les autres étant interdites. La relation de Larmor relie alors la fréquence à l'intensité du champ magnétique (équation (70)).

$$\omega = \gamma B_0 \tag{70}$$

Cette relation fait intervenir la grandeur  $\gamma$  qui définit le rapport gyromagnétique. Il est caractéristique du noyau étudié. Le moment magnétique macroscopique  $M$  est relié à la somme vectorielle de tous les moments élémentaires des noyaux composant l'échantillon. Les noyaux dit  $N_+$  ont pour moment magnétique  $m_+ = +\frac{1}{2}$  et ceux dit  $N_-$   $m_- = -\frac{1}{2}$ .

Leur somme entraîne donc un moment  $M$  qui est statistiquement orienté suivant  $B_0$  car il représente la somme d'un très grand nombre de moments. La population des deux niveaux est régie par la loi de Boltzmann (équation (71)).

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{-(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})h\omega_0}{kT}} = e^{\frac{-h\omega_0}{kT}} \tag{71}$$

L'énergie d'un niveau résout l'équation (72).

$$\mathbf{E} = -\gamma\hbar\mathbf{m}\mathbf{B}_0 \quad (72)$$

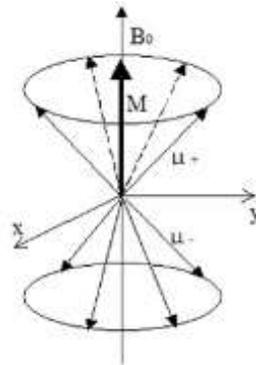


Figure 116. Mouvement du moment magnétique élémentaire  $M$  dans un champ magnétique  $B_0$ .

Lorsqu'une onde électromagnétique oscillante est appliquée dans un solénoïde perpendiculaire à  $B_0$ , un champ magnétique oscillant  $B_1$  perpendiculaire à  $B_0$  est généré. Le moment magnétique  $M$  va alors s'incliner par rapport à  $O_z$  (et  $B_0$ ) et tourner autour de  $B_0$ . Après l'arrêt de l'oscillation du champ  $B_1$ , le moment magnétique  $M$ , va reprendre sa position initiale c'est à dire parallèle à  $B_0$ .

Le basculement du moment magnétique nucléaire par rapport à sa position initiale est habituellement quantifié par l'angle parcouru plutôt que par l'énergie transférée nécessaire à ce basculement. Cet angle est proportionnel à l'intensité de l'onde et à la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN du solide (très intense) permettent des durées d'émission très brèves (quelques microsecondes). Il s'agit alors d'impulsions de radiofréquence, parfois appelées impulsions d'excitation. Ainsi, on parle d'impulsions de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ , lorsqu'à la fin de l'impulsion, l'aimantation a été basculée de  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ . Des impulsions de  $90^\circ$  ou de  $180^\circ$  sont généralement utilisées (Figure 117).

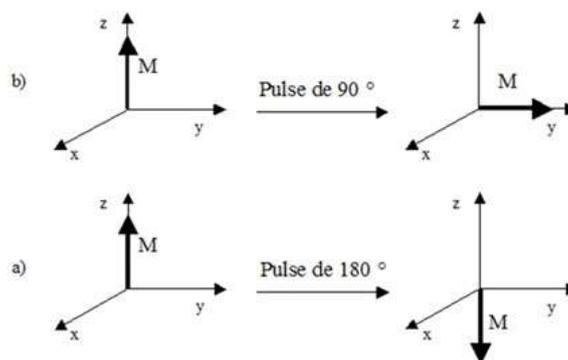


Figure 117. Exemples d'impulsions RMN : (a) impulsion de  $180^\circ$  et (b) et  $90^\circ$ .

Le signal RMN enregistré correspond à la variation de l'aimantation lors de son retour à l'équilibre qui s'effectue selon une évolution complexe. Pour décrire ce retour à l'équilibre, il est important de définir deux composantes de l'aimantation nucléaire dans un repère  $O_{xyz}$  dont l'axe  $O_z$  est parallèle au champ magnétique et le plan  $O_{xy}$  représente un plan perpendiculaire (Figure 118).

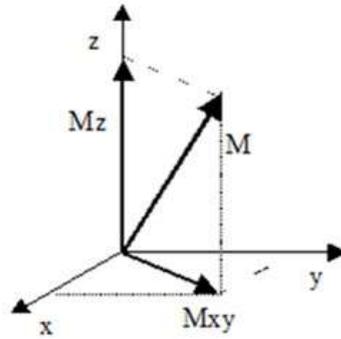


Figure 118. Décomposition du vecteur  $M$  en ses composantes longitudinales  $M_z$  et transversale  $M_{xy}$ .

A chaque instant de son évolution, le vecteur moment magnétique peut être décrit par sa projection sur la direction de  $B_0$  appelée composante longitudinale notée  $M_z$ , et sa projection sur le plan perpendiculaire à  $B_0$  appelée composante transversale notée  $M_{xy}$ . A l'équilibre, la composante transversale est nulle, et la composante longitudinale a une valeur maximale  $M_0$ . Après une impulsion de  $90^\circ$ , la composante longitudinale est nulle et la composante transversale est maximale. Le retour à l'équilibre à partir de cette position peut être décomposé en deux mouvements élémentaires dits de précession et de relaxation.

### ***1.2.1. Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay ou FID).***

Sitôt écarté de sa position d'équilibre, le vecteur moment magnétique est animé d'un mouvement de rotation autour du champ magnétique  $B_0$ . Ce mouvement de rotation est désigné sous le terme de précession. L'adjectif « libre » que l'on ajoute souvent au terme de précession fait référence à l'arrêt de la contrainte que représente l'impulsion d'excitation. La fréquence de ce mouvement de précession est égale à la fréquence de résonance de l'aimantation, donnée par la relation de Larmor.

### ***1.2.2. La relaxation de l'aimantation nucléaire***

Ce phénomène représente son retour proprement dit à la position d'équilibre. En d'autres termes, ce retour correspond à la disparition de l'aimantation transversale et à la récupération de l'aimantation longitudinale. Deux durées caractéristiques sont définies : l'une pour la récupération de l'aimantation longitudinale, l'autre pour la disparition de l'aimantation transversale.

### ***1.2.3. Le temps de relaxation longitudinale $T_1$ (spin-réseau).***

Après l'impulsion de radiofréquence, l'aimantation longitudinale retourne vers sa valeur d'équilibre. On montre que la vitesse de retour, noté  $dM_z/dt$ , de l'aimantation longitudinale est, à chaque instant  $t$ , proportionnelle à la différence entre l'aimantation longitudinale  $M_z(t)$  et sa valeur d'équilibre  $M_0$ . Le coefficient de proportionnalité a la dimension inverse d'un temps, et est exprimé par la constante  $1/T_1$  (équation (73)).

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (73)$$

La constante de temps  $T_1$  définie par ces relations est appelée temps de relaxation longitudinale (ou temps de relaxation spin-réseau). Cette relation montre que si le temps  $T_1$  est court, la vitesse de retour de l'aimantation est grande, ce qui signifie que l'aimantation longitudinale revient rapidement vers sa position d'équilibre, alors qu'un temps  $T_1$  long signifie à l'inverse un retour lent vers la position d'équilibre.

Comme  $T_1$  est un temps caractéristique d'échange entre les molécules et le réseau, il est fonction de la dynamique moléculaire et donc de la température. L'évolution du  $T_1$  permet dès lors d'identifier les caractéristiques du mouvement.

#### *1.2.4. Le temps de relaxation transversale $T_2$ (spin-spin).*

A l'équilibre, l'aimantation transversale est nulle, puisque l'aimantation est strictement parallèle au champ magnétique. Dès la fin d'une impulsion de  $90^\circ$ , l'aimantation transversale commence à décroître. La décroissance est d'abord rapide puis d'autant plus lente que l'aimantation transversale diminue. Plus précisément, la vitesse de décroissance, notée  $dM_{xy}/dt$  est, à chaque instant  $t$ , proportionnelle à l'intensité de l'aimantation transversale  $M_{xy}(t)$  (équation (74))

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}(t)}{T_2} \quad (74)$$

Là encore, la constante de proportionnalité a une dimension inverse d'un temps ; elle est notée  $1/T_2$ . Dans cette expression, le signe '- ' signifie simplement que l'aimantation transversale décroît. Cette relation permet de définir la constante de temps  $T_2$  appelée temps de relaxation transversale (ou temps de relaxation spin-spin).

Dans le cas d'un FID (signal temporel) possédant plusieurs signaux RMN issus de noyaux non équivalents, celui-ci devient extrêmement difficile à interpréter car les différentes contributions sont difficilement séparables. Une transformée de Fourier du signal temporel est donc effectuée et un signal fréquentiel est obtenu, où toutes les contributions au FID se traduisent par autant de pics à des fréquences différentes.

Les spectres en RMN du solide reflètent en général les contributions des différentes interactions qui sont assez importantes dans les solides : Zeeman (interaction entre le spin nucléaire et le champ  $B_0$ ), dipolaire (interaction dipôle – dipôle à travers l'espace), quadripolaire (spin  $> 1/2$ ), déplacement chimique anisotrope (effets d'écrans). Il est donc essentiel, pour pouvoir obtenir des informations, de séparer ou de supprimer les effets des différentes interactions. Un certain nombre d'expériences RMN (séquences impulsives) permet de supprimer ces interactions.

### 1.3. Les séquences RMN.

#### 1.3.1. La séquence « simple ».

Il s'agit de la séquence la plus simple, elle consiste en une seule impulsion de 90°, la FID est enregistrée immédiatement après un temps mort dû à l'électronique (**Figure 119**). Le temps minimum entre deux séquences (appelé temps de recyclage d1) est égal à environ cinq fois T<sub>1</sub>, temps nécessaire au rétablissement de l'aimantation selon z. Pour chaque composé et chaque noyau, les paramètres sont optimisés : la puissance de l'impulsion en fixant son temps entre 3,5 et 5,5 μs et le temps de recyclage.

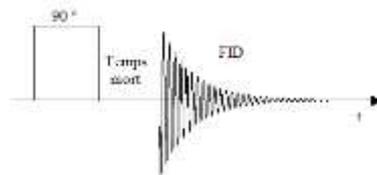


Figure 119. Représentation schématique de la séquence « simple ».

#### 1.3.2. La séquence de saturation-récupération

Cette séquence est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin réseau T<sub>1</sub>. Pour ce faire la séquence utilise cinq impulsions de 90°, permettant de basculer l'aimantation dans le plan XY (saturation) (**Figure 120**). Une dernière impulsion de 90° permet d'enregistrer le FID après un temps variable (récupération). La courbe M<sub>z</sub>(t) est ainsi construite et l'équation suivante (75) permet d'en extraire la valeur T<sub>1</sub> (**Figure 121**).

$$M_z(t) = M_0 \times \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad (75)$$

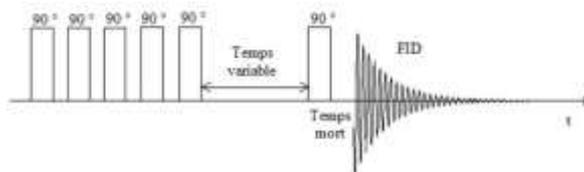


Figure 120. Représentation schématique de la séquence de saturation-récupération.

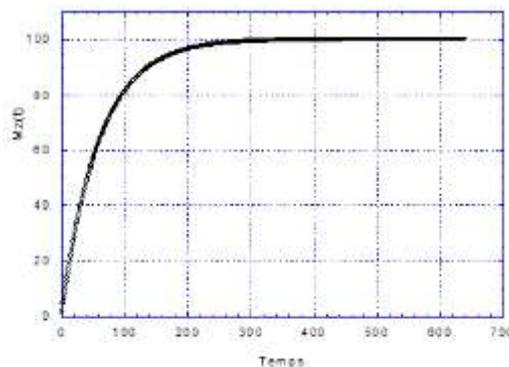


Figure 121. Courbe de récupération de l'aimantation après saturation.

### 1.3.3. La séquence d'écho solide.

Les signaux RMN pour les solides étant dans la majorité des cas très courts, la non possession du début du FID, coupé par le temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition, peut s'avérer préjudiciable quand il s'agit de quantifier le nombre de noyaux impliqués. L'utilisation d'une séquence d'« écho solide » est alors indispensable. Elle permet de mesurer le signal complet en s'affranchissant du temps mort.

La séquence employée pour les solides est la suivante : deux impulsions de  $90^\circ$  déphasées de  $90^\circ$  séparées d'un temps  $\tau$ . L'acquisition débute à ce même temps  $\tau$  après la seconde impulsion (**Figure 122**).

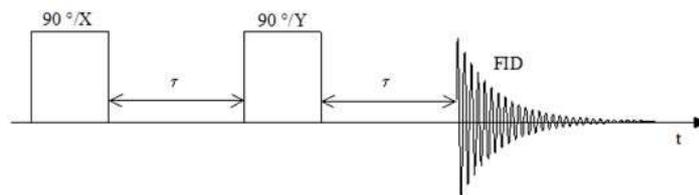


Figure 122. Représentation schématique de la séquence d'écho-solide.

### 1.3.4. La séquence CP-MAS.

Certains noyaux comme le proton  $^1\text{H}$  ou le fluor  $^{19}\text{F}$  possèdent une abondance élevée (100 % pour le fluor), contrairement à d'autres noyaux comme le carbone  $^{13}\text{C}$  dont l'abondance est extrêmement faible (1,1 %) ainsi qu'un temps de relaxation spin-réseau long. Un allongement très important du temps d'acquisition pour ce type de noyaux est donc constaté.

La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) (**Figure 123**) consiste à transférer l'aimantation du noyau abondant (I) vers le noyau peu abondant (S). La condition de Hartmann-Hahn (équation (76)) permet l'échange entre les deux types de noyaux (des fluors vers les carbones avec  $I=^{19}\text{F}$  et  $S=^{13}\text{C}$ ).

$$\omega = \gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad (76)$$

L'intensité du signal des carbones est alors augmentée d'un facteur égal à :  $\frac{\gamma_I}{\gamma_S} = \frac{\gamma_F}{\gamma_C} = 3,7$ .

De plus, le temps de répétition utilisé est, dans ce cas, égal à cinq fois le  $T_1$  des fluors ; le temps de relaxation des carbones, plus long, n'est plus considéré.

La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique pour qu'une seule raie fine et unique correspondant au déplacement chimique isotrope soit présente.

En pratique, des bandes de rotation peuvent apparaître. Elles sont séparées d'une valeur en Hz égale à la vitesse de rotation. Ces raies n'apparaissent que sur une largeur correspondant à la raie « statique ». Si une

vitesse suffisamment élevée est utilisée, les bandes de rotation sont déplacées à l'extérieur de la raie et elles disparaissent.

Le problème des spectres  $^{19}\text{F}$  réside dans un couplage dipolaire homonucléaire fort entre noyaux de fluor, entraînant des signaux très larges. La vitesse de rotation devrait donc être extrêmement élevée pour « éliminer » les bandes de rotation.

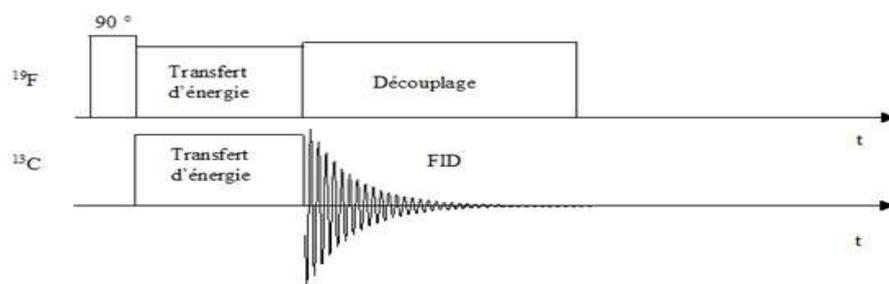


Figure 123. Représentation schématique de la séquence de Cross Polarisation (CP).

#### 1.4. L'enregistrement des spectres RMN $^{19}\text{F}$ .

La RMN est une technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des polymères fluorés. Elle permet d'étudier spécifiquement un noyau ( $^{19}\text{F}$  de nombre de spin nucléaire  $I = 1/2$ ) pour leur identification au sein du matériau. La force des interactions entre les noyaux de fluor et de carbone renseigne sur la nature de la liaison C-F et donc, indirectement, sur l'état d'hybridation des atomes de carbone présents dans la structure du polymère. Les spectres RMN ont été enregistrés en rotation à l'angle magique de 34 kHz grâce à une sonde Bruker spéciale fonctionnant avec des rotors de 4 mm. Ces mesures sont obtenues sur le spectromètre *Bruker AVANCE III* du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Université Blaise Pascal. Les conditions expérimentales utilisées et les spécificités du noyau  $^{19}\text{F}$  sont reprises dans le **Tableau 52**.

Tableau 52. Conditions expérimentales utilisées et spécificités du noyau  $^{19}\text{F}$ .

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance isotopique (%)	Fréquence de résonance (MHz)	Sensibilité relative	Référence externe	Séquence-condition $\pi/s$ – acquisition– $D_1$
$^{19}\text{F}$	1/2	100.00	282.2	0.83	$\text{CFCl}_3$	$D_1 = 3$ s Statique MAS

Contrairement à la RMN du liquide, pour laquelle le mouvement moléculaire rapide moyenne les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, celles-ci dominent les mécanismes de relaxation nucléaire dans les solides, se traduisant par un élargissement et une déformation importante des spectres. En RMN du fluor 19, le couplage dipolaire domine généralement.

## 2. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

### 2.1. Le Principe.

Si une substance paramagnétique (avec des moments de spin  $\vec{S}$  permanents non compensés mutuellement) est placée dans un champ magnétique continu ( $\vec{H}_0$ ), le moment magnétique ( $\vec{\mu}_s$ ) de l'électron se trouve dans un état énergétique caractérisé par son énergie E reprise dans l'équation (77).

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = g \cdot \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (77)$$

Avec :  $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2mc}$

g : facteur de Landé,

$\mu_B$  : magnétron de Bohr,

e : charge de l'électron,

m : la masse de l'électron.

Comme le spin de l'électron ne peut prendre que les valeurs +1/2 ou -1/2, le niveau d'énergie électronique se décompose en deux sous-niveaux énergétiques (*effet Zeeman*) : équations (78) et (79).

$$E' = -\frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad (78)$$

$$E'' = \frac{1}{2} g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad (79)$$

Pour que le phénomène de résonance d'un échantillon apparaisse, il doit être placé dans une cavité résonante, pour rendre le champ hyperfréquence  $\vec{H}_1$  de fréquence  $\nu$  perpendiculaire au champ magnétique appliqué, à l'origine de la levée de dégénérescence. On constate une modification des propriétés de résonance lorsque le champ continu et la fréquence  $\nu$  sont liés par la relation reprise dans l'équation (80).

$$\frac{H_0}{\nu} = \frac{h}{g \cdot \mu_B} \quad (80)$$

Il est aussi important de préciser que la substance considérée doit posséder un moment magnétique résultant, c'est-à-dire qu'elle doit être paramagnétique, ou posséder plusieurs électrons « célibataires » dont les moments angulaires ne sont pas saturés. D'autres entités peuvent présenter le même phénomène du fait de leur structure moléculaire : ce sont par exemple le cas des radicaux libres : le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) dont la formule est représentée dans la **Figure 124**.

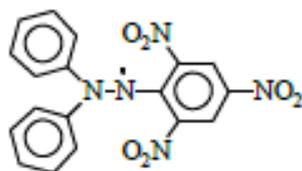


Figure 124. Représentation de la diphénylpicrylhydrazyl (DPPH).

Son spectre RPE, réalisé sur un échantillon pulvérulent conduit à une valeur du facteur de Landé  $g$  de  $2,0036 \pm 0,0002$  et permet de réaliser un étalonnage en fréquence des spectres RPE. Dans ce composé, qui peut servir d'échantillon standard pour la détermination quantitative de la densité de spins  $N_s$  d'un matériau, la concentration de radicaux libres est de  $10^{17}$  centres paramagnétiques par milligrammes. Le signal est généralement enregistré sous forme de dérivée première ou parfois de seconde dérivée d'absorption, la surface intégrale est proportionnelle au nombre de spins.

## 2.2. L'enregistrement des spectres RPE.

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre à Bande X *Brucker AVANCE DSX*. Le diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) est utilisé pour calibrer la cavité. Les paramètres d'enregistrement (gain et modulation d'amplitude) sont optimisés pour chaque échantillon analysé. La modulation d'amplitude doit rester inférieure au 1/3 de la largeur du signal le plus fin. La fréquence du champ micro-onde est de 9,649 GHz.

La RPE est une technique relativement sensible. En effet, un petit nombre de centres paramagnétiques (de l'ordre de  $10^{12}$  spin.cm<sup>-3</sup> soit  $10^6$  fois moins que la résonance magnétique nucléaire) suffisent pour fournir un signal observable. De plus, les spectres RPE sont riches en informations concernant l'échantillon :

- leur forme (gaussienne ou lorentzienne) renseigne sur le type d'interactions entre spins (**Figure 125 et 112**).

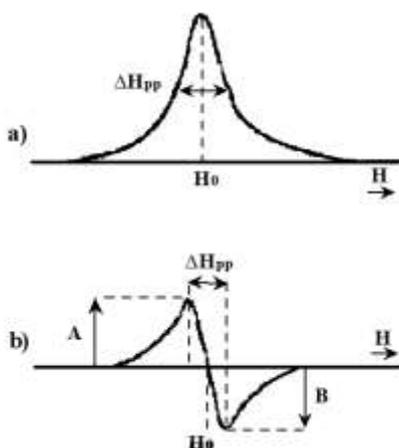


Figure 125. Forme gaussienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique  $H$ .

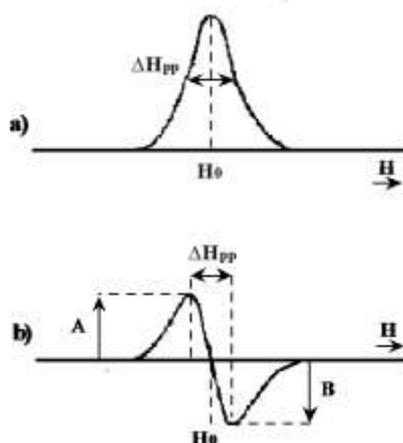


Figure 126. Forme lorentzienne des courbes d'absorption (a) et dérivée (b) en fonction du champ magnétique H.

- le facteur de Landé  $g$ , ou facteur de décomposition spectroscopique, permet d'apprécier le degré de localisation des centres paramagnétiques ( $g$  est voisin de 2 dans les radicaux libres et vaut 2,0023 pour l'électron libre).
- la largeur du spectre RPE (nommée  $\Delta H_{pp}$ ) fournit des indications sur les interactions des porteurs de spin avec leur environnement, et donc leur localisation.

Les principaux facteurs qui influencent cette largeur de raie sont :

- i°) la largeur naturelle de raie sur laquelle on ne peut agir ;
  - ii°) les interactions spin-réseau ;
  - iii°) les interactions spin-spin : le mécanisme le plus important d'élargissement du signal de résonance ; les spins voisins forment des champs magnétiques locaux qui s'ajoutent aux champs extérieurs.
  - iv°) les interactions d'échange quand la concentration de spins est grande ; ceux-ci sont alors proches les uns des autres et leurs orbitales atomiques se recouvrent.
- la symétrie du signal (rapport  $A/B$ ,  $A$  et  $B$  définissent l'intensité du signal de part et d'autre de la ligne de base) peut être reliée à la conductivité de l'échantillon.
  - la surface des spectres est directement liée au nombre de spins présents dans l'échantillon. La détermination de la densité de spins est réalisée à partir des courbes d'absorption (intégrale du signal) par la mesure de l'aire sous la courbe.

### 3. La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

#### 3.1. Le principe.

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS pour *X-Ray photoelectron spectrometry*) est une technique d'analyse basée sur l'émission photoélectronique. L'échantillon est irradié par une source de rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation des atomes par un effet photoélectrique. La démarche consiste à mesurer l'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons. Le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée est alors obtenu. Chaque photon X incident possède la même énergie ( $h\nu$ ) puisque le faisceau est monochromatique. On rappelle que  $h$  définit la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de l'onde lumineuse incidente.

Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison,  $E_L$  ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique met alors en évidence des pics. L'énergie de liaison résultante peut être déterminée par la relation d'Einstein (équation (81)).

$$E_L = h\nu - E_c \quad (81)$$

**Avec :**

- $E_L$  : l'énergie de liaison (en J) ;
- $E_c$  : l'énergie cinétique électronique (en J) ;
- $h$  : constante de Planck (en  $J \cdot s^{-1}$ ) :  $\sim 6,0260755 \cdot 10^{-34}$  ;
- $\nu$  : la fréquence de radiation (en  $s^{-1}$ ).

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. L'information chimique provient quant à elle des petits déplacements des pics XPS correspondant à la variation d'énergie entre les couches de valence (**Figure 127**).

Cette analyse permet d'accéder à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur voisine de 10 nanomètres. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en basant sur l'intégrale des pics.

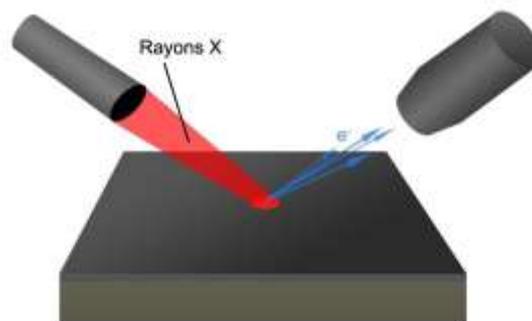


Figure 127. Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayons X.

### 3.2. L'influence de la structure et de l'environnement chimique

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliquée, mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié. On désigne cet effet par le terme de « déplacement chimique », il s'agit d'un déplacement énergétique par rapport à la valeur dans l'élément pur. Ainsi l'analyse du spectre XPS permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau. Par conséquent, l'analyse XPS permet de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau mais aussi des concentrations relatives de ces différents éléments.

### 3.3. L'enregistrement des spectres XPS.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Thermo K-alpha équipé d'un analyseur « hémisphérique » et d'un rayonnement monochromatique microfocalisé : « Al K $\alpha$  line » (la surface analysée est équivalente à 200  $\mu\text{m}^2$ ), fonctionnant à 75 W sous une pression résiduelle de  $1.10^{-7}$  mbar. L'énergie passante du spectromètre est fixée à 200 eV pour les enregistrements des spectres globaux et à 20 eV pour ceux des spectres de « cœur ». L'effet de charge sur les surfaces est réduit par l'utilisation d'un canon électronique de neutralisation qui pulvérise les électrons de faibles énergies et les ions  $\text{Ar}^+$  à la surface des échantillons. Les énergies de liaisons ont été référencées par rapport au pic identifié à 285,0 eV correspondant à la contamination de surface en carbone. Le traitement des pics a été réalisé à partir d'une ligne de base non linéaire de type Shirley. La déconvolution de ces pics a été obtenue en utilisant des fonctions Gaussiennes (70 %) et Lorentziennes (30 %). Enfin, la quantification de la composition de surface s'est basée sur les facteurs de sensibilité relative (RSF) de Scofield.

#### 4. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

##### 4.1. Le principe.

Le microscope électronique à balayage couplé à un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDS) est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériaux. Il permet de fournir des informations rapides sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation d'un canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes.

Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (**Figure 128**) :

- d'électrons dits « **secondaires** » de faible énergie (inférieure à 50 eV) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie ;
- d'électrons dits « **rétrodiffusés** » d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 eV) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

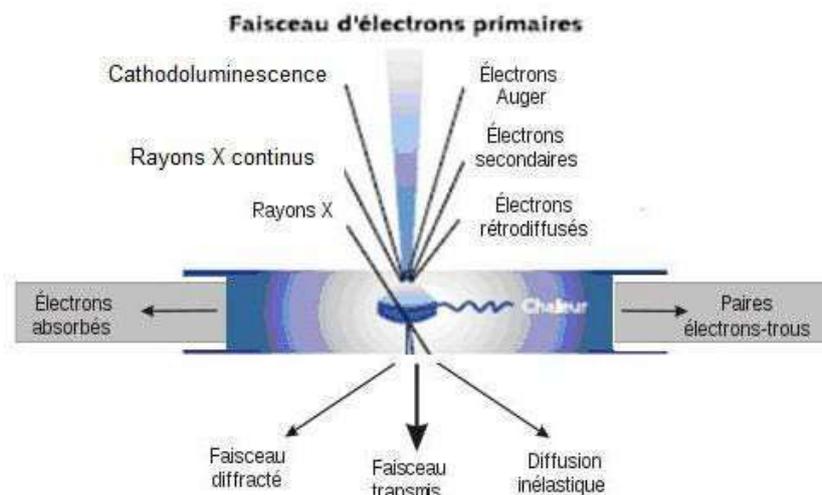


Figure 128. Schéma des interactions entre le faisceau électronique et l'échantillon.

Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut par exemple citer :

- i.* les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface ;
- ii.* les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns ;
- iii.* les paires électrons-trous ;
- iv.* la cathodoluminescence.

#### **4.2. L'enregistrement des images MEB.**

Comme nos échantillons polymères sont peu conducteurs voire isolants, des électrons s'accumulent lors de l'observation sur la surface et ne sont pas évacués ; cela provoque une surbrillance qui gêne l'observation (on dit alors que « l'échantillon charge »). Nous avons travaillé avec un vide partiel, de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa en conditions habituelles), avec une intensité de faisceau moins forte. Pour atténuer ce phénomène de « charge », nos échantillons ont été « métallisés » par un dépôt d'une couche de carbone pour rendre la surface conductrice et pouvoir enregistrer les images dans des conditions adaptées. Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à deux MEB :

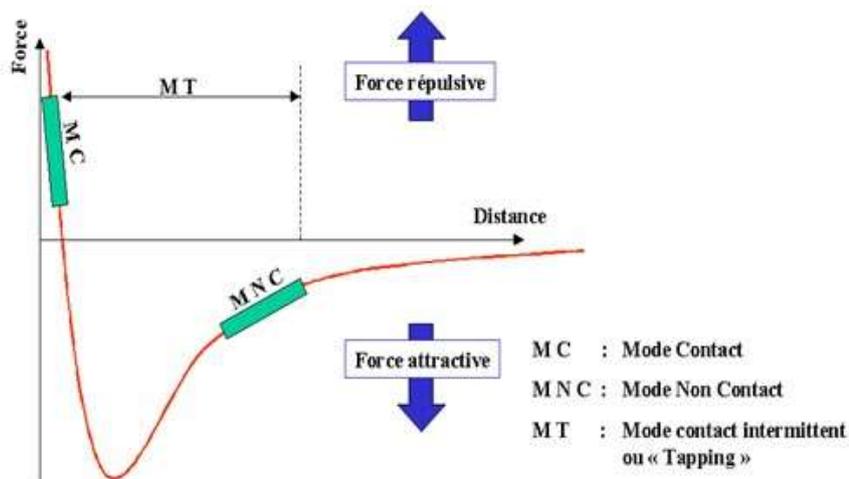
1. un MEB de la marque JEOL, *JSM5910 LV* équipé d'un détecteur EDS *Bruker EDS/SDD XFlash 5030*, fonctionnant sous vide partielle (LV) à un courant de 10 kV, avec une WD de 18,8 m et un Z de 20 mm. Cet appareil a été utilisé au sein du Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) pour enregistrer l'ensemble des cartographies.
2. un MEB ZEISS *SUPRA 55VP FEG* (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec des détecteurs de type SE, In lens, VPSE et 4QBSD, fonctionnant entre 1 et 5 kV, accessible au Centre d'Appui et de Stimulation de l'Industrie par les Moyens de l'Innovation et de la Recherche (CASIMIR) à Aubière. Les clichés ont été enregistrés à une WD de 5 mm.

## 5. Microscopie à Force Atomique.

La microscopie à force atomique (AFM) définit un second outil d'imagerie de surface original qui fonctionne cette fois sans lentille ni faisceau électronique. Le principe repose sur l'utilisation d'une pointe, extrêmement fine, que l'on approche de la surface de l'échantillon à de faibles distances (de l'ordre de l'Angström). Les interactions entre les atomes de la surface et ceux de la pointe seront mesurées. Un levier solidaire de la pointe permet d'amplifier les variations locales des forces et de les cartographier. Cette cartographie est directement liée à la topographie de l'échantillon. Cette technique permet donc d'obtenir une image en trois dimensions et un profil haute résolution de la surface de l'échantillon analysé. Tout type de matériau peut être étudié, à l'air mais aussi sous vide (*ultra vide*), sur des zones allant du nanomètre à plusieurs dizaines de micromètres.

### 5.1. Les forces mises en jeu

Dans un premier temps, lorsque la pointe s'approche de la surface, les forces d'attractions augmentent. Ensuite, si la pointe continue de se rapprocher, les forces répulsives deviennent majoritaires. La **Figure 129** rapporte la variation des forces d'interaction entre la pointe et la surface avec la distance les séparant. Cette variation suit un potentiel de type Lennard-Jones.



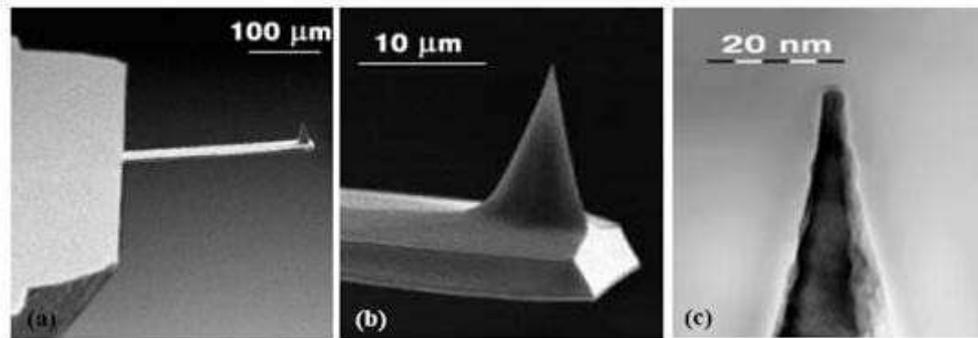
**Figure 129.** Variation des forces d'interaction pointe-surface avec la distance. Domaines d'interactions des modes de fonctionnement.

A partir de cette évolution, trois modes principaux de fonctionnement d'un AFM sont accessibles :

- le *mode contact* (MC),
- le *mode non-contact* (MNC),
- le *mode contact intermittent* (MT) (également appelé « Tapping »).

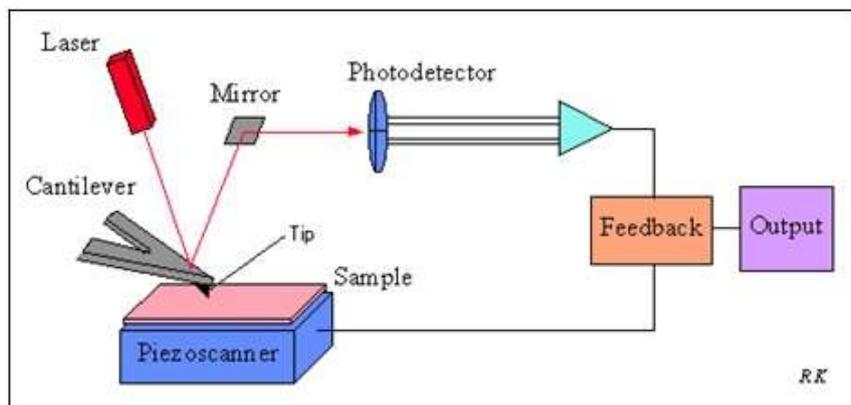
## 5.2. Instrumentation.

Le système d'amplification définit un levier où la pointe est fixée. L'ensemble peut être assimilé à un oscillateur, le levier, de forme variable, à un ressort de raideur connue (entre 0,01 et 50 N.m<sup>-1</sup>). Ainsi, en mesurant la déflexion de ce ressort à l'aide d'un faisceau laser réfléchissant au niveau de la tête du levier, on peut remonter aux forces s'exerçant à son niveau. La **Figure 130** présente un levier en nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sur lequel est fixée une pointe (également en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).



**Figure 130.** Observations par Microscopie Electronique à Balayage d'un levier utilisé en mode vibrant (a), de la pointe (b) et de l'extrémité de la pointe (c).

Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe doit être le plus petit possible, généralement compris entre 5 et 50 nm. Lors du balayage, la déflexion du levier est détectée par un système optique composé d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique (**Figure 131**).



**Figure 131.** Schéma de principe du système de détection de la déflexion du levier.

La cellule photodéetectrice est constituée de quatre diodes recevant le faisceau laser dévié par le levier défléchi. Selon les déflexions du levier, les éclaircissements de chaque photodiode changent. Ces éclaircissements sont convertis en tensions puis en unités de longueur. Les différences d'éclaircissement nous renseignent sur la position de la pointe à chaque instant. Une topographie des surfaces peut alors être obtenue.

Les déplacements de l'échantillon par rapport à la pointe sont réalisés par des céramiques piézoélectriques qui assurent les mouvements en X, Y et Z.

### 5.3. Les principaux modes de fonctionnement.

#### 5.3.1. Le mode contact.

Le mode contact fonctionne grâce aux forces répulsives formées après interactions entre les nuages électroniques des atomes situés à la surface de l'échantillon et sur la pointe de l'AFM. Ces forces sont très sensibles aux variations des distances et permettent d'étudier la topographie des surfaces par les forces d'interaction pointe/surface.

#### 5.3.2. Le mode frottement.

Il est possible de balayer la surface de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du levier. En plus de sa déflexion « normale », ce levier subit une torsion liée aux forces de frottements. Le faisceau laser est alors déplacé sur les photodiodes dans le plan horizontal. Ce mode est utilisé pour obtenir des informations sur la résolution atomique, et sur les frottements.

#### 5.3.3. Le mode vibrant

L'importance des forces mises en jeu en mode contact rend difficile l'utilisation de la pointe AFM sur des surfaces de matériaux « mous ». C'est en particulier le cas avec des matériaux organiques dont les surfaces pourraient être déformées par la pointe. On peut éviter de tels effets en travaillant à partir du mode vibrant. Un bimorphe piézoélectrique soumet le levier à des oscillations à sa fréquence de résonance (quelques dizaines à quelques centaines de kHz, selon la forme géométrique de la pointe). La pointe ne touche pas la surface mais elle l'effleure à quelques dizaines d'angström. Les forces de répulsion sont donc plus faibles que dans le cas du mode contact (**Figure 132**) Lors de l'approche de la pointe vers la surface, les forces de Van der Waals modifient la réponse en fréquence et en amplitude du levier.

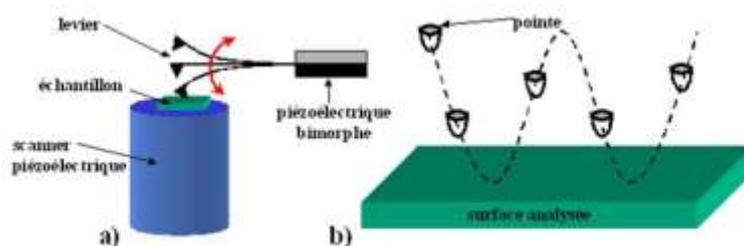


Figure 132. Schéma de fonctionnement du mode vibrant.

Suivant le mode de détection, la modification d'amplitude à fréquence donnée (modulation d'amplitude) et la modification de fréquence à amplitude donnée (modulation de fréquence) seront mesurées. Par exemple, l'asservissement de l'amplitude du levier permet de suivre le relief de la surface et d'avoir accès à la topographie de l'échantillon.

Plusieurs modes vibrants peuvent ensuite être décrits en fonction de la position de la pointe par rapport à la surface.

- Le mode « *non contact* » : lorsque la pointe oscille suffisamment « loin », sans effleurer la surface. Le problème peut être décrit de manière linéaire pour l'oscillateur équivalent.
- Le mode « *contact intermittent* » ou « *mode tapping* ». Près de la surface, le gradient des forces est trop important, le problème ne peut plus être décrit de manière linéaire. En mode contact intermittent, la mesure de la fréquence de résonance est caractéristique du gradient des forces. Ce mode permet d'identifier des couches de natures différentes. Pour cela on observe la variation de phase de l'oscillateur. Ce mode présente l'avantage de ne pas détériorer la surface et d'accéder à la topographie et aux propriétés physiques des surfaces étudiées.
- Lorsque la pointe vient effleurer la surface, les forces d'interaction induisent un décalage de phase entre la réponse du levier et le signal d'excitation (**Figure 133**). Le retard de phase mesuré est dû aux différences de propriétés viscoélastiques des couches de l'échantillon.

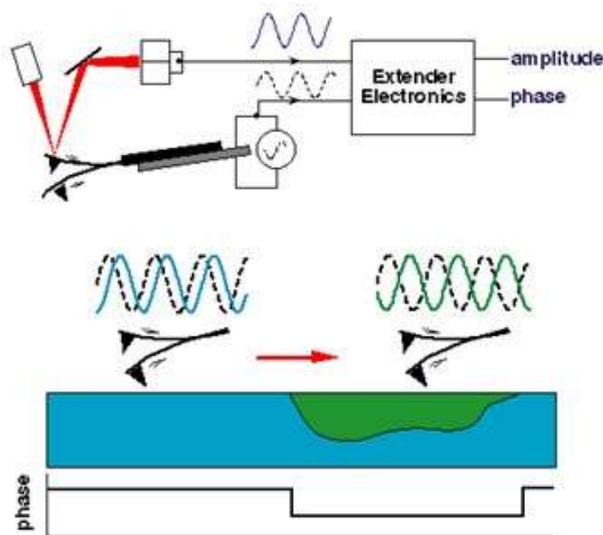


Figure 133. Principe de fonctionnement du mode vibrant en détection plane.

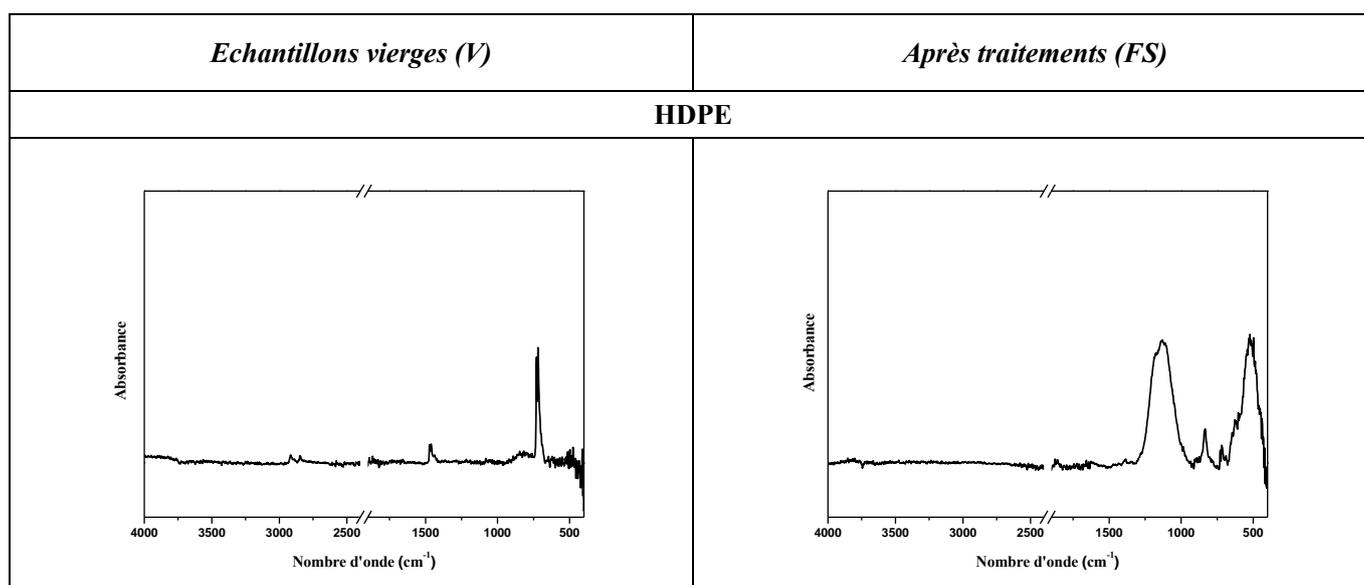
L'image topographique et l'image de détection de phase peuvent être acquises simultanément, ce qui permet d'obtenir à la fois la topographie et les propriétés physiques de la couche étudiée.

**Annexe 3. Les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.**

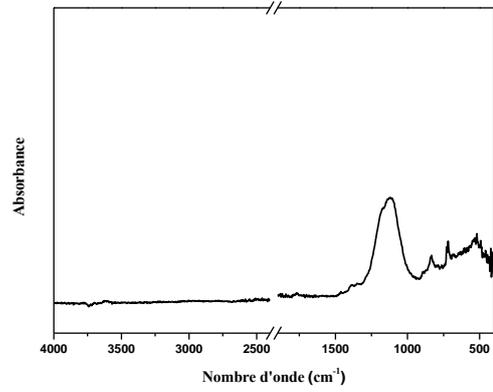
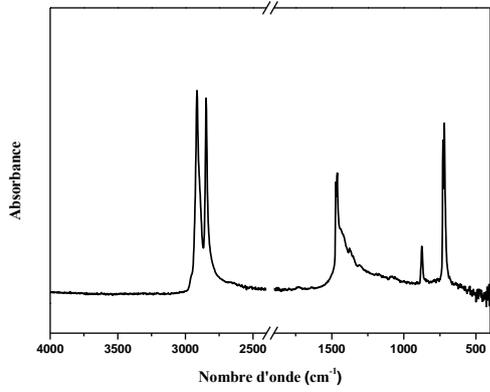
Le principe de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes à la surface ou au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, pour un matériau de composition chimique et de structure données, un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques vont permettre de le caractériser. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source. La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice et de se focaliser sur l'analyse chimique de la surface du matériau, contrairement à l'IR classique en mode transmission qui traite le volume dans son ensemble. Le montage en mode ATR requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. L'analyse en transmission est possible via l'utilisation d'un support d'analyse spécifique permettant au faisceau de traverser directement l'échantillon.

Le spectromètre utilisé pour enregistrer l'ensemble des spectres, aussi bien en mode ATR qu'en mode transmission, est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700. Le module d'enregistrement est interchangeable directement sur l'appareil. Les spectres sont enregistrés dans le domaine spectral entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution spectrale est fixée à 4  $\text{cm}^{-1}$  avec 128 accumulations.

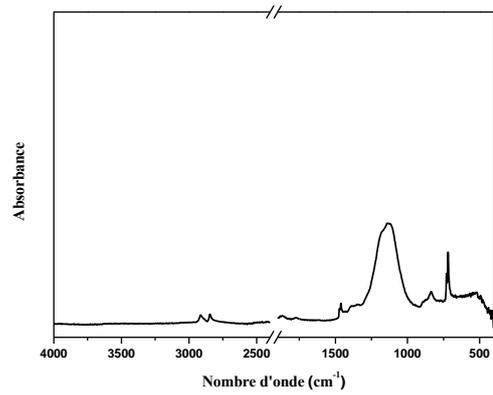
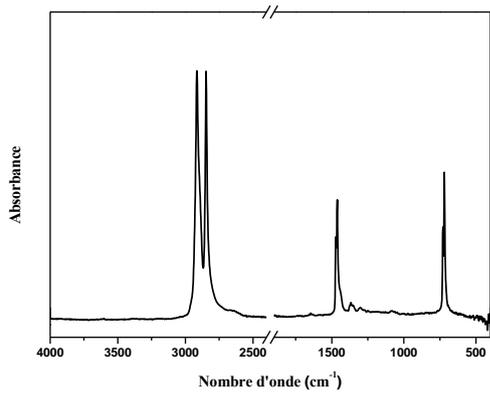
**1. Evaluation de la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions statiques.**



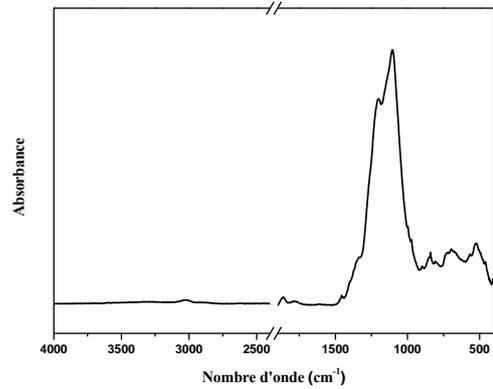
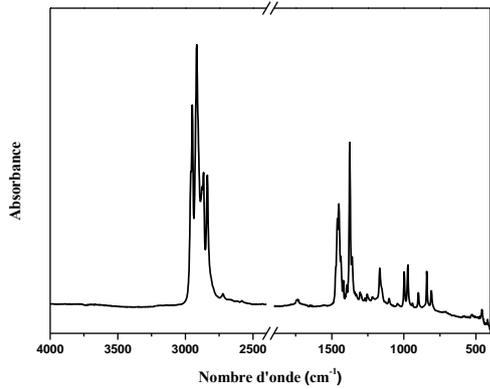
**LDPE**



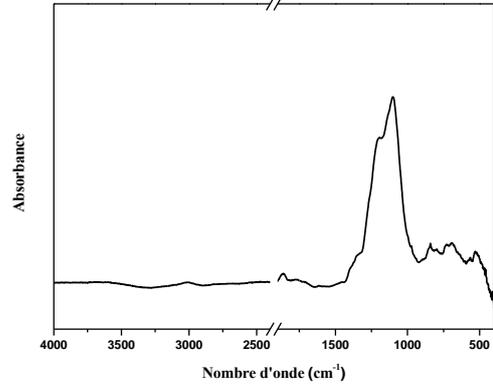
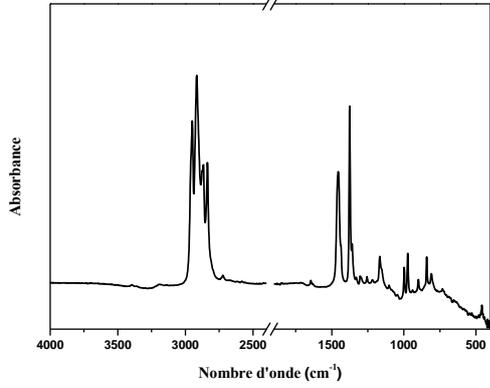
**LLDPE**



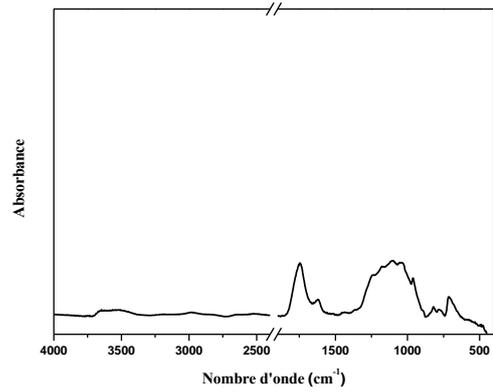
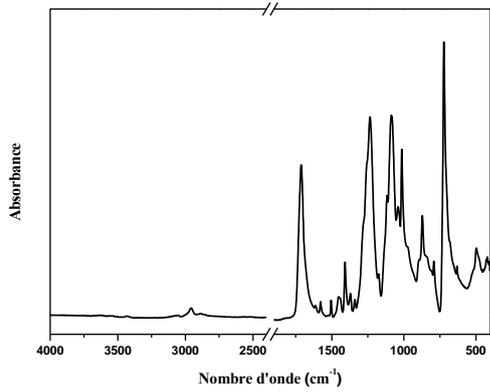
**PPHomo**



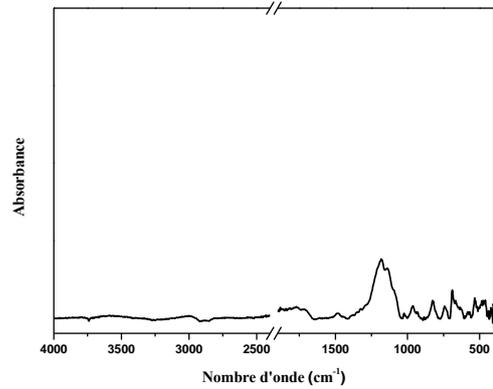
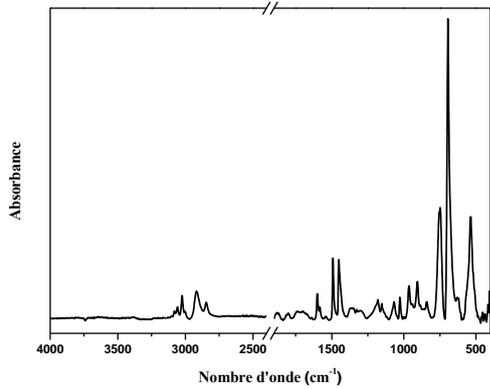
**PPCopo**



**aPET**



**PS**



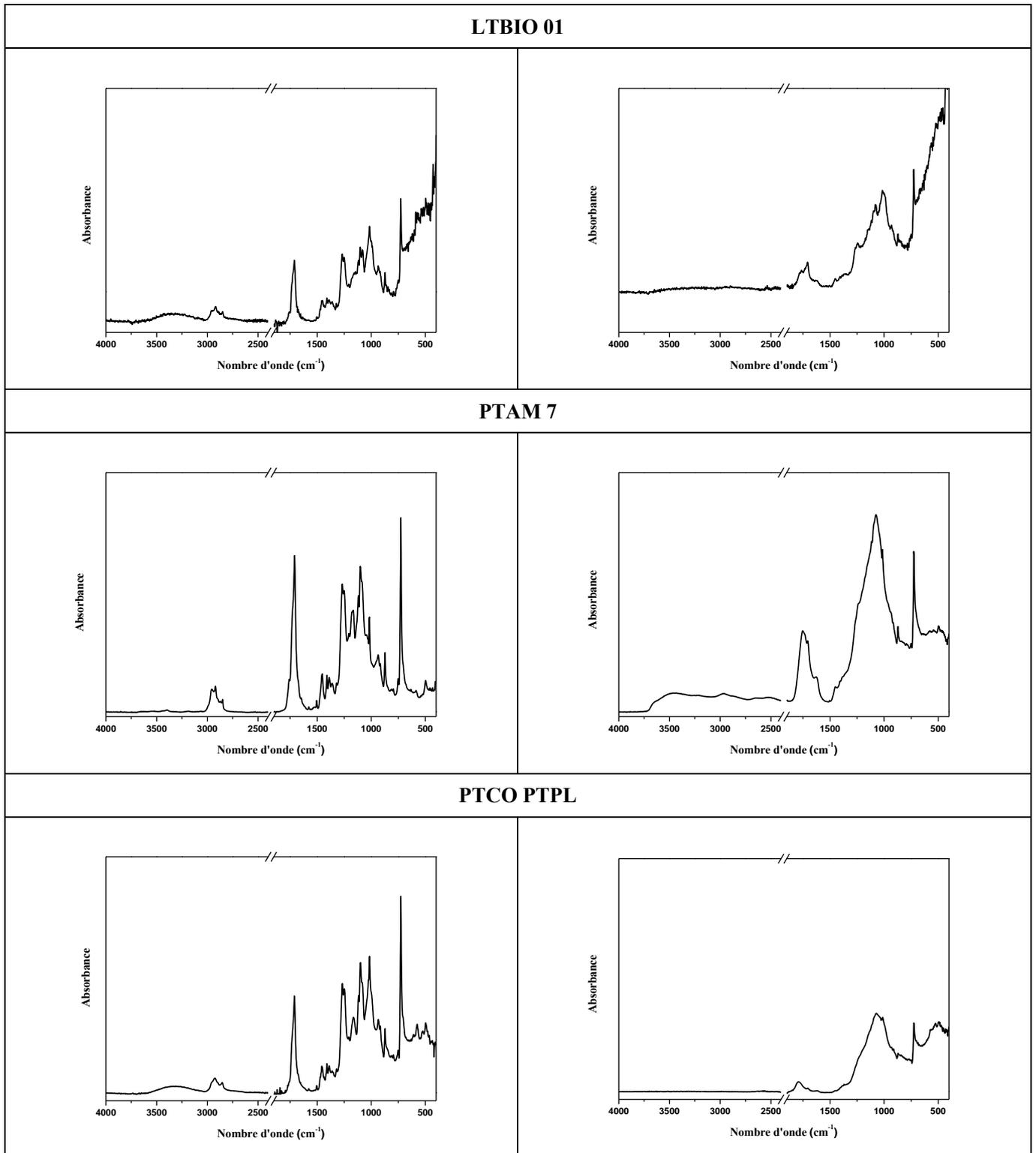


Figure 134. Spectres Infrarouges enregistrés en mode ATR des échantillons polymères vierges (colonne 1) du projet « Fluoplast » et traités par fluoruration directe en conditions statiques (colonne 2).

2. Evaluation de la réactivité des échantillons traités par fluoration directe en conditions dynamiques.

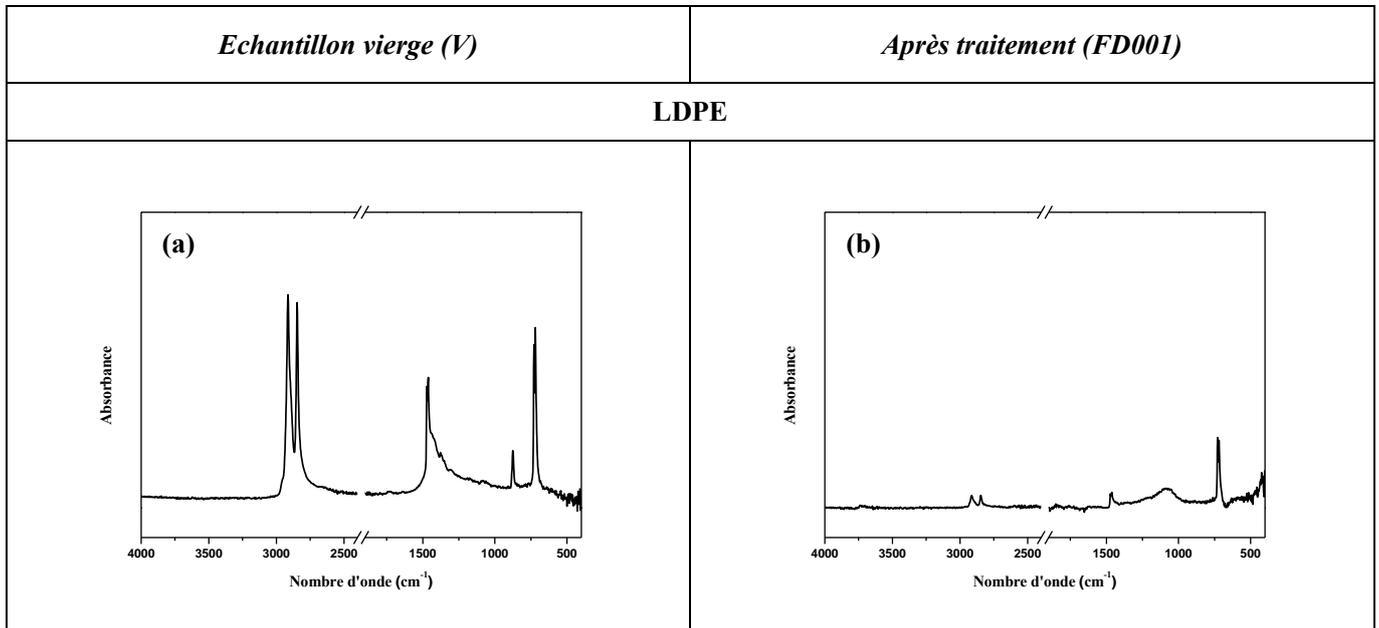


Figure 135. Spectres Infrarouges enregistrés en mode ATR sur l'échantillon LDPE vierge (a) et traités par fluoration directe en conditions dynamiques pendant 1 min. (b).

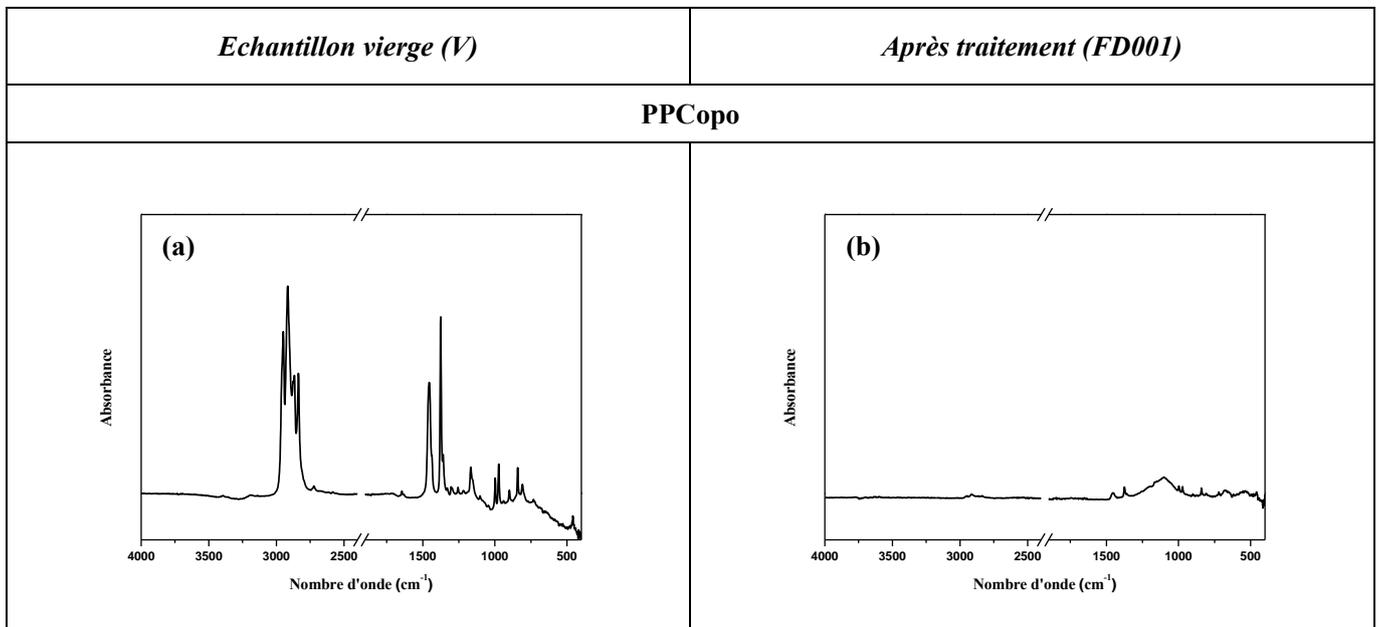


Figure 136. Spectres Infrarouges enregistrés en mode ATR sur l'échantillon PPCopo vierge (a) et traités par fluoration directe en conditions dynamiques pendant 1 min. (b).

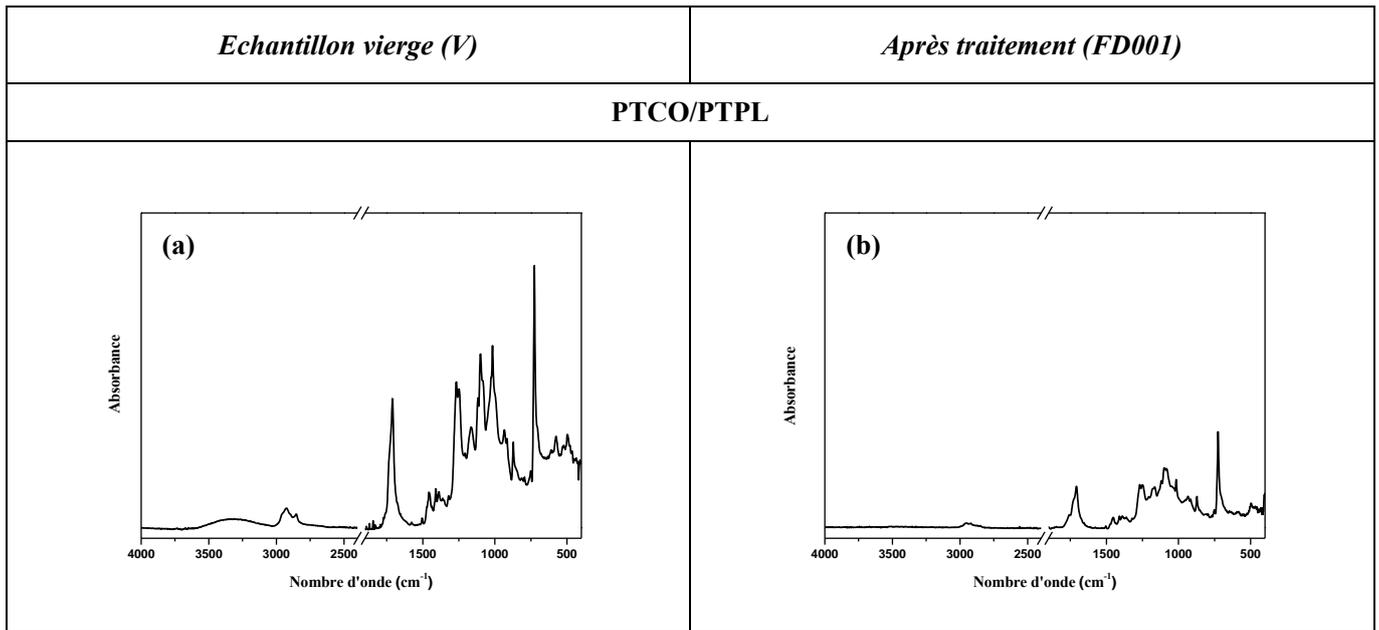


Figure 137. Spectres Infrarouges enregistrés en mode ATR sur l'échantillon PTCO/PTPL vierge (a) et traités par fluoruration directe en conditions dynamiques pendant 1 min. (b).

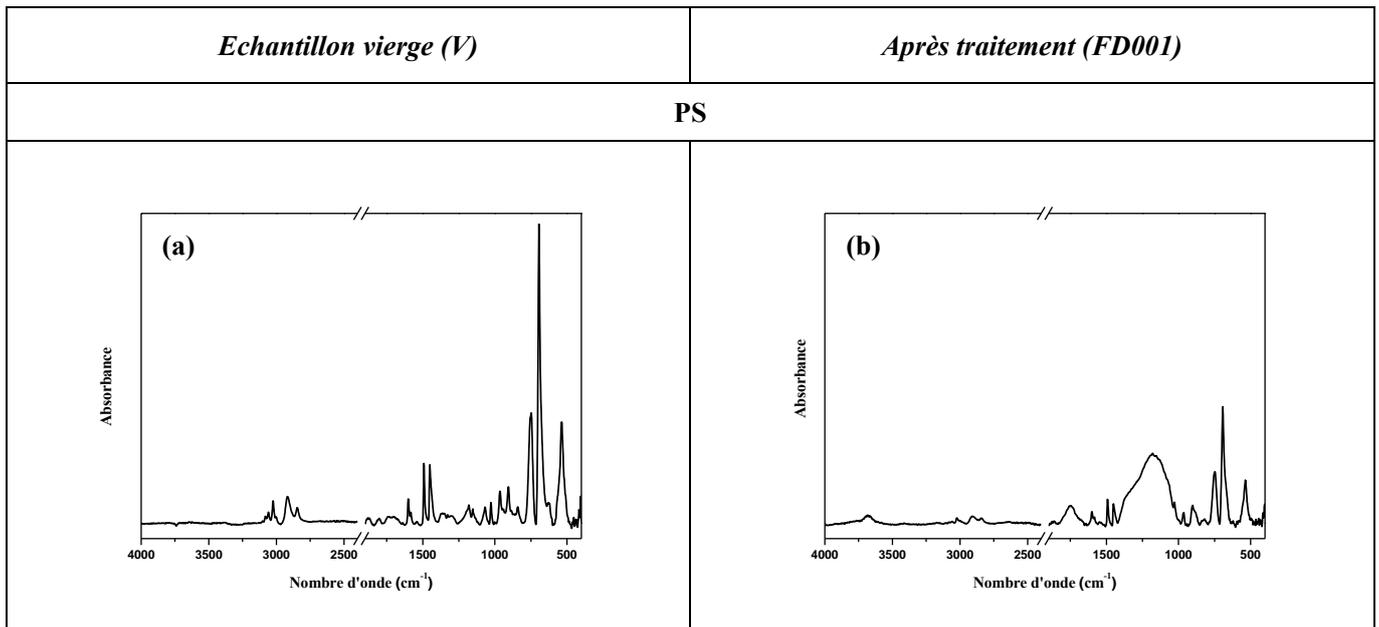


Figure 138. Spectres Infrarouges enregistrés en mode ATR sur l'échantillon PS vierge (a) et traités par fluoruration directe en conditions dynamiques pendant 1 min. (b).

## 3. Caractérisations des films après traitements par fluoration.

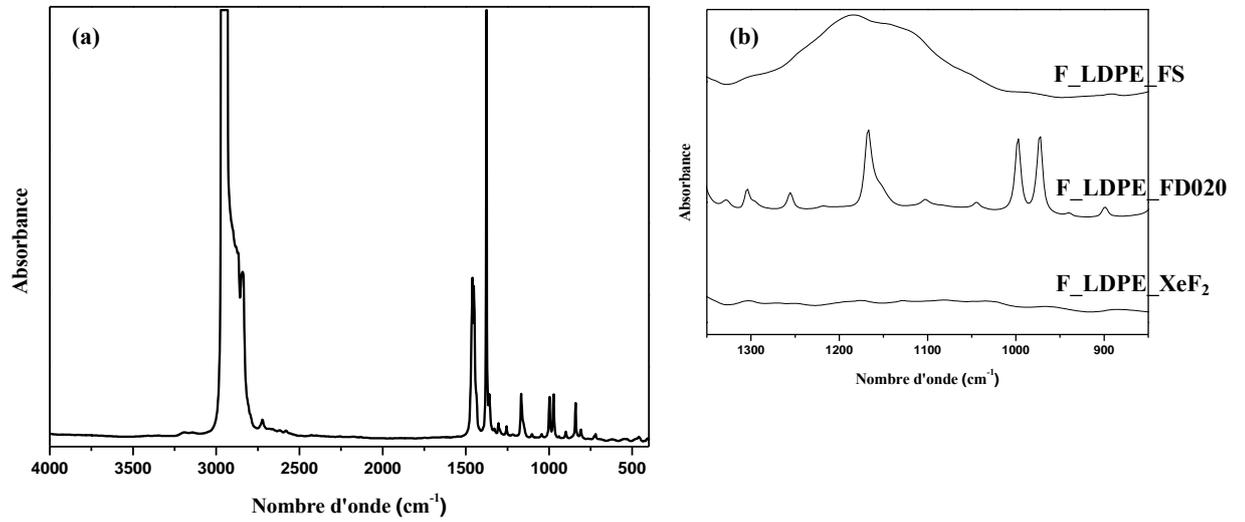


Figure 139. Spectres Infrarouges à Transformée de Fourier (mode Transmission) de l'échantillon LDPE Vierge (a) et des échantillons traités par les procédés de fluoration (b).

#### Annexe 4. Les procédés de fluoration appliqués aux autres matériaux polymères.

##### 1. La fluoration directe.

La démarche systématique sur le LDPE n'a pu être réalisée sur toutes les matières faute de temps. Les conclusions extraites du polyéthylène seront extrapolées aux autres matières, comme la formation de liaisons pendantes et leur évolution à l'air, la quasi saturation en extrême surface, lors de la fluoration directe, et la localisation dans le volume des atomes de fluor grâce au fluor atomique. Ces phénomènes seront amplifiés par la plus grande réactivité des autres matières comme révélé au début de ce chapitre.

Ces procédés ont également permis de développer une méthode de fluoration « flash » à partir d'un mélange  $F_2/N_2$  (0,5/0,5 vol), introduit pendant 10 secondes au contact du polymère à traiter. L'objectif était de se rapprocher des conditions expérimentales transposables à l'échelle industrielle. Dans cette optique, les paramètres de fluoration directe en conditions dynamiques ont été optimisés en fonction de la durée de fluoration appliquée. En effet, il a été démontré précédemment dans ce chapitre qu'une faible durée de fluoration (1 min) permettait d'atteindre une composition chimique de surface optimum. En d'autres termes, la surface des échantillons traités réagit de manière spontanée avec le réactif fluoré utilisé.

Pour valider l'intérêt de ces traitements, l'homogénéité à la surface des échantillons a tout d'abord été vérifiée par spectroscopie Infrarouge (mode ATR) et cartographie MEB couplée EDS. L'optimisation de ces traitements a ensuite été réalisée en fonction des mesures d'énergie de surface. En effet, il était important d'augmenter de manière significative ces grandeurs pour valider l'intérêt de ces traitements (**Tableau 53**). Les propriétés résultantes, tribologiques (**Tableau 54**), barrières à l'oxygène (**Tableau 55**) et à la vapeur d'eau (**Tableau 56**) ont également été validés pour chacun des échantillons synthétisés en conditions de fluoration « flash ».

Le **Tableau 53** reprend tout d'abord les résultats des énergies de surface obtenues après traitements « flashes ». L'efficacité de ces traitements est reconnue dès le contact entre le matériau et le réactif fluoré puisque l'énergie de surface est toujours augmentée d'un facteur x 1,42, x 1,68, x 1,70, x 1,96, x 1,27 respectivement pour les échantillons HDPE, LDPE, PPHomo, PPCopo et PTCO/PTPL.

Le **Tableau 54** reprend ensuite les propriétés tribologiques des surfaces traitées dans les conditions d'analyses choisies (**Tableau 30**). La tendance observée pour l'échantillon F\_LDPE\_FD020 se retrouve pour ces mesures. En effet, les films fluorés en conditions « flash » se rompent presque instantanément (< 10 cycles). Le léger décalage avec la rupture instantanée constatée sur l'échantillon vierge permet de valider une certaine efficacité de ces traitements quant à la modification de la résistance des films. D'autant plus que le coefficient de frottement enregistré avant ruptures est généralement inférieur à celui de l'échantillon vierge. L'épaisseur de la couche fluorée formée s'avère insuffisante dans ces conditions de fluoration pour modifier sensiblement ces propriétés dans ces conditions de test drastiques, néanmoins éloignées des forces appliquées de la mise en forme des films. Pour se rapprocher de ces contraintes, la force normale appliquée pourrait être abaissée à quelques centaines de mN (vs 1 N pour nos tests).

**Annexes.**

**Tableau 53. Mesures stabilisées d'énergies de surface réalisées sur les échantillons fluorés en conditions « FLASH » à partir de la méthode d'Owens-Wendt.**

Echantillons	Energie de surface (mN.m <sup>-1</sup> )					
	De l'échantillon vierge			De l'échantillon fluoré en condition « flash »		
	$\gamma_{\text{Polaire}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{Dispersive}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{Tot}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{Polaire}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{Dispersive}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{Tot}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )
<b>HDPE</b>	1,2	31,9	33,1	22,0	25,0	47,0 (x 1,42)
<b>LDPE</b>	2,7	22,9	25,6	18,3	24,4	42,7 (x 1,68)
<b>PPHomo</b>	13,0	17,2	30,2	12,8	38,4	51,2 (x 1,70)
<b>PPCopo</b>	3,4	23,0	26,4	8,7	43,0	51,7 (x 1,96)
<b>PTCO/PTPL</b>	19,7	19,5	39,3	14,0	35,9	49,9 (x 1,27)

**Tableau 54. Propriétés tribologiques des films synthétisés en conditions de fluoration « flash ».**

Echantillons	Coefficient de frottement ( $\mu$ )					
	De l'échantillon vierge			De l'échantillon fluoré en condition « flash »		
	$\mu_{\text{min}}$	$\mu_{\text{max}}$	$t_{\text{rupture}}$ (min)	$\mu_{\text{min}}$	$\mu_{\text{max}}$	$t_{\text{rupture}}$ (min)
<b>HDPE</b>	0,41	0,43	Instantané	0,41	0,44	< 1 min
<b>LDPE</b>	0,44	0,49	Instantané	0,39	0,41	< 1 min
<b>PPHomo</b>	0,42	0,42	Instantané	0,40	0,42	< 1 min
<b>PPCopo</b>	0,45	0,44	Instantané	0,37	0,41	< 1 min
<b>PTCO/PTPL</b>	0,49	0,49	Instantané	0,45	0,49	< 1 min

Les **Tableaux 55 et 56** reprennent les mesures de perméabilité respectivement à l'oxygène et à la vapeur d'eau enregistrées sur les échantillons fluorés en conditions « flash ». Les résultats obtenus valident l'efficacité des traitements « flashes » sur les propriétés barrières à l'oxygène. En effet, si l'on compare ces mesures avec celles réalisées sur les échantillons fluorés en conditions statiques, plus drastiques, le gain est négligeable. Ceci permet de relever l'importance de la nature chimique de l'extrême surface du matériau traité par rapport aux perméabilités. Des conditions « flashes » sont alors suffisantes pour modifier efficacement les propriétés barrières initiales des échantillons polyéthylène d'un facteur 3.

**Annexes.**

**Tableau 55. Mesures de perméabilité à l'oxygène réalisées sur les films synthétisés en conditions de fluoration « flash ».**

<b>Coefficient de transmission à l'oxygène (mL/m<sup>2</sup>.24h.atmosphère)</b>			
<b>Echantillons</b>	Echantillon vierge	Echantillon fluoré en condition « flash »	Echantillon fluoré en conditions statiques
<b>HDPE</b>	0,14	0,04	0,04
<b>LDPE</b>	0,15	0,06	0,07
<b>PPHomo</b>	0,05	0,04	0,03
<b>PPCopo</b>	0,04	0,03	0,04
<b>PTCO/PTPL</b>	0,04	0,05	0,06

Cependant, concernant la perméabilité à la vapeur d'eau, les résultats obtenus ne permettent pas de définir une influence significative quant à la modification de cette propriété. En effet, la nature chimique des surfaces traitées (majoritairement polaires) ne permet pas de modifier cette grandeur.

**Tableau 56. Mesures de perméabilité à la vapeur d'eau réalisées sur les films synthétisés en conditions de fluoration « flash ». (X car non mesurable)**

<b>Perméabilité à la vapeur d'eau (g/m<sup>2</sup>/jour)</b>			
<b>Echantillons</b>	Echantillon vierge	Echantillon fluoré en condition « flash »	Echantillon fluoré en conditions statiques
<b>HDPE</b>	0,41	0,40	-
<b>LDPE</b>	0,50	0,61	0,74
<b>PPHomo</b>	0,47	0,45	-
<b>PPCopo</b>	0,48	0,46	-
<b>PTCO/PTPL</b>	X	X	X

## 2. La fluoration contrôlée.

En plus du polyéthylène basse densité (LDPE), les mécanismes de fluoration ont été étudiés sur les échantillons HDPE (**Figure 140**), PPCopo (**Figure 141**) et PS (**Figure 142**) en comparant respectivement la fluoration directe développée en mode statique et la fluoration contrôlée par  $\text{XeF}_2$ . Pour cela, la spectroscopie RMN  $^{19}\text{F}$  à 34 kHz est considérée comme une technique de choix en identifiant les groupements fluorés formés et en ciblant les mécanismes de fluoration associés. Les symboles  $\times$  et  $\circ$  font référence aux bandes de rotation des groupements respectifs CHF et  $\text{CF}_2$ . Elles sont situées à 120 ppm des bandes initiales.

### 2.1. Sur l'échantillon HDPE.

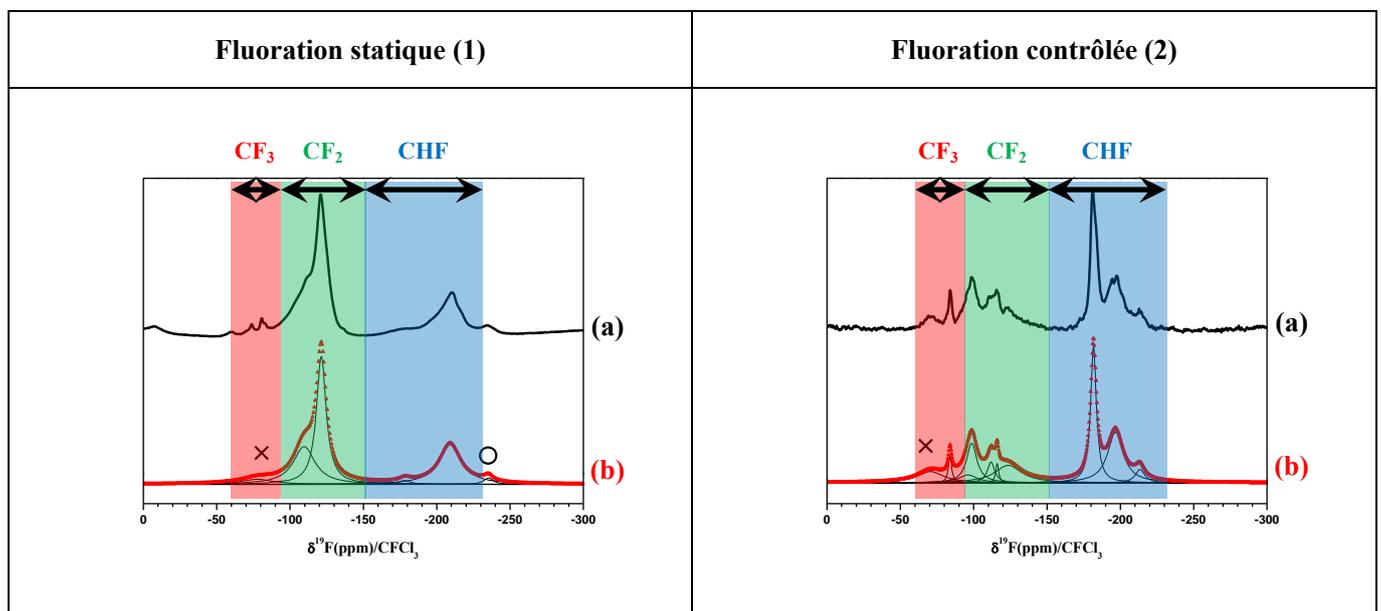


Figure 140. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS expérimentaux (a) et simulés (b) des échantillons F\_HDPE\_FS (1) et F\_HDPE\_XeF<sub>2</sub> (2).

## 2.2. Sur l'échantillon PPCopo.

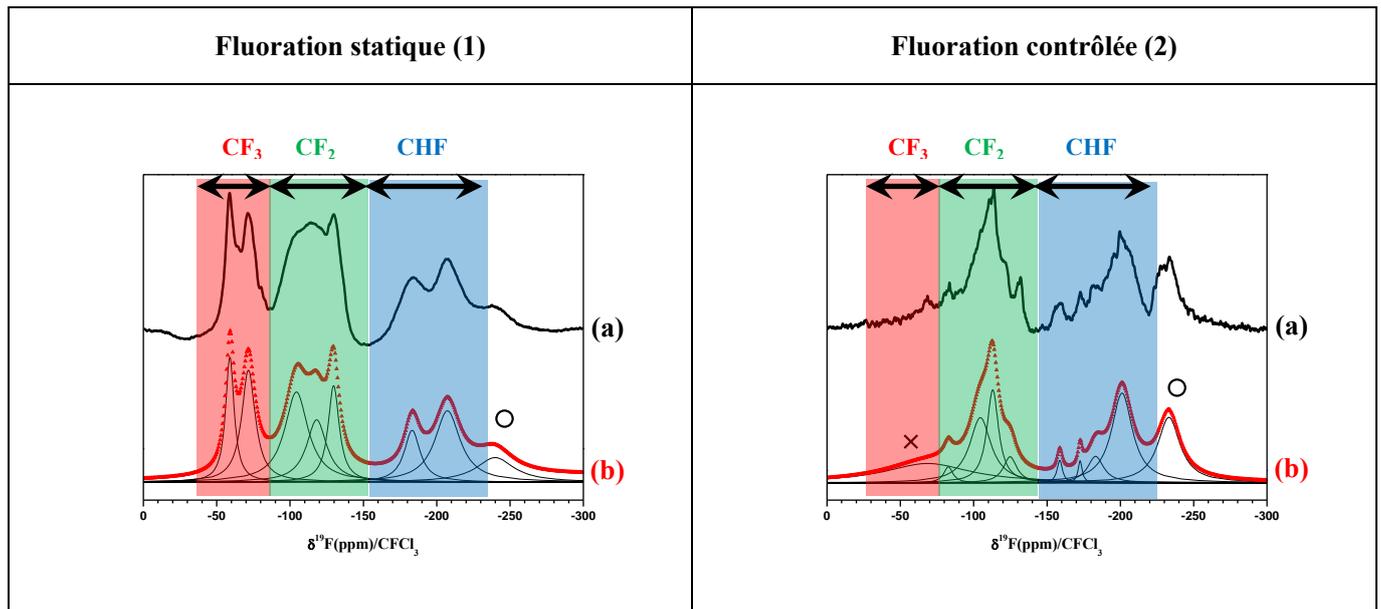


Figure 141. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS expérimentaux (a) et simulés (b) des échantillons F\_PPCopo\_FS (1) et F\_PPCopo\_XeF<sub>2</sub> (2).

## 2.3. Sur l'échantillon PS.

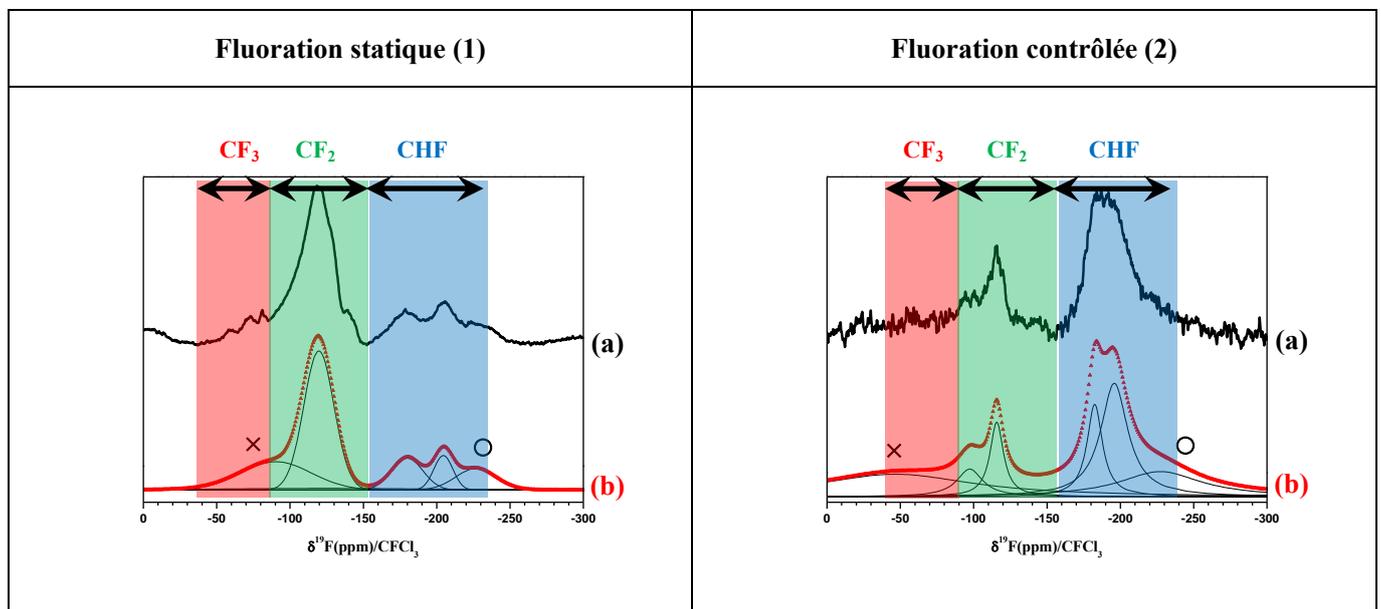


Figure 142. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  MAS expérimentaux (a) et simulés (b) des échantillons F\_PS\_FS (1) et F\_PS\_XeF<sub>2</sub> (2).

## 2.4. Bilan.

Le **Tableau 57** résume les résultats obtenus après simulations des spectres par des contributions lorentziennes. L'objectif est de quantifier la nature des groupements fluorés formés. Comme pour le LDPE, la fluoration contrôlée permet de favoriser la formation des groupements CHF, y compris pour les PP et PS. Ils restent majoritaires. Les groupements -CH<sub>3</sub> et -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sont partiellement protégés d'une perfluoruration qui formerait CF<sub>3</sub> et CF<sub>2</sub>. Ceci est aussi dû à un avancement de réaction plus faible, mais nous avons validé cela pour le LDPE à même taux de fluoruration en comparant les échantillons F\_LDPE\_FD005 et F\_LDPE\_XeF<sub>2</sub>. La quantité de CF<sub>2</sub> détecté pour l'échantillon F\_PS\_FS montre que l'aromaticité du groupement phényle est rompue.

**Tableau 57. Estimation des groupements fluorés formés en fonction des procédés de fluoruration développés sur les échantillons HDPE, PPCopo et PS.**

Echantillons	..._FS Fluor moléculaire (F <sub>2</sub> )			F/C (%)	..._XeF <sub>2</sub> Fluor atomique (F <sup>•</sup> )			F/C (%)
	CF <sub>3</sub> (%) exp. <i>th.</i>	CF <sub>2</sub> (%) exp. <i>th.</i>	CHF (%) exp. <i>th.</i>		CF <sub>3</sub> (%) exp. <i>th.</i>	CF <sub>2</sub> (%) exp. <i>th.</i>	CHF (%) exp. <i>th.</i>	
F_HDPE_	1,5 0	67,8 100	30,7 0	3,8	3,0 0	40,8 100	56,2 0	0,5
F_PPCopo_	27,2 50	46,0 33,3	22,8 16,7	3,3	2,2 50	41,1 33,3	56,7 16,7	0,7
F_PS_	- 0	73,5 92,3	26,5 7,7	23,8	11,5 0	16,5 92,3	72,0 7,7	5,3

# Remerciements

# Résumé

En raison de leurs nombreux avantages, les matériaux polymères sont aujourd'hui reconnus comme des éléments essentiels de notre quotidien. Ils composent une quantité importante d'objets de la vie courante dans lesquels ils ont souvent substitué les substances naturelles initialement utilisées. Néanmoins, pour une utilisation dans le domaine de l'emballage, ces matériaux présentent des contraintes non négligeables qui nécessitent une recherche permanente. L'amélioration et l'optimisation des propriétés d'imprimabilité, barrières aux gaz et de machinabilité représentent un enjeu crucial pour répondre aux nouvelles réglementations, législations mais aussi phénomènes sociétaux et exigences industrielles.

La solution d'étude retenue ici est de traiter la surface de matériaux commerciaux. Les différents traitements plasma, relativement bien maîtrisés sur ce type de matériaux, ont été combinés avec des procédés de fluoration, plus originaux. La fluoration directe est ainsi apparue comme une solution privilégiée du fait de son efficacité avérée sur ce type de matériaux. La maîtrise des différents paramètres intrinsèques à chaque procédé a permis d'identifier l'unicité de chaque traitement et combinaison afin d'ajuster, non seulement la morphologie, mais surtout la composition de surface des films traités en fonction des propriétés ciblées.

Des caractérisations spectroscopiques ont tout d'abord été mises en place pour identifier les mécanismes associés à chacun de ses traitements seuls ou combinés. La morphologie des surfaces a également été caractérisée par des techniques classiques de microscopie. Enfin, l'étude des propriétés résultantes et leur stabilité dans le temps ont permis de mettre en évidence l'intérêt de ces procédés pour améliorer les propriétés actuelles des films d'emballages et leur stabilité ; notamment leur imprimabilité, et leur comportement barrière aux gaz.

Mots clés : polymère, emballage, traitements de surface, fluoration directe, agent fluorant, traitements plasma, caractérisations des surfaces et du volume, imprimabilité, propriétés barrières, machinabilité.

# Abstract

Currently, polymeric materials are currently well-recognized as essential elements of our daily life due to the advantages that they exhibit, in which they can replace the originally natural products. However, the use of these materials for packaging applications has still significant drawbacks. The interest of research on polymeric materials is potentially required in order to provide a good compromise of properties such as printability, gas barrier and machinability. Aims are to follow the new regulations, laws, but also societal phenomena and industrial phenomena.

In this study, surface treatments were directly applied on material polymers dedicated to packaging applications. Plasma treatments, relatively well mastered, were combined with original fluorination processes. In comparison, direct fluorination was effectively used to increase polymer properties. Each treatment and their combination were carried out with various intrinsic parameters under control to adjust both surface morphology and surface composition of treated polymers according to targeted film properties.

Spectroscopic characterizations were first monitored to identify the mechanisms associated with each treatment (alone or in combination). Surface morphology was also observed on standard microscopic techniques. The resulting properties and their long-termed stability were carried. These studies highlight the effectiveness of those treatments to improve the current properties of packaging films and stability: including printability, and barrier properties.

Keywords: polymer, packaging, surface treatments, direct fluorination, fluorinating agent, plasma treatments, surface and volume characterizations, printability, barrier properties, machinability.