Modification des propriétés aux interfaces d'homopolymères par des copolymères fluorés

Gianangelo Ghitti

▶ **To cite this version:**

Gianangelo Ghitti. Modification des propriétés aux interfaces d'homopolymères par des copolymères fluorés. Polymères. Université de Liège, 1994. Français. NNT : . tel-01340840

HAL Id: tel-01340840
https://hal.science/tel-01340840

Submitted on 9 Jul 2016

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.

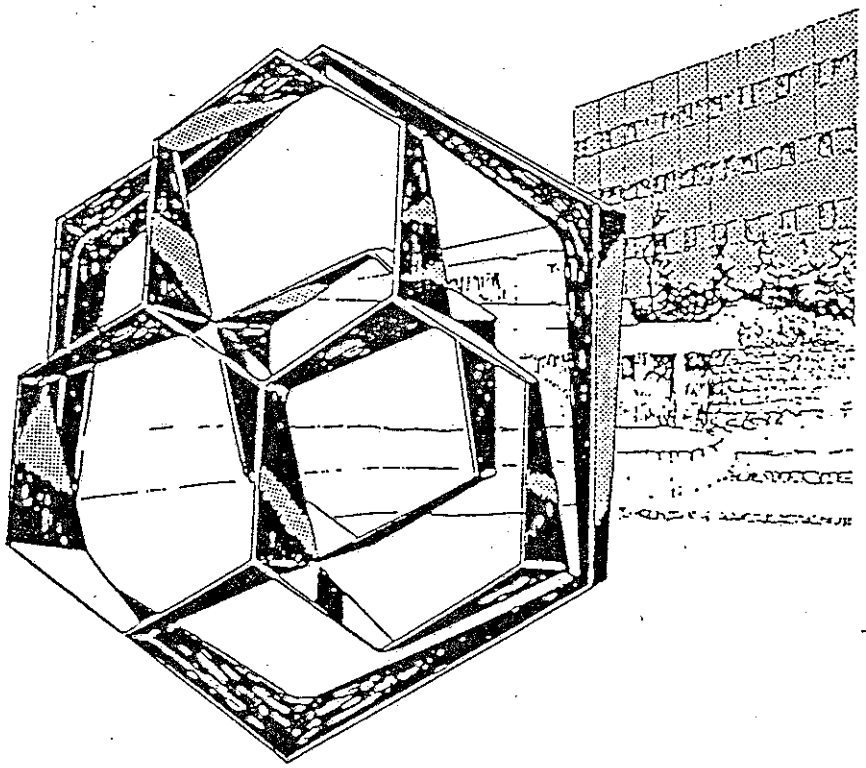
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIEGE

Faculté des Sciences

Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) (Profs. Ph. TEYSSIE et R. JEROME)

MODIFICATION DES PROPRIETES AUX INTERFACES D'HOMOPOLYMERES PAR DES COPOLYMERES FLUORES



Soutenue publiquement le 27 mai 1994

Composition du jury

Prof C. Houssier (ULg président)
Prof Ph. Teyssié (ULg promoteur)
Prof J. Jérome (ULg)
Prof P. Bertrand (UCL)
Prof E. De Pauw (ULg)
Prof J. Marien (ULg)
Dr J. Riga (FNDP Namur)

Dissertation présentée par

GHITTI Gianangelo

pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Chimiques
Année Académique 1993-1994

God made Solids. But Surfaces were made by the Devil.

W. PAULI

Lorsqu'on a le plaisir d'écrire les lignes qui suivent, cela signifie le terme d'une longue et instructive aventure. Aventure qui m'a permis de côtoyer une multitude de personnes qui ont participé plus ou moins activement à la concrétisation de ce travail.

Je remercie le Professeur Emérite Ph. Teyssié, directeur du C.E.R.M., pour m'avoir initié à la science macromoléculaire et surtout pour m'avoir autorisé à réaliser cette thèse de doctorat au sein de son service.

Mes remerciements s'adressent également au Dr. R. Jérôme, chargé de cours et codirecteur du C.E.R.M., pour la confiance qu'il m'a témoigné lors des travaux pédagogiques qu'il m'a confiés autant que pour la liberté d'action qu'il m'a laissée dans mes travaux de doctorat.

Je tiens également à exprimer mes chaleureux remerciements à Monsieur le Professeur P. Bertrand, responsable de l'Unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux, à l'Université Catholique de Louvain, pour les mesures effectuées dans ses laboratoires.

Je suis heureux de remercier le Professeur J. Verbist et le Dr. J. Riga, chef de travaux, du Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, aux F.U.N.D.P. de Namur, le premier pour m'avoir autorisé à travailler régulièrement au sein de son service, le second pour la formation en E.S.C.A., tant théorique que pratique, qu'il m'a donnée, sans oublier sa constante disponibilité et son immense patience. Ce fut un réel plaisir de travailler en sa compagnie à la réalisation de deux mémoires de licence.

La chimie des composés fluorés est certainement un domaine de recherche où le Professeur B. Boutevin, directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Ecole Normale Supérieure de Chimie de Montpellier, et son équipe excellent. J'ai eu le plaisir de partager, pendant une trop courte période, son enthousiasme sous le beau soleil de Montpellier. Je le remercie tant pour son aide, son accueil et son amitié que pour les nombreuses discussions scientifiques et autres que nous avons eues. Mes remerciements vont également à sa famille et au Dr.Ig. JJ. Robin pour l'aide et la chaleur humaine qu'ils n'ont témoignées lors de mon séjour.

Ma reconnaissance s'adresse tout spécialement au Dr. J. Marien, chargé de cours à la Faculté des Sciences Appliquées; sans son aide, ce travail n'aurait probablement pas abouti. Il m'a formé en spectrométrie de masse d'ions secondaires tant sur les fondements théoriques qu'au niveau expérimental.

Il m'a mon seulement confié son installation de mesure, mais m'a accordé toute sa confiance. Nous avons eu de très nombreuses et fructueuses discussions. Sans sa patience et sa disponibilité, les aspects fondamentaux de cette recherche n'auraient jamais été mis en évidence.

La spectrométrie de masse, technique en plein essor, permet de résoudre des problèmes dans des domaines aussi variés que la biologie, l'environnement ou la science des matériaux. Je remercie chaleureusement le Dr. E. Depauw, chargé de cours à la Faculté des Sciences Appliquées, non seulement de m'avoir permis, de m'initier à cette technique d'avenir mais également pour sa confiance et l'autonomie qu'il m'a donnée au sein de son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur C. Houssier, Doyen de la Faculté des Sciences pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier, la S.A. CAMECA (Courbevoie) pour les mesures réalisées dans son laboratoire ainsi que l'Université de Liège pour les trois mandats d'assistant qu'elle m'a accordés.

Je remercie pour leur collaboration les nombreuses personnes que j'ai côtoyé au sein des divers laboratoires qu'il m'a été donné de fréquenter.

Rencontré en première candidature en Sc. Chimiques, une amitié qui dure depuis, un travail sur un sujet de thèse commun, de nombreuses discussions scientifiques et autres, toujours là quand on a besoin de lui, aimable et patient, pour toutes ces raisons c'est un réel plaisir de remercier mon ami Serge Petitjean.

Enfin, c'est avec tout mon amour que je remercie ma compagne Marie-Rose, pour le soutien, la compréhension et l'infinie patience qu'elle m'a témoignés tout au long de ces années.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

STRATEGIE DE LA RECHERCHE 2

A) PARTIE CHIMIQUE 5

Introduction 5

CHAPITRE I ASPECTS THEORIQUES 6

I-1 Synthèse du POLYSTYRENE-ESTER-FLUORE (PS-COO-Rf) 6
I-1-1 Procédé d'estérification "acide - alcool" 6
I-1-2 Procédé par estérification "chlorure d'acide - alcool" 7

I-2 Synthèse du télomère du PMMA avec le tétrahydro-1,1,2,2,-perfluorooctanthiol PMMA-S-Rf) 8

I-3 Synthèse de copolymères séquencés P(MMA-b-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle) 10
I-3-1 Par voie radicalaire 10
I-3-2 Par voie anionique 11

I-4 Synthèse du P(MMA-b-perfluorohexyl-2-éthyl-acrylate) 12

I-5 Techniques de caractérisation des molécules synthétisées 13

CHAPITRE II ASPECTS EXPERIMENTAUX

II-1 Techniques de caractérisation des molécules synthétisées 14
II-1-1 La chromatographie par exclusion (G.P.C.) 14
II-1-2 Spectrométrie R.M.N. 14

II-1-3 Spectrométrie I.R. 15
II-1-4 Analyse thermique (D.S.C.) 15
II-1-5 L'analyse élémentaire 15
II-1-6 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S. Statique) 15
II-1-7 Spectroscopie de photoélectrons (X.P.S.) 15

II-2 Synthèse des macromolécules fluorées 16
II-2-1 Préparation des appareillages 16
II-2-2 Préparation des solvants et des monomères 17
II-2-3 Synthèse du PS-COO-RF 19
II-2-3-1.Préparations préalables 19
II-2-3-2. Synthèse 19
II-2-3-3 Caractérisations 20
II-2-4 Synthèse du télomère PMMA-S-Rf 25
II-2-4-1 Synthèse sous pression réduite 25
II-2-4-2 Synthèse à pression atmosphérique 26
II-2-4-3 Caractérisation 26
II-2-5 Synthèse du copolymère P(MMA-b-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle) par voie anionique 29
II-2-5-1 Synthèse 29
II-2-5-2 Caractérisations 30
II-2-6 Synthèse du PMMA-PMATRIFE par voie radicalaire 33
II-2-6-1 Synthèse des télomères (PMMA-OH, PMATRIFE-OH) 33
II-2-6-2 Dosage des fonctions alcools 33
II-2-6-2-1 Préparation et étalonnage des réactifs 33
II-2-6-2-2 Dosage du télomère 33
II-2-6-3 Couplage des télomères 34
II-2-7 Synthèse du P(MMA-b-perfluorohexyl-2-éthylacrylate) 36
II-2-7-1 Synthèse 36
II-2-7-2 Caractérisations 37

B) PARTIE PHYSICO-CHIMIQUE 41

CHAPITRE III ASPECTS THEORIQUES 41

III-1 Aspect thermodynamique 41
III 1-1 Electronégativité 41
III-1-2 La mouillabilité 44
III-1-3 Energie de surface d'un solide 45
III-1.4 Phénomènes physiques à l'origine de la composante dispersive de l'énergie libre superficielle 45
III-1-5 Phénomènes physiques à l'origine de la composante non dispersive de l'énergie libre superficielle 46
III-1-5-1 Effet d'orientation 46
III-1-5-2 Effet d'induction. 46
III-1-5-3 Les liaisons hydrogènes 47
III-1-5-4- Effet dû aux interactions "acide-base" ou "accepteur-donneur électron" 47

III-2 Interface solide liquide 47

III-3 Propriétés des copolymères séquencés et greffé en solution 49

III-4 Propriétés des copolymères séquencés et greffé à l'état solide 49

III-5 Mesure de la tension superficielle à l'état fondu 51

III-6 Dégradation des fluoropolymères 52

III-7 Spectrométrie de masse d'ions secondaires.(S.I.M.S.) 55

III-8 La spectroscopie de photoélectrons (X.P.S. ou E.S.C.A.) 57

CHAPITRE IV ASPECTS EXPERIMENTAUX 60

IV-1 Préparation des échantillons 60
IV-1-1 Préparation des solvants 60
IV-1-2 Préparation des matériaux polymères 60
IV-1-3 Films par évaporation lente du solvant (E.L.) 62
IV-1-4 Films par spin casting (S.C.) 63
IV-1-5 Préparation des plaques par " malaxage-pressage" 66

IV-2 Mesure de la mouillabilité par la méthode des "cotons tiges". 68

IV-3 Mesure de l'angle de contact 69

IV-4 Mesure de la tensiométrie à l'état fondu par la méthode de la goutte pendante 70

IV-5 Mesure de la tension superficielle des solutions 72

IV-6 Etablissement des profils de concentration d'un composé organique dans une matrice de polymère ("depth profiles"). 73

IV-6-1 Profil de concentration par microtomie 74

IV-6-1-1 Théorie 74

IV-6-1-2 Procédure expérimentale 75

IV-6-2 Profil de concentration par spectrométrie S.I.M.S. 77

IV-6-2-1 S.I.M.S. semi-dynamique; méthode originale de décapage par atomes rapides 77

IV-6-2-2 Caractéristiques du canon ION TECH 78

IV-6-2-3 Mesure des caractéristiques du faisceau 78

IV-6-2-4 Faisabilité du procédé 81

IV-6-3 Profils par line scan 84

IV-6-3-1 Profil par line scan E.S.C.A. 84

IV-6-3-2 Profil par line scan S.I.M.S 86

IV-7 Réalisation de traitements thermiques sous atmosphère contrôlée 86

CHAPITRE V. ANALYSE DES SYSTEMES MODELES 88

V-1 Introduction générale 88

V-2 Etude des copolymères P(MMA-b-MATRIFE) 89

V-2-1 Introduction 89

V-2-2 Incorporation du MF121 dans une matrice de PMMA 90

V-2-3 Influence de la durée du traitement thermique 99

V-2-4 Etude de la stabilité thermique des matrices et du copolymère 100

V-2-4-1 La chromatographie de perméation de gel 100
V-2-4-2 La thermogravimétrie 100
V-2-4-3 La spectrométrie I.R. 101
V-2-4-4 Extraction par des fluides en phase supercritique 101
V-2-5 Incorporation du MF121 dans une matrice de PS 103
V-2-6 Modèle théorique représentant l'évolution des copolymères P(MMA-b-MATRIFE) dans une matrice d'homopolymère 106
V-2-6-1 Dans une matrice de PMMA 106
V-2-6-2 Dans une matrice de PS 106
V-2-7 Examen des plaques M.P. 107
V-2-8 Tensiométrie à l'état fondu 108
V-2-9 Influence des paramètres moléculaires 110

V-3 Etude des copolymères P(MMA-b-perfluorohexyl-2-éthylacrylate) 112
V-3-1 Echantillons préparés par "malaxage-pressage" 118
V-3-2 Profils de concentration par spectrométrie F.T.-I.R. 119
V-3-3 Tensiométrie en solution 120
V-3-4 Tensiométrie à l'état fondu 121

V-4 Etude des polymères fonctionnalisés en bout de chaîne 122
V-4-1 Etude des PMMA-S-Rf 122
V-4-2 Etude des PS-COO-Rf 125

CONCLUSIONS GENERALES 127

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GRAPHIQUES

Annexe : polymères et copolymères fluorés

INTRODUCTION

Les propriétés de la matière ne sont pas les mêmes au sein d'une phase ou près de la limite de séparation de celle-ci et d'une phase voisine, en raison de la dissymétrie des forces intermoléculaires variées ayant leur siège dans cette zone dite "interfaciale" d'où l'existence de l'énergie interfaciale, de l'adsorption, du potentiel interfacial, etc..

Un très grand nombre de transformations chimiques ou de phénomènes physiques se produisent dans des systèmes comportant 2 phases ou plus. Le mouvement à travers chaque phase vers l'interface de molécules intervenant dans la réaction, ainsi que les réactions et les échanges de diverses natures qui se produisent à l'interface sont profondément conditionnés par la structure particulière de la zone interfaciale.

L'évolution technologique a recours de plus en plus à des matériaux sophistiqués. Les polymères de synthèse jouent un rôle de plus en plus important et se substituent de plus en plus aux matériaux traditionnels dans divers domaines d'applications. Cette percée se justifie par la grande souplesse d'adaptation des corps macromoléculaires aux exigences toujours plus spécifiques des technologies de pointe. Celles-ci requièrent, outre une tenue mécanique et thermique de haut niveau, des propriétés spécifiques telles que, par exemple: légèreté, conductivité électrique, biocompatibilité, propriétés optiques, adhésion.

L'avantage des macromolécules est de donner naissance à un très large éventail de produits : copolymères (statistiques, alternés, séquencés, greffés), alliages de polymères, matériaux composites, qui sont autant de nouveaux matériaux dérivés des homopolymères traditionnels.

On peut recourir à des copolymères à blocs (greffés ou séquencés) pour modifier les propriétés de volume aux interfaces des matériaux polymères (1). Par exemple, la séquence polaire du copolymère est compatible avec la matrice polaire et assure un bon ancrage tandis que l'autre séquence rend hydrophobe la surface. Cette modification de la propriété de surface repose sur la possibilité de diffusion superficielle du copolymère vers la surface et donc un enrichissement superficiel en copolymère. L'activité de surface de ces copolymères est aujourd'hui bien connue et en liaison avec la répulsion thermodynamique de ses composantes (2). Cette propriété a déjà été mise à profit pour modifier la tension superficielle des liquides (3), pour mettre en émulsion deux liquides non miscibles (4) et pour stabiliser la dispersions de particules solides dans un liquide (5) ou une charge dans un polymère (6).

Un nombre limité de publications se rapporte à l'étude de l'interface de systèmes polymères multiphasés, préalablement portés à l'état fondu. De même, l'influence des traitements thermiques ultérieurs sur les caractéristiques de ces interfaces, ainsi que l'interface entre le film de polymère et le substrat sur lequel il a été déposé n'ont guère été étudiées

Comprendre et analyser l'influence d'un traitement, à une température supérieure à la température de transition vitreuse (Tg) du système considéré, nécessitent de suivre l'évolution de la composition de la surface ainsi que la composition du volume sous-jacent. La nature des interactions qui existent aux interfaces conditionnera le sens de diffusion des additifs présents dans la matrice de polymère.

STRATEGIE DE LA RECHERCHE

Le premier objectif de ce travail est la modification des propriétés d'interface d'une matrice polymère polaire suite à l'incorporation de copolymères comportant une séquence fluorée.

L'influence sur les propriétés interfaciales des caractéristiques moléculaires du copolymère fluoré telles que, masse moléculaire, composition, structure et concentration dans la matrice, devrait fournir les informations nécessaires à l'élaboration d'un modèle thermodynamique du comportement de l'agent fluoré.

Nous avons choisi de synthétiser des copolymères dont une des séquences sera miscible avec l'homopolymère qui sert de matrice (polystyrène ou polyméthyl-méthacrylate), l'autre séquence comporte un groupe de taille variable, supposé de faible tension superficielle lui permettant de ségréger à la surface.

A cet effet, diverses voies de synthèses ont été envisagées, telles que :

- la polymérisation anionique vivante;
- la polymérisation radicalaire ;
- la télomérisation.

La purification des polymères synthétisés a reçu une attention toute particulière. Ce point est crucial pour les études ultérieures de surface. La présence d'impureté tensioactive (siliconée, par exemple) fausserait systématiquement les interprétations données aux résultats. Les différentes voies de synthèse proposées sont de nature à produire des polymères fluorés, soit des copolymères fluorés biséquencés, greffés ou statistiques.

La distribution de ces additifs dans une matrice dépendra fortement du mode de préparation de l'échantillon, ainsi que des traitements ultérieurs que celui-ci subira.

Les matériaux synthétisés seront conditionnés sous deux formes afin d'étudier leurs propriétés superficielles et interfaciales soit sous forme de films minces de polymères sur un substrat suite à l'évaporation d'une solution diluée, soit sous forme de plaques plus épaisses préparées par malaxage-pressage à l'état fondu.

L'influence du mode de préparation des échantillons sur leurs propriétés interfaciales est un des objectifs majeurs de ce travail. Nous avons dû mettre au point des techniques de préparation assurant une parfaite reproductibilité, tant au point de vue de l'épaisseur que de la distribution de composition du copolymère dans le volume de l'échantillon.

De manière à comprendre l'évolution macroscopique observée à la surface, il se révèle indispensable de connaître l'évolution de la composition, aussi bien, dans le volume qu'au niveau des deux interfaces opposées.

Les techniques de "depth profile analysis", bien établie dans le cas des solides inorganiques, telles que la spectrométrie Auger, la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.) ou la spectrométrie d'ions secondaire (S.I.M.S.) sont malheureusement difficilement applicables dans les matériaux organiques. Etant donné le caractère isolant des polymères et des dégâts radiatifs prohibitifs des électrons primaires, il n'est pas possible d'utiliser la spectrométrie Auger. En E.S.C.A.-angulaire, on détermine l'intensité des photoélectrons émis suivants divers angles. Cette technique ne permet d'explorer qu'une épaisseur relativement faible (~10 nm). Rutherford Backscattering Spectrometry (R.B.S.) et Forward Recoil Spectrometry (F.R.E.S.) ont été récemment utilisées pour le "depth profile" des couches superficielles (0,01 à 10 µm) de polymères (7, 8). Ces techniques ont l'avantage de ne pas être destructives, mais ont comme inconvénient une faible résolution en profondeur. La technique S.I.M.S., en mode dynamique, nécessite l'érosion continue par un faisceau ionique primaire. Cette érosion induit des artefacts (9), des effets redox (10), des altérations de compositions chimiques (11), des diffusions. De plus, les polymères étant des isolants, la charge électrique apparaissant à la surface du matériau lors du bombardement engendre de nombreux problèmes expérimentaux extrêmement difficiles à résoudre (12).

L'élaboration d'une technique de profilométrie fiable, sensible et de bonne résolution en profondeur ouvrirait les portes à un secteur de recherche, qui, jusqu'à présent, n'a été encore que fort peu exploré: l'interface "polymère - substrat". Un autre domaine de recherche relativement vierge concerne l'imagerie à haute résolution spatiale de la surface du polymère. La morphologie présente dans le volume se retrouve-t-elle en surface ?

Actuellement, il n'existe pas d'exemple relatif à des morphologies submicroniques, dues à des copolymères, visibles à la surface du matériau. La résolution spatiale de l'E.S.C.A. est de l'ordre d'une vingtaine de micromètres, soit un facteur mille trop court pour permettre la visualisation d'une morphologie du type micellaire. Par contre, les techniques S.I.M.S. permettent, en principe, l'usage de faisceaux ioniques, très ponctuels (50 à 100 nm), et sont potentiellement applicables à l'imagerie de structures submicroniques.

Le deuxième objectif du travail fut donc la mise au point de méthodes originales d'analyse des profils de concentration dans des films minces et des plaques plus épaisses de polymères, ainsi que l'imagerie de surface, par les techniques S.I.M.S, de systèmes hétérophasés organiques.

A) PARTIE CHIMIQUE

Introduction

Comme il a été dit précédemment, le but de ce travail est d'étudier l'interface de matériaux polymères.

Les molécules que nous avons envisagé d'étudier ne sont pas commerciales. Par conséquent, nous avons dû les synthétiser. Pour ce faire nous avons, au maximum, utilisé des modes opératoires existant tant dans la littérature qu'au sein du laboratoire.

Pour chaque molécule une légère description des principes théoriques concernant la synthèse envisagée sera réalisée au chapitre I. Au chapitre II nous décrirons un mode opératoire plus détaillé.

CHAPITRE I . ASPECTS THEORIQUES

I-1 Synthèse du POLYSTYRENE-ESTER-FLUORE (PS-COO-Rf)

I-1-1. Procédé d'estérification "acide - alcool"

Nous avons voulu introduire un seul segment perfluoré (C_6F_{13}) par chaîne de polystyrène.

La polymérisation vivante du styrène suivie de la désactivation par CO_2 du bout de la chaîne en croissance conduit à la formation d'une fonction acide carboxylique. Cet intermédiaire permettra d'atteindre l'objectif visé.
En effet, après avoir récupéré le polymère ainsi préparé, on estérifie le bout de chaîne par un alcool fluoré en présence d'acide sulfurique comme catalyseur. Cette dernière étape sera pratiquée dans le benzène à reflux en présence d'un excès d'alcool pendant 50 heures.

De manière à augmenter le rendement de l'estérification, on déplace l'équilibre de la réaction par élimination d'eau, à l'aide d'un dean stark.
Le polymère récupéré par filtration, après précipitation dans le méthanol, est séché à 90 °C sous vide (0,01 Pa) jusqu'à poids constant. Dans cette même opération on élimine l'éventuel l'excès d'alcool fluoré restant.

La polymérisation anionique (13) permet de maîtriser le degré de polymérisation du polystyrène formé et l'utilisation de CO_2 anhydre conduit à une fonctionnalisation élevée (>90 %). Cette dernière peut être déterminée par titrage en milieu organique à l'aide d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH).
L'intermédiaire (C) une fois isolé par précipitation et filtration sera caractérisé par GPC pour connaître sa masse moléculaire ainsi que sa polymolécularité.

Le titrage avant et après l'estérification permet de nous assurer de l'efficacité de la transformation du bout de chaîne. Par la spectroscopie IR on confirme la disparition de la fonction acide carboxylique par l'absence des bandes OH (3400 cm^{-1}) et CO (1720 cm^{-1}) et l'apparition de la bande du carbonyle de la fonction ester (1750 cm^{-1}). On complète la caractérisation par la RMN du proton, du carbone 13 et du fluor 19, ainsi que par l'analyse élémentaire (C, H, O, F).

I-1-2 Procédé par estérification "chlorure d'acide - alcool"

Une seconde voie pour obtenir une fonction C_6F_{13} en bout de polystyrène consiste en la transformation de la fonction acide carboxylique en chlorure d'acide, avant d'effectuer l'estérification. Cette approche présente l'intérêt d'être plus rapide que la précédente, car l'étape d'estérification met en présence des entités plus réactionnelles.

Au chlorure de thionyle, on additionne le polymère en une fois. Le mélange est porté à reflux. Au début de la réaction (5 min), on visualise le dégagement d'acide chlorhydrique à l'aide d'un papier indicateur de pH humidifié. Après la fin du dégagement de HCl, on laisse la réaction se dérouler pendant 3 heures.
Pour une quantité de polymère équivalente à celle synthétisée lors du procédé décrit en I-1-1, la durée totale de la réaction d'estérification est de 7 heures contre 50 heures dans le cas précédent.

Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol. La caractérisation a lieu comme auparavant, après un séchage sous vide à 90 °C jusqu'à poids constant. De manière à étudier l'influence des conditions de synthèse sur la stabilité de la chaîne macromoléculaire, nous avons eu recours à des polymères de faible masse moléculaire. Dans les 2 cas, les chromatogrammes GPC avant et après estérification ne montrent pas de variation significative des masses moléculaires ni de la polymolécularité. La réaction de fonctionnalisation n'engendre pas de dégradation significative de la chaîne hydrocarbonée.

I-2 Synthèse du télomère du PMMA avec le TETRAHYDRO-1,1,2,2,-PERFLUOROOCTANETHIOL (PMMA-S-Rf)

La télomérisation (14) se défini comme un procédé de polymérisation d'un composé polymérisable (taxogène) avec un agent de transfert (télogène).
Les produits de la réaction sont nommés télomères. Ils possèdent comme caractéristiques d'avoir des degrés de polymérisation faible. Ces faibles masses moléculaires sont dues au télogène qui lors de la polymérisation, joue le rôle d'agent de transfert.

Les amorceurs utilisés sont en général les mêmes que ceux utilisés lors des polymérisations radicalaires classiques. A titre d'exemple, les rayonnements U.V. ou gamma du cobalt 60, les peroxydes organiques ou minéraux, les composés diazoïques ou par amorçage redox. Dans notre cas, nous employons l'azobis isobutyronitrile (AIBN) comme amorceur de radicaux. L'énergie nécessaire pour amorcer la réaction est d'origine thermique.

La télomérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec des thiols en présence d'un amorceur radicalaire est bien connue et de nombreux travaux ont été publiés concernant son mécanisme et sa stéréochimie (15).
Nous avons utilisé comme thiol fluoré le tétrahydo-1,1,2,2-perfluoro-octanethiol, dans l'acétonitrile à 70 °C.
Dans ces conditions opératoires, le thiol est facilement attaqué par les radicaux provenant de l'amorceur.
Les radicaux sulfure résultant s'additionnent sur le méthacrylate de méthyle. La terminaison de la chaîne en croissance résulte de la capture d'un proton d'une nouvelle molécule de télogène (thiol).

Le nombre d'unités de MMA du télomère augmente avec la valeur du rapport de la concentration en MMA à la concentration en thiol. La valeur du degré de polymérisation moyen dépend de ce rapport, et de la quantité d'amorceur employée.
D'une manière générale, les constantes de transfert dans les réactions de télomérisation radicalaire sont déterminées à partir de l'équation de MAYO (16). Elle consiste à mesurer le degré moyen de polymérisation en nombre initial (DP_n) pour une série de réactions dont le rapport molaire R_0 des concentrations du télogène aux concentrations en monomère varie.

$$1/(\overline{DP}_n)_0 = C_T * R_0$$

$$R_0 = (T)_0 / (M)_0$$

C_T = la constante de transfert

Cette relation s'applique également aux réactions de polymérisation radicalaire en général. Dans ce cas on a :

$$1/(\overline{DP})_0 = 1/\overline{DP_0} + C_T . (T) / (M)$$

$\overline{DP_0}$ représente, selon MAYO, le degré de polymérisation sans transfert, [T] sera la concentration de l'agent de transfert et [M] la concentration en monomère.
B. BOUTEVIN (17) a développé une méthode de détermination de C_T basée sur la mesure du DP_n réel ou cumulé pour un taux de conversion donné.

L. KAI (18) a déterminé la constante de transfert du méthacrylate de méthyle au tétrahydro-1,1,2,2-perfluorooctanethiol à 80 °C dans l'acétonitrile, lorsque la réaction est amorcée par utilisation de l'AIBN. Par la méthode de B. BOUTEVIN, on obtient 0.57, valeur que nous utiliserons par la suite.

Deux processus expérimentaux sont envisageables, travailler soit sous pression réduite, soit sous pression atmosphérique. Ces approches donnent des résultats identiques. Le choix de l'une par rapport à l'autre dépendra principalement du matériel disponible.

I-3 Synthèse de copolymères séquencés P(MMA-b-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle)

I-3-1 Par voie radicalaire

La voie classique d'obtention des copolymères séquencés est sans nul doute la polymérisation anionique vivante.

Néanmoins des prépolymères, préparés par télomérisation, sont des intermédiaires intéressants. Pour obtenir les copolymères séquencés, on couple ces prépolymères à l'aide d'un composé comportant plusieurs fonctions réactives.

En effet, on prépare deux télomères fonctionnalisés en bout de chaîne par une fonction alcool. Ensuite on réunit les deux séquences par l'intermédiaire du toluène 1,4 diisocyanate (TDI) en milieu toluène anhydre, le tout catalysé par le 1,4 diazabicyclo (2,2,2) octane (DABCO) et le dilaurate de dibutylétain (DBTDL).

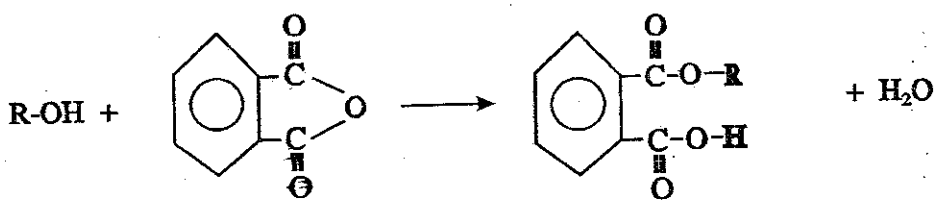
La synthèse des télomères a et b se déroule comme décrit précédemment (I-2) pour le télomère fluoré, en utilisant comme télomère le mercaptoéthanol.

Dans une réaction " one pot " on effectue le couplage des deux télomères. Dans le toluène anhydre à 60 °C en présence des deux catalyseurs, on ajoute goutte à goutte le premier télomère

Ce télomère réagira sur la NCO la plus réactive. Le suivi de l'avancement de la réaction s'effectue sur base de l'examen des spectres I.R. On doit noter l'apparition à 3300 cm^{-1} de la bande NH, de la bande N=C=O (2270 cm^{-1}) et la disparition totale de la bande OH (3500 cm^{-1}). Dès cet instant on peut additionner le deuxième télomère et laisser la réaction se poursuivre. En fin de réaction on observe la disparition des bandes OH, de la NCO (2270 cm^{-1}).

Les réactions sont menées en utilisant des quantités équimolaires. Il est donc nécessaire de doser la quantité de fonction alcool présente.

Cette détermination s'effectue par titrage (II-2-6-2) en retour de l'anhydride phtalique suivant le schéma réactionnel suivant :



I-3-2 Par voie anionique

Pour posséder une bonne maîtrise des caractéristiques moléculaires telles que la masse moléculaire et la polymolécularité, il faut avoir recours à la polymérisation vivante. Dans notre cas nous polymérisons de manière anionique la séquence de PMMA avant la séquence de matrife.

Le poly(méthacrylate de méthyle) sera préparé en utilisant comme amorceur l'anion alphaméthylstyryle formé par réaction entre le butyllithium secondaire et l'alphaméthylstyrène. En effet, cet anion n'attaque pas le carbonyle du PMMA, contrairement à un amorceur plus dur comme le s-BuLi. De plus l'alphaméthylstyrène ne polymérise pas à la température ordinaire, si ce n'est de quelques unités.
Après polymérisation de la séquence de PMMA, on ajoute le second monomère (matrife). En fin de copolymérisation on récupère le copolymère par précipitation dans un non solvant (heptane). Après filtration et séchage, on caractérise par les techniques habituelles.

Etant donné la grande sensibilité de l'amorceur et des différentes chaînes anioniques en croissance vis-à-vis de l'air et de l'humidité atmosphérique, la copolymérisation est réalisée sous atmosphère inerte selon des techniques bien au point au laboratoire.

S. Petitjean (19) qui a mis au point cette synthèse, n'a pas observé homopolymérisation du TFEMA dans ces conditions opératoires. Contrairement au MMA, le groupement carbonyle serait activé par la présence du groupement fluoré et le système d'amorçage utilisé attaquerait alors les carbonyles. Nous avons confirmé ces observations.

I-4 Synthèse du P(MMA-b-perfluorohexyl-2 éthyl-acrylate)

Notre laboratoire a étudié abondamment, depuis plusieurs années, la polymérisation vivante des (méth)acrylates. Ph Teyssié et al.(20) ont démontré l'efficacité de complexes de coordination de divers sels inorganiques dans ce type de polymérisation. Le LiCl est apparu comme étant un excellent ligand en terme de contrôle, non seulement du caractère parfaitement vivant de l'homopolymérisation des différents acrylates et méthacrylates tertiaires et secondaires dans des solvants de polarité variable, mais surtout pour la synthèse de copolymères biséquencés.

Pour la synthèse de l'intermédiaire **E** nous avons utilisé un mode opératoire publié par Varshney et al. (21). L'amorceur monofonctionnel utilisé sera comme précédemment l'alphaméthylstyryl lithium.

Une fois en possession du poly(méthacrylate de méthyle-b-tert-butylacrylate), l'obtention du copolymère fluoré souhaité est aisée. Il suffit d'effectuer le remplacement du groupe tert-butyle par le groupe perfluorohexyl-2-éthyle. Cette transestérification est aisée. Elle s'effectue en quelques heures en présence d'un excès d'alcool fluoré et catalysée par des traces d'acide paratoluène sulfonique.

Dans nos conditions opératoires la chaîne de poly(méthacrylate de méthyle) ne subit aucune modification.

I-5 Techniques de caractérisation des molécules synthétisées

Nous avons caractérisé nos copolymères par 7 techniques. Les informations recueillies concernent la composition chimique, les paramètres moléculaires et les caractéristiques thermiques.

1	G.P.C.	MM et polymolécularité
2	R.M.N.	composition et tacticité
3	I.R.	fonction chimique
4	D.S.C.	Tg
5	Analyse élémentaire	composition
6	S.I.M.S.	composition
7	E.S.C.A.	composition

Les techniques 1 à 5 sont couramment utilisées par les polymeristes. Nous ne nous attarderons donc pas à en rappeler les principes fondamentaux. Nous rappellerons le principe des techniques 6 (III-7) et 7 (III-8) qui, de plus, seront abondamment utilisées pour l'étude des systèmes modèles.

CHAPITRE II ASPECTS EXPERIMENTAUX

II-1 Techniques de caractérisation des molécules synthétisées

II-1-1 La chromatographie par exclusion (G.P.C.)

La détermination des masses moléculaires par G.P.C. sont effectuées sur un appareil HP 1090, équipé de 4 colonnes de type PLgel de Polymer laboratories.
Le chromatographe est équipé d'un détecteur UV à longueur d'ondes variable intégré et d'un détecteur à indice de réfraction (HP1037A).
Comme éluant nous utilisons le tétrahydrofuranne avec un débit de 1 ml/min à une température de 45 °C.

Les échantillons sont des solutions contenant 25 mg de polymère dans 1 ml de THF pour GPC. Préalablement à leurs injections les solutions sont passées sur des filtres de 0,45 µm (SCHLEICHER - SCHUELL)

L'étalonnage par 16 échantillons de polystyrène couvre une gamme de masse moléculaire allant de 580 à 570000 u.m.a. Les masses moléculaires déterminées pour des polymères autres que le polystyrène ne seront donc pas des masses moléculaires absolues.

II-1-2 Spectrométrie R.M.N.

Les spectres R.M.N. du proton, du carbone 13 et du fluor 19 sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker AM 400 sur des échantillons dissous dans du chloroforme deutéré.

II-1-3 Spectrométrie I.R.

Les spectres I.R. sont enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 1600. Les échantillons liquides sont placés entre deux pastilles de NaCl.
Les polymères solides sont dissous dans un solvant organique, généralement du chloroforme. Cette solution est évaporée sur une pastille de NaCl.
Les polymères peu solubles ou insolubles dans les solvants organiques usuels sont broyés avec du KBr sec. Le mélange est transformé en pastille mince.

II-1-4 Analyse thermique (D.S.C.)

Ces mesures sont effectuées sur un appareil d'analyse enthalpique différentielle du type Dupont 9000. La prise d'essai est d'environ 15 mg. La vitesse de chauffe utilisée est de 20 °C/min. Le domaine de température étudié varie en fonction de la nature de l'échantillon. Avant d'effectuer les mesures sur des polymères, il convient de vérifier la calibration de l'instrument. On détermine, dans les mêmes conditions de chauffe, la température de fusion de 2 composés témoins. Nous avons utilisé de l'indium ($T°_f$ = 156 °C) et du dotriacontane ($T°_f$ = 68.7°C)

II-1-5 L'analyse élémentaire

Toutes nos analyses élémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

II-1-6 La spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S. Statique)

Les spectres S.I.M.S. en mode statique ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Q-156-CAMECA-RIBER. L'échantillon se présente sous forme d'un film mince formé par évaporation lente d'une solution organique. Comme nous le verrons par la suite la composition en surface de tels films est fortement différente de celle du volume. A ce stade du travail uniquement l'information qualitative est utilisée pour la reconnaissance des groupements formant la macromolécule.

II-1-7 Spectroscopie de photoélectrons (X.P.S.)

Les spectres XPS ont été pris à l'aide d'un spectromètre HP5950A. Les échantillons sont préparés de la même manière que pour l'analyse S.I.M.S., les résultats sont soumis aux mêmes remarques.

II-2 Synthèse des macromolécules fluorées

Avant d'aborder les modes opératoires proprement dits, attardons-nous quelque peu sur la description de la préparation des appareillages et de quelques réactifs utilisés en polymérisation anionique vivante.

II-2-1. Préparation des appareillages

La paillasse comporte (fig. 1) :

- une rampe à azote constituée d'un tube en verre muni

D'au moins 4 robinets de sortie, d'un pressiostat à mercure, de deux desséchants en série (silicagel, hydrure calcique), d'un débitmètre détendeur, d'une bonbonne d'azote type A28 fournie par la société " l'Air Liquide ".

- d'une rampe à vide constituée d'un tube en verre muni d'au - moins 4 robinets de sortie, d'un piège à azote liquide et d'une pompe à palettes du type EDWARD d'un débit de 2 m^3/h fournie par METTLER et permettant d'atteindre un vide de ~0.01 Pa.

Les sorties des deux rampes communiquent par un tube en verre ayant la forme d'un "Y".

De manière à réaliser une étanchéité maximale au niveau des rodés présents sur les divers appareils, deux solutions sont possibles, soit utiliser de la graisse apiezon H (Shell), soit avoir recours à des joints en téflon. Néanmoins ces derniers n'assurent pas une étanchéité convenable lors du conditionnement sous vide. Moyennant une application correcte de la graisse, il n'y a pas de contamination du milieu réactionnel.

Après avoir subi un nettoyage chimique adéquat (solvants, sulfochrome, HF), les divers récipients, en Pyrex, sont conditionnés de manière à les rendre anhydres. Les appareils sont mis sous vide par raccordement à la rampe à vide au moyen de robinets à 3 voies munis d'un septum. Sous vide dynamique, on chauffe à l'aide de la flamme d'un bec Bunsen, les parois de manière à désadsorber l'eau fixée. On laisse refroidir avant d'introduire l'azote sec. Ces opérations sont répétées trois fois.

Les capillaires et les seringues utilisés sont également chauffés à l'aide de la flamme d'un bec Bunsen, sous courant d'azote sec.

II-2-2. Préparation des solvants et des monomères

Les réactifs et les solvants utilisés en synthèse anionique vivante doivent être anhydres et le rester tout au long des différentes opérations de la synthèse. Cela requiert que le transvasement entre les divers récipients se déroule sous atmosphère inerte (azote anhydre) à l'aide d'ustensiles anhydres.

Classiquement, les solvants sont reflués sur un desséchant adéquat, pendant au minimum 48 heures avant d'être utilisables. Dans notre laboratoire, les solvants sont séchés en permanence dans un dispositif à reflux.

Le THF sera séché sur du sodium en présence de benzophénone. Une coloration bleue témoigne de la présence d'un complexe formé en absence d'eau. Le toluène sera séché sur de l'hydrure calcique.

Les monomères sont séchés deux fois . La seconde juste avant utilisation et pour laquelle le déshydratant sera spécifique au monomère utilisé et sera décrit dans le mode opératoire relatif à chaque synthèse.

Le premier séchage est identique pour les différents monomères que nous avons utilisés. Le monomère est traité 48h sur de hydrure calcique avant d'être distillé sous vide (~0,01 Pa) par la technique "de la paroi chaude - paroi froide" (22). Après distillation, le monomère est conservé, à l'abri de la lumière, sous atmosphère d'azote à -18 °C. Le MMA et le styrène sont fournit par Janssen et le matrife par Norsolor.

Dans le cas des synthèses radicalaires et des télomérisations, le solvant et les monomères sont purifiés par distillation. En soi, cette opération n'est pas indispensable au bon déroulement des polymérisations. Etant donné que les produits obtenus doivent servir à l'étude de phénomènes d'interfaces, un grand degré de pureté est requis. Il apparaît dès lors évident qu'il faut apporter un maximum de soins à chaque étape de la synthèse. Cette remarque est bien évidemment générale et applicable aussi bien lors des synthèses, de la préparation des échantillons que pendant les mesures physico-chimiques.

Comme amorceur nous utilisons le s-BuLi fourni par Janssen chimica. La solution mère est diluée dans une ampoule préalablement conditionnée et contenant du cyclohexane sec.

De manière à connaître le titre exact de l'amorceur on procède à un titrage. Dans un erlenneyer de 100 ml, verser 10 ml de THF sec, 3 ml de sec Buli, 10 ml d'eau, quelques gouttes de phénolphtaléine en solution dans l'alcool et titrer par l'acide oxalique environ 0,02 M (x ml).

Dans un ballon de 100 ml conditionné deux fois, verser 10 ml de THF sec, 1 ml de dibromobutane, 3 ml de sec-BuLi et agiter, verser ensuite 10 ml d'eau, quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer par l'acide oxalique environ 0,02M (y ml)

La concentration de la solution de sec BuLi est donnée par la relation :

$C = ((x-y) * \text{conc } H_2C_2O_4) / (2/3)$

Une mole d'acide oxalique réagit avec deux moles de LiOH.

$2\ RLi + Br\text{-}R'\text{-}Br \longrightarrow R\text{-}R'\text{-}R + 2\ LiBr$

$RLi + H_2O \longrightarrow RH + LiOH$

Lors du premier titrage, nous titrons le LiOH provenant de la réaction de s-BuLi et de l'eau plus le LiOH déjà présent dans la solution d'amorceur. Dans le second, nous ne titrons que le LiOH provenant de la décomposition du s-BuLi avec l'eau.

II-2-3 Synthèse du PS-COO-RF

II-2-3-1.Préparations préalables

Dix grammes de fluorène sont séchés par distillation azéotropique à l'aide de toluène anhydre. Cette opération a lieu deux fois en utilisant à chaque reprise 80 ml de toluène anhydre.

Ensuite on dissout le fluorène dans 150 ml de toluène sec. Après quoi on introduit le n BuLi à raison de 70 % de la quantité en mole de fluorène présente. Pour éviter qu'il ne réagisse ultérieurement avec le monomère, le n-BuLi (dosé de la même manière que le s-BuLi) doit totalement réagir avec le fluorène.

On agite pendant une nuit à 40 °C, sous atmosphère d'azote. La solution devient orange. Sa conservation s'effectue sous atmosphère d'azote comme d'ailleurs les diverses opérations énumérées précédemment.

II-2-3-2. Synthèse

Après avoir subi un premier cycle de séchage et de distillation le monomère est conservé (- 18 °C), à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'azote.

Préalablement à sa polymérisation le styrène est séché en présence d'un desséchant énergique, le fluorènyl Li. Le monomère sec est récupéré par distillation sous vide.

Dans un ballon de 500 ml préalablement conditionné on introduit 250 ml de THF et 0,1 ml d'alpha méthylstyrène sec. On titre à l'aide du s-BuLi (1,3M) jusqu'à coloration rouge persistante avant d'ajouter la quantité d'amorceur calculée (3 ml). La solution est refroidie à - 78°C à l'aide d'un bain acétone carboglace, avant d'additionner le styrène (0,29 mol). La coloration du milieu réactionnel devient jaune. Après 15 minutes de réaction à - 78 °C le milieu redevient rouge signifiant par là que la polymérisation est terminée. Néanmoins le bout de chaîne conserve un caractère vivant.

A ce moment on fait barboter du CO_2 sec pendant quelque minutes. On observe une décoloration du milieu.

On termine la synthèse par l'addition de 2 ml d'une solution de HCl 2N.

Le polymère est récupéré par précipitation dans 3 l heptane (PA). Le polymère séparé par filtration est séché sous vide jusqu'à poids constant.

Fonctionnalisation

Dans un ballon de 500 ml à 2 tubulures muni à une tubulure d'un réfrigérant ascendant terminé par un bulleur, la seconde tubulure étant équipée d'un robinet à 3 voies muni d'un septum, On introduit 5 g de polymère dans 100 ml de chlorure de thionyle. Rapidement, on observe un dégagement de HCl , mis en évidence par du papier indicateur de pH humidifié. Après la fin du dégagement gazeux on laisse la réaction se poursuivre pendant deux heures. Après quoi on chasse le chlorure de thionyle. Le solide restant est dissous dans 100 ml de THF avant d'être précipité dans un litre d'heptane. On récupère le précipité par filtration et on le sèche une nuit à 80 °C sous pression réduite.

Estérification

On utilise un ballon de 250 ml à 3 tubulures, préalablement conditionné et muni, à la tubulure centrale, d'un réfrigérant ascendant terminé par un bulleur et de deux robinets à trois voies (septum) sur les deux autres tubulures. Dans ce dispositif on introduit dans l'ordre 250 ml de THF anhydre, 2.5 g de polymère fonctionnalisé en chlorure d'acide en bout de chaîne et 6.5 g d'alcool perfluorohexyl-2-éthanol. On laisse la réaction se dérouler pendant 5 heures avant de précipiter le polymère dans deux litres d'hexane.

Le polymère récupéré par filtration sera placé sous pression réduite à 80 °C pendant une nuit. Nous avons vérifié que dans ces conditions l'alcool fluoré distille et que par conséquent l'alcool restant sera complètement éliminé.

II-2-3-3 Caractérisations

Dans le cadre de ce travail deux polymères ont été synthétisés par cette technique, les caractéristiques G.P.C. sont reprises dans le tableau suivant.

	AVANT ESTERIFICATION		*APRES ESTERIFICATION*	
	$\overline{Mn}$	**Polymolécularité**	$\overline{Mn}$	**Polymolécularité**
MF29	**12 110**	**1,15**	**12000**	**1,14**
MF30	**1500**	**1,20**	**1500**	**1,2**

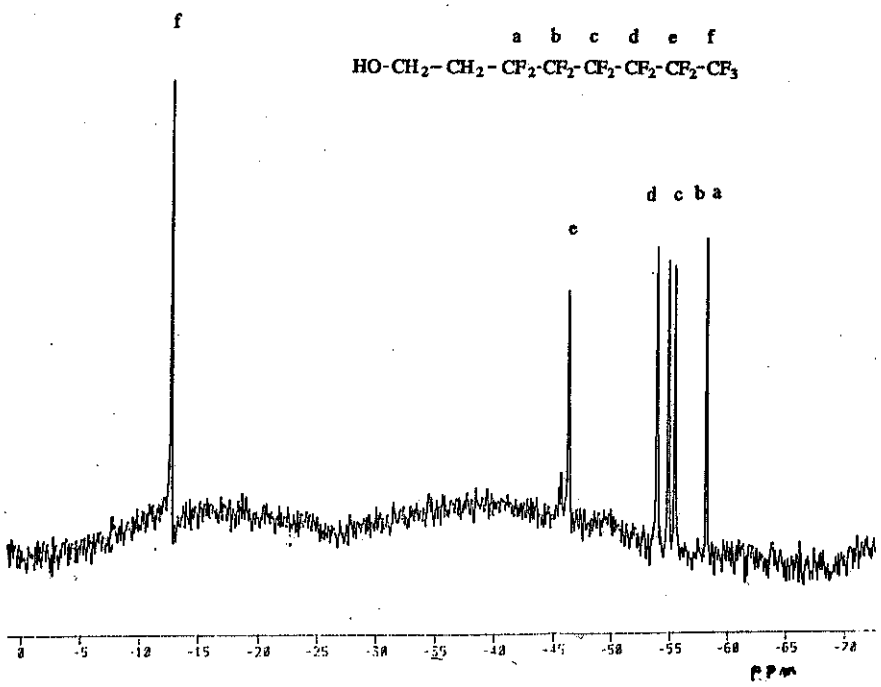
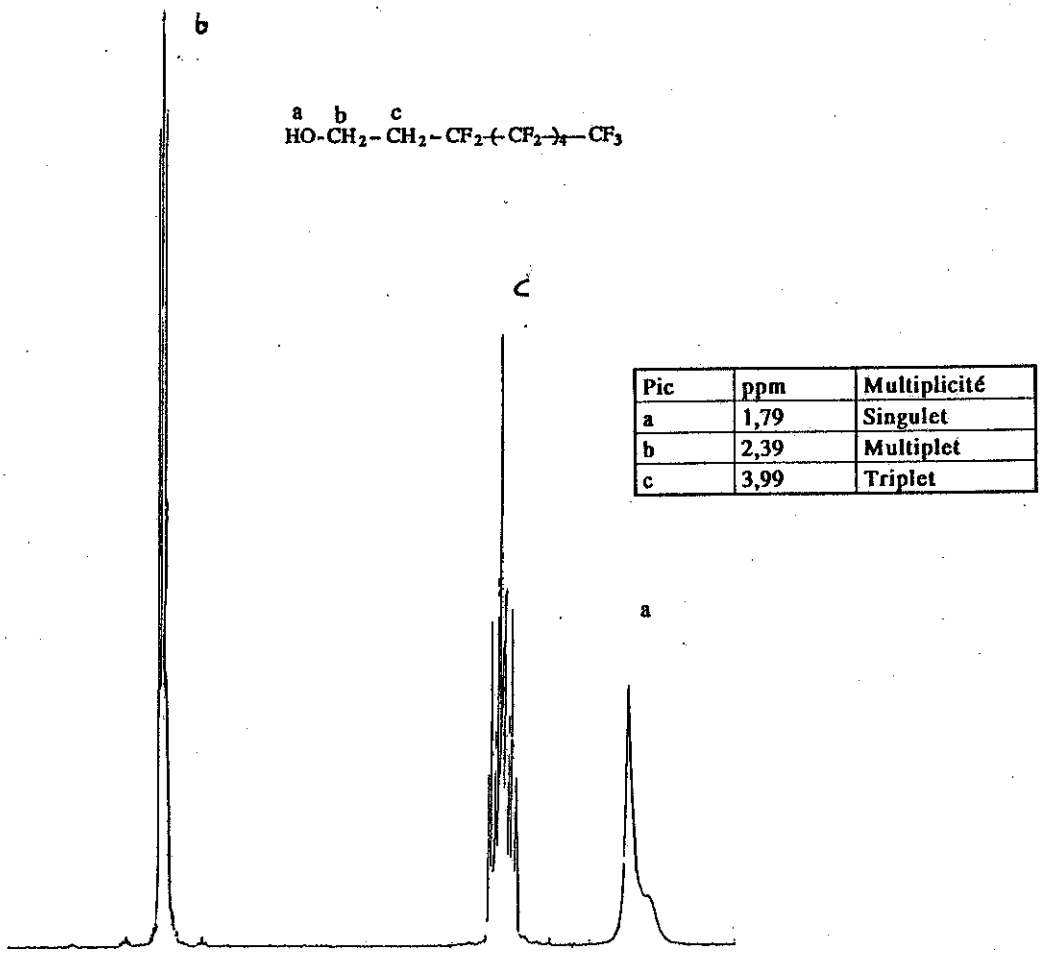


Fig. 2 : Allure du spectre R.M.N. ^{19}F de l'alcool fluoré.



Pic	ppm	Multiplicité
a	1,79	Singulet
b	2,39	Multiplet
c	3,99	Triplet

Fig. 3 : Allure du spectre R.M.N. proton de l'alcool fluoré.

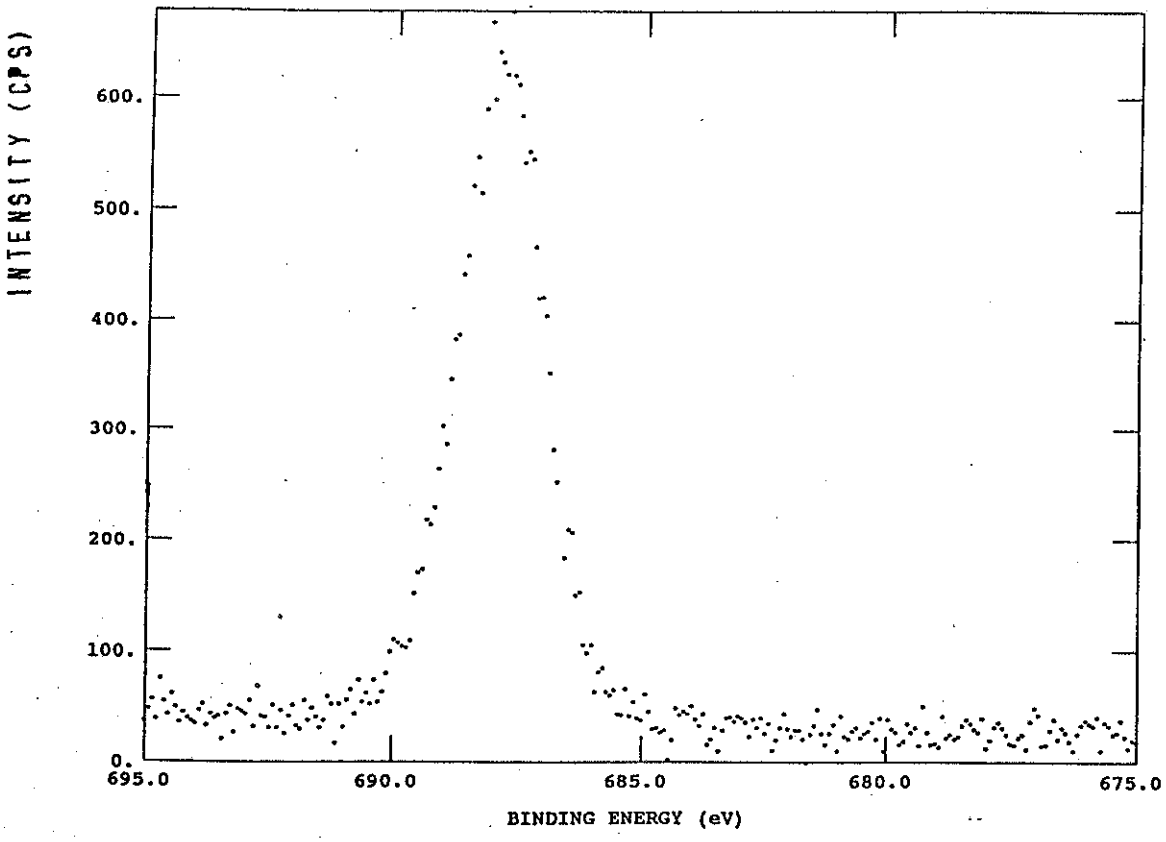


Fig. 6 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur F1s du polymère fluoré.

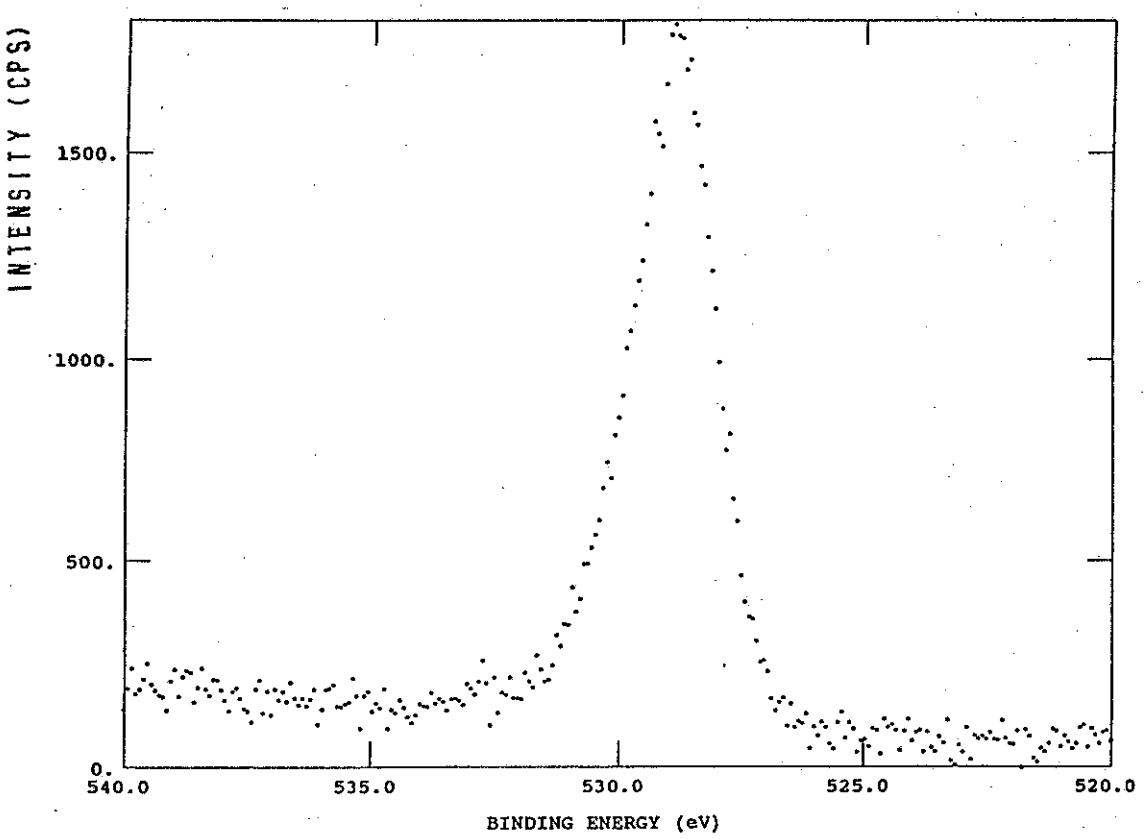


Fig. 7 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur O1s du polymère fluoré.

F/C = rapport atomique F(1s)/C(1s) obtenu par E.S.C.A.

Analyse élémentaire

N°	F / C	% C	%H	%O	%F	Tg
MF29	0,06	90,3	7,5	0,26	1,9	95
MF30	0,18	78,6	6,3	1,7	13,4	48

Par R.M.N.

Les spectres R.M.N. ^{19}F des deux polymères sont identiques au spectre R.M.N. ^{19}F de l'alcool fluoré. Etant donné que l'alcool a été éliminé, les signaux en ^{19}F proviennent bien du groupement perfluoré fixé en bout de chaîne de polystyrène.

L'attribution des différents pics en R.M.N. ^{1}H est indiquée sur la figure 4, elle confirme la structure attendue.

Par titrage des fonctions acides carboxyliques en bout de chaîne.

De manière à déterminer la fonctionnalité du polymère, nous titrons les fonctions acides carboxyliques en bout de chaîne. Le titrage potentiométrique se déroule en milieu non aqueux dans un mélange toluène-méthanol (9:1 v/v). Le polymère est titré par l'hydroxyde de tetraméthylammonium (TMHA).

Le TMAH a été préalablement étalonné par une solution de biphtalate sodique de concentration connue.

Après estérification, nous titrons le polymère fluoré de manière à déterminer la quantité de bout de chaînes encore porteuse d'une fonction acide carboxylique. Le tableau suivant récapitule les résultats pour les deux polymères que nous avons synthétisé.

	Fonctionnalité (%)	**% de COOH après estérification.**
MF29	**90**	**0**
MF30	**92**	**0**

Par Spectrométrie I.R.

L'efficacité de l'estérification est basée sur l'observation de la disparition totale de la bande à 1803 cm^{-1} caractéristique d'une C=O du type chlorure d'acide associée à l'apparition d'une bande à 1745 cm^{-1} provenant d'une C=O du type ester.

Par X.P.S.

Le spectre X.P.S. du niveau C1s montre quatre composantes:

- les groupes CH_2, C=C et CH apparaissent sous la forme d'un seul pic qui définit l'énergie de liaison de référence (ε_I = 284.4 eV);

- l'épaulement à ce pic correspond au carbone de l'ester (ε_I= 286 eV);

- le pic bien résolu, dû à l'ionisation du niveau 1s de carbone carbonyle, apparaît à ε_I =287,3 eV.

Notons que les photoélectrons issus de l'ionisation des carbones liés au fluor sont détectés à une énergie de liaison de ~ 291 eV

Le spectre O1s affiche 2 composantes d'égale intensité et situées à des énergies de liaison proche de 530 eV. Les effets de charge ne permettent pas une bonne résolution de ces deux composantes.

Finalement, le niveau 1s du fluor se situe à une énergie de liaison de 688.5 eV.

II-2-4 Synthèse du télomère PMMA S Rf

La pureté du thiol contrôlée par chromatographie en phase vapeur est supérieure à 99%, ce qui justifie son utilisation sans pré - traitement.

Pour les synthèses nous avons opéré dans l'acétonitrile à 70 °C, en utilisant l'AIBN comme amorceur.

Dans un ballon de 2 litres à une tubulure, contenant un barreau magnétique, nous préparons une solution comprenant 0,01 mole d'AIBN, 0,03 mole de MMA, 5 10^{-4} mole de tétrahydro-1,1,2,2-perfluorooctanethiol et 500 ml d'acétonitrile.

La télomérisation peut être conduite de deux manières : soit sous pression réduite soit sous pression atmosphérique.

II-2-4-1 Synthèse sous pression réduite

Le ballon est équipé d'un robinet à 3 voies muni d'un septum. Avant de réaliser le vide à l'aide d'une pompe à palettes, la solution est gelée à la température de l'azote liquide. De manière à éviter le bris du ballon lors du réchauffement, il faut que le volume de solution ne dépasse pas le niveau médian du ballon.

Avant de plonger le ballon dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température de réaction (70°C), la solution est ramenée lentement à la température ambiante.

Après une nuit sous forte agitation, la solution est refroidie, à la température ambiante, avant d'être versée lentement dans un litre de méthanol.

Si le degré de polymérisation est suffisamment élevé (> 6), le polymère pourra être récupéré par filtration. Dans le cas contraire on obtient une huile qui sera séparée par décantation.

Dans les deux cas on purifie les composés par redissolution dans le THF (qualité TP) avant de les reprécipiter dans du méthanol de même qualité que le THF.

Pour terminer, on sèche à 80 °C, sous pression réduite (0.01 Pa), jusqu'à obtenir un poids constant. De cette manière, les résidus éventuels du thiol (liquide) seront éliminés.

II-2-4-2 Synthèse à pression atmosphérique

On introduit les mêmes quantités de produits qu'au point II-2-4-1. Au lieu d'évacuer l'atmosphère présente dans le ballon, on équipe le ballon d'un réfrigérant ascendant et l'on fait barboter de l'azote anhydre pendant 30 minutes. Après quoi, on chauffe comme auparavant pendant une nuit. Le dispositif expérimental sera équipé d'un tube rempli de P_2O_5 de manière à éviter l'introduction d'air humide au cours de la réaction. La récupération et la purification du télomère auront lieu comme précédemment. Il apparait, comme l'on pouvait s'y attendre, une forte polymolécularité dans les masses moléculaires des télomères ainsi synthétisés.

Nous avons effectués un fractionnement par précipitation fractionnée. On dissout, dans un ballon de 500 ml à deux tubulures, 10 g du mélange de télomère et 200 ml d'acétone. Une des tubulures sera équipée d'un réfrigérant, l'autre d'une ampoule à brome contenant de l'eau désionisée. On additionne l'eau désionisée goutte à goutte sous forte agitation, jusqu'à obtenir un premier trouble. On chauffe à reflux jusqu'à la dissolution totale et on laisse refroidir.

Le télomère qui précipite est récupéré et séché sous vide. La solution est remise dans le ballon et on recommence la même opération pour l'obtention des autres fractions.

II-2-4-3 Caractérisation

M_n A = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMMA avant fractionnement
M_n B = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMMA après fractionnement

Da = polymolécularité avant fractionnement
Db = polymolécularité avant fractionnement

F(1s)/C(1s) = rapport atomique obtenu par E.S.C.A.

						Analyse élémentaire				
N°	**M_n A**	**M_n B**	**Da**	**Db**	**F / C**	**% C**	**%H**	**%O**	**%F**	**Tg °C**
MF28	**1200**	**1200**	**1.3**	**1.3**	**3.6**					**89**
MF73	**12300**	**10000**	**1.7**	**1.3**	**1.1**	**33**	**53**	**13**	**1**	**107**
MF89	**1350**	**1300**	**1.9**	**1.7**						**40**
MF90	**2000**	**2000**	**1.5**	**1.5**						**52**

Le spectre X.P.S. du niveau C1s montre trois composantes:

- les 2 atomes "aliphatiques" CH_2 et CH_3 apparaissent sous la forme d'un seul pic qui définit l'énergie de liaison de référence (ε_l = 284.4 eV);

- l'épaulement à ce pic correspond au carbone de l'ester (ε_l= 286 eV);

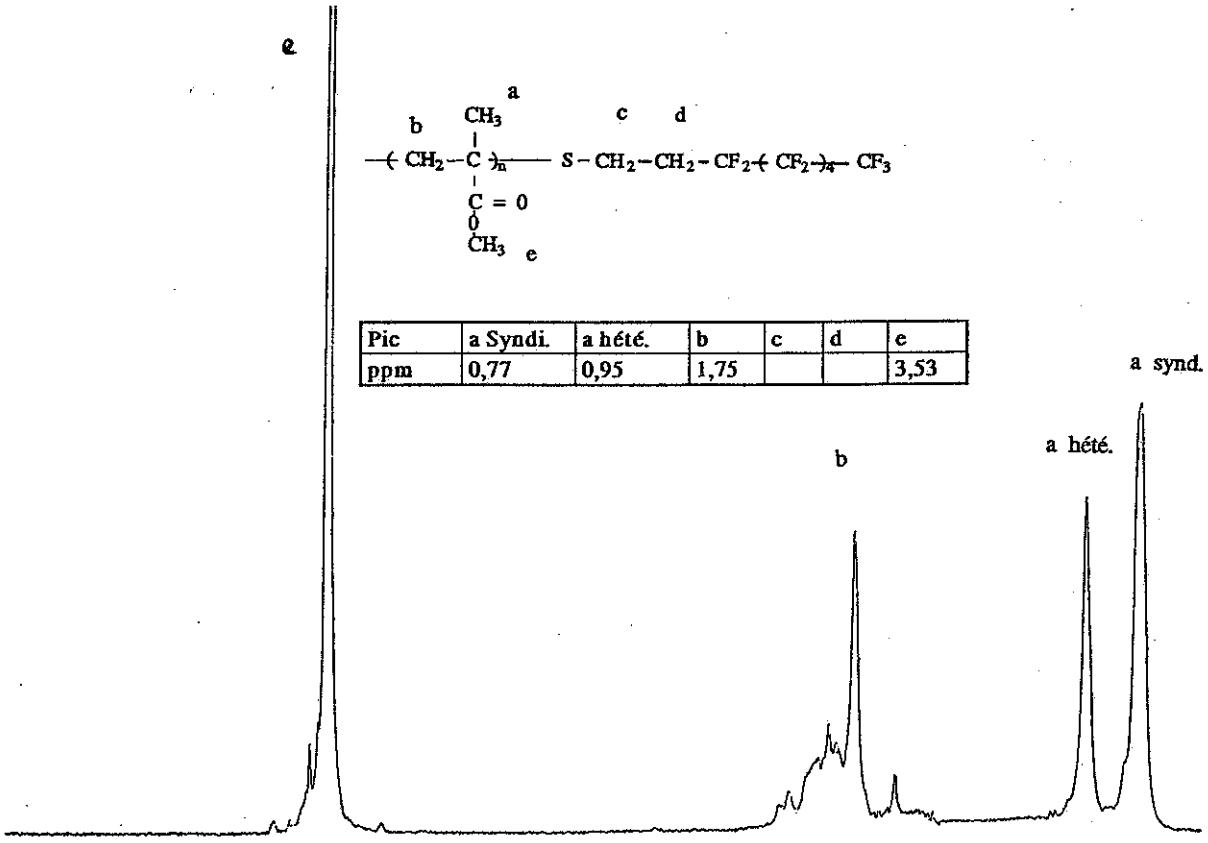
- le pic bien résolu, dû à l'ionisation du niveau 1s de carbone carbonyle, apparaît à ε_l =287,3 eV.

Notons que les photoélectrons issus de l'ionisation des carbones liés au fluor sont en trop faible quantité en surface que pour pouvoir être détectés.

Le spectre O1s affiche 2 composantes d'égale intensité et situées à des énergie de liaison de 533 eV (C-O) et 531.6 eV (C=O).

Finalement, le niveau 1s du fluor se situe à une énergie de liaison de 688.5 eV.

La spectrométrie R.M.N. du proton permet de caractériser une structure du type PMMA (Fig. 8), les pics correspondant au seul groupement -S-CH_2-CH_2-CF_2- ne sont pas visibles. En spectrométrie R.M.N. du fluor-19, la présence de 6 pics identiques à ceux obtenus pour l'alcool fluoré, confirment la fonctionnalisation du bout de chaîne. En spectrométrie R.M.N. du carbone-13, la présence d'un pic à 125 ppm caractérise la présence du groupement perfluoré.



Pic	a Syndi.	a hété.	b	c	d	e
ppm	0,77	0,95	1,75			3,53

Fig. 8: Allure du spectre R.M.N.proton du polymère fluoré.

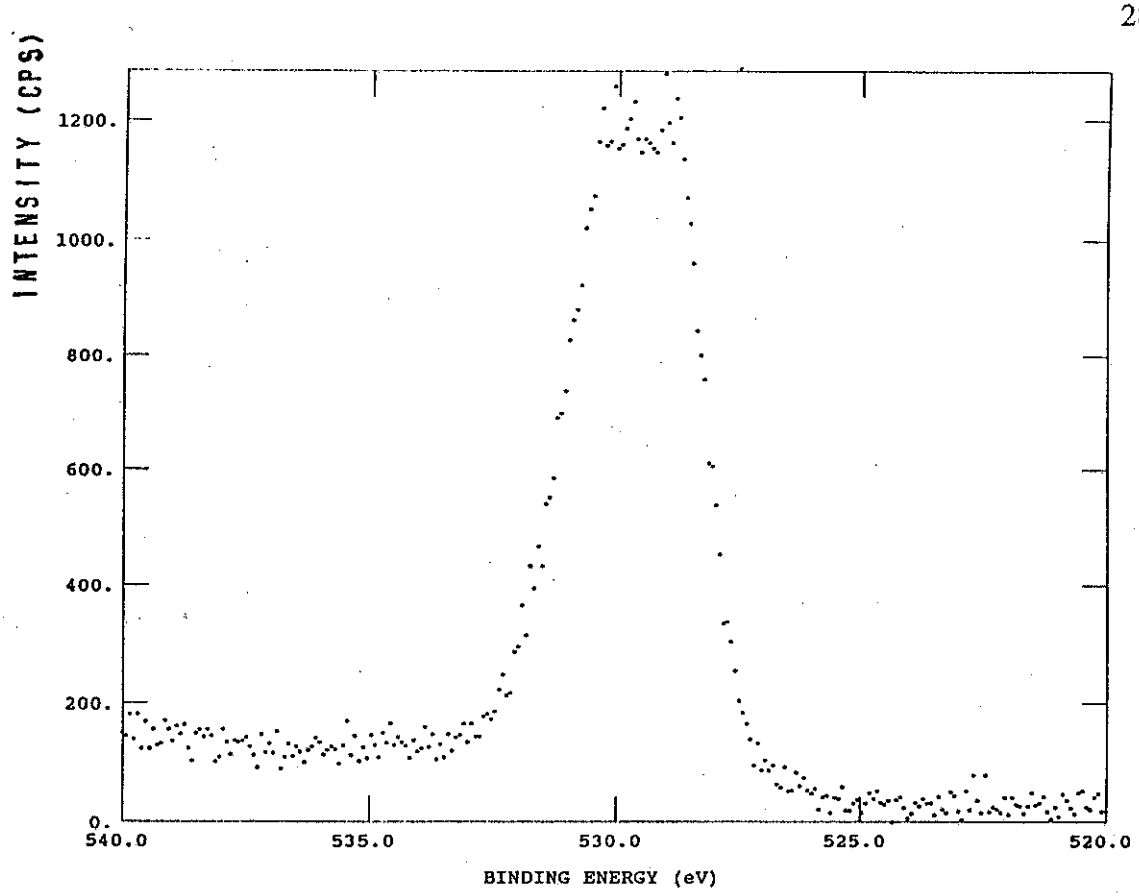


Fig. 11 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur O1s du polymère fluoré.

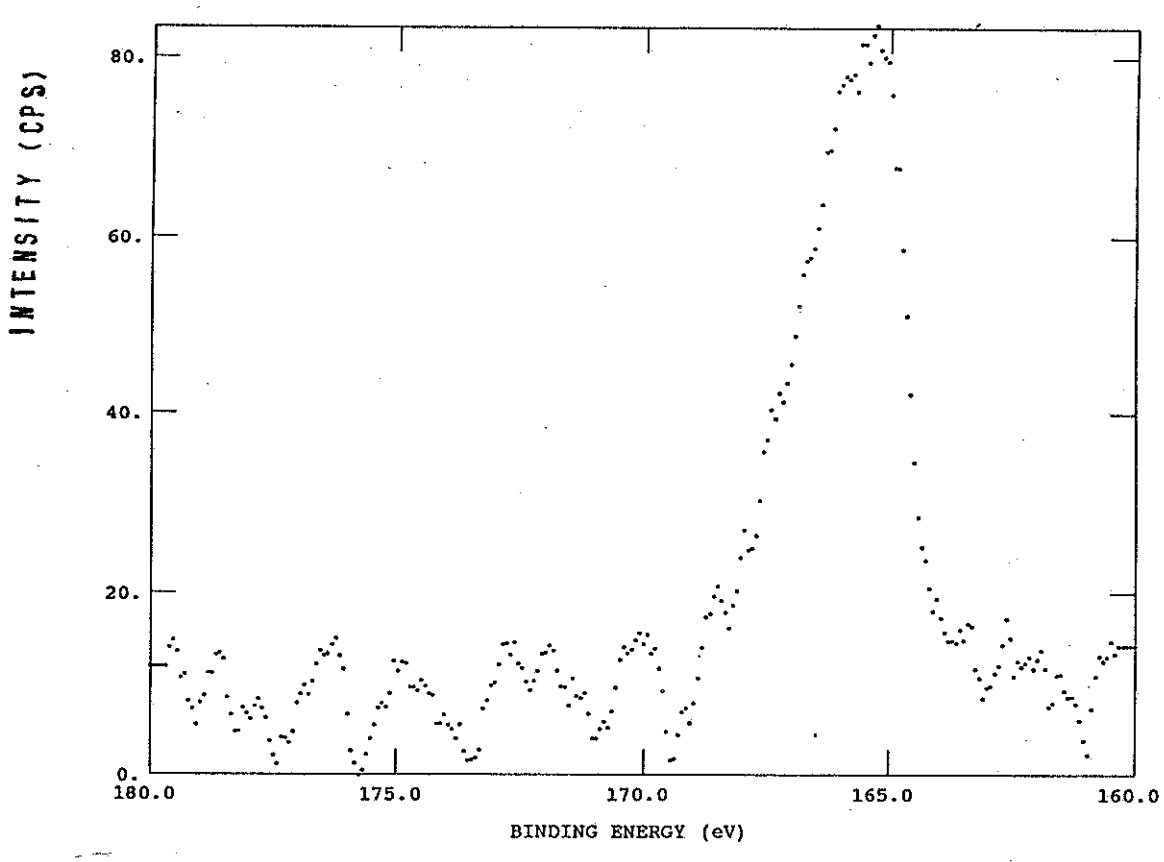


Fig. 12 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur S2p du polymère fluoré.

II-2-5 Synthèse du copolymère P(MMA-b-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle) par voie anionique

II-2-5-1 Synthèse

Le méthacrylate de méthyle (PMMA) et le méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle (MATRIFE) sont traités 48 heures sur de l'hydrure calcique avant d'être distillés, sous pression réduite (~0.01 Pa) par la technique de la paroi chaude - paroi froide.

Après ce premier séchage les monomères sont conservés sous atmosphère d'azote, à - 18 °C et à l'abri de la lumière.

Avant la polymérisation ils sont reséchés plus rigoureusement. Pour ce faire, dans l'appareil servant à la distillation, préalablement conditionné, on additionne au monomère une solution de triéthyl-aluminium dans l'hexane jusqu'à coloration jaune persistante. A ce moment le monomère est distillé comme précédemment.

Dans un ballon de deux litres conditionné, on introduit un litre de THF anhydre et 0,5 ml d'alpha-méthylstyrène sec. Préalablement à l'introduction de la quantité d'amorceur (s BuLi), on titre le solvant par du s-BuLi jusqu'à coloration-rouge bordeaux persistante. La température du milieu est descendue à -78 °C à l'aide d'un bain acétone carboglace.

Une fois cette température atteinte on additionne 0,1 mole du premier monomère (MMA) et on laisse la réaction se dérouler pendant 60 minutes. Temps au bout duquel on effectue un prélèvement (10 ml) qui servira à caractériser la première séquence du copolymère. Après quoi on ajoute le second monomère (matrife). Toutes ces opérations ont lieu sous atmosphère inerte (N_2) en utilisant du matériel conditionné (anhydre).

La copolymérisation se poursuit pendant 90 minutes. La température du milieu réactionnel est maintenue à -78 °C.

Le copolymère ainsi formé se récupère par précipitation dans 10 litres heptane. Après filtration et séchage sous vide on procède aux diverses caractérisations.

Le polymère contenu dans les 10 ml du prélèvement est récupéré par précipitation dans 100 ml heptane. Après filtration, on termine le procédé par un séchage sous vide (~0,01 Pa) à 100 °C, pendant 24 heures.

II-2-5-2 Caractérisations

M_n A = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMMA
M_n B = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMATRIFE
Delta = polymolécularité
F(1s)/C(1s) = rapport atomique obtenu par E.S.C.A.
R= F^- / (C^- + CH^-) obtenu par S.I.M.S.-Statique

N°	M_n A	M_n B	Delta	F(1s)/C(1s)	R	Tg °C
SP17	**18000**	**13000**	**1.15**	**0.17**		**111**
SP24	**93000**	**9200**	**1.14**	**0.03**		**120**
MF121	**113000**	**70000**	**1.13**	**0.34**	**3**	**120**
MF137	**19000**	**41000**	**1.21**	**0.31**		**107**
MF138	**77500**	**72500**	**1.14**	**0.2**		**117**

Le spectre R.M.N. du proton (Fig.13) présentent 7 signaux caractéristiques confirmant la structure attendue.

La spectrométrie I.R. (Fig. 14) n'apporte pas d'information majeure, l'absorption caractéristique correspondant à la vibration d'une liaison C-F (1000-1400 cm^{-1}) est noyée dans multitudes d'autres pics.

Le spectre X.P.S. du niveau C1s montre 4 composantes:

- les 2 atomes "aliphatiques" CH_2 et CH_3 apparaissent sous la forme d'un seul pic qui définit l'énergie de liaison de référence (ε_l = 284.4 eV);
- l'épaulement à ce pic correspond au carbone de l'ester (ε_l= 286 eV);
- le pic bien résolu, dû à l'ionisation du niveau 1s de carbone carbonyle, apparaît à ε_l =287,3 eV;
- le pic situé à une énergie de liaison de 292.6 eV correspond au carbone porteur des fluors.

Le spectre O1s affiche 2 composantes d'égale intensité et situées à des énergie de liaison de 533 eV (C-O) et 531.6 eV (C=O).

Enfin, le spectre F1s montre une composante unique située à une énergie de liaison de 686.9 eV.

Les spectres S.I.M.S. aussi bien en ions négatifs (Fig. 18) qu'en ions positifs (Fig.19) confirment la présence du groupement fluoré. Les phénomènes liés à la charge superficielle ne nous permettent pas de détecter des ions moléculaires caractéristiques du Pmatrife, dont la masse des fragments serait supérieure à 69 uma (CF_3).

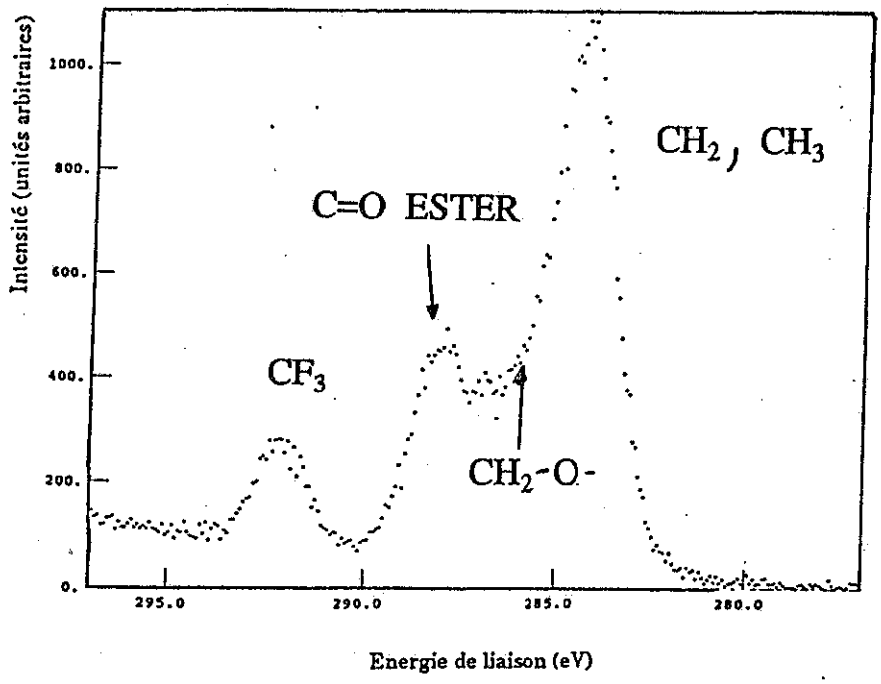


Fig. 15 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur C1s du copolymère fluoré.

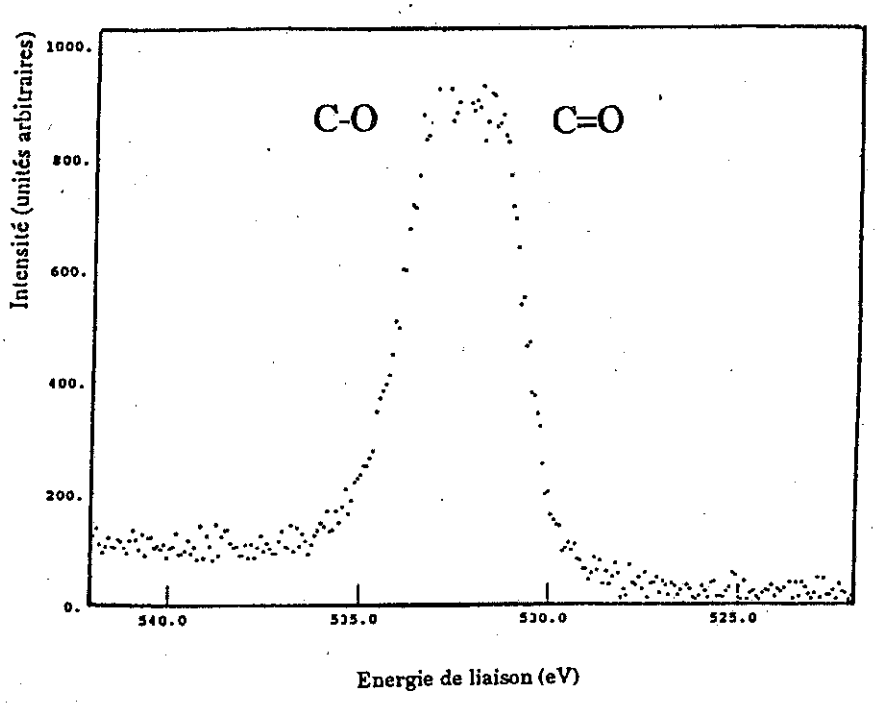


Fig. 16 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur O1s du copolymère fluoré.

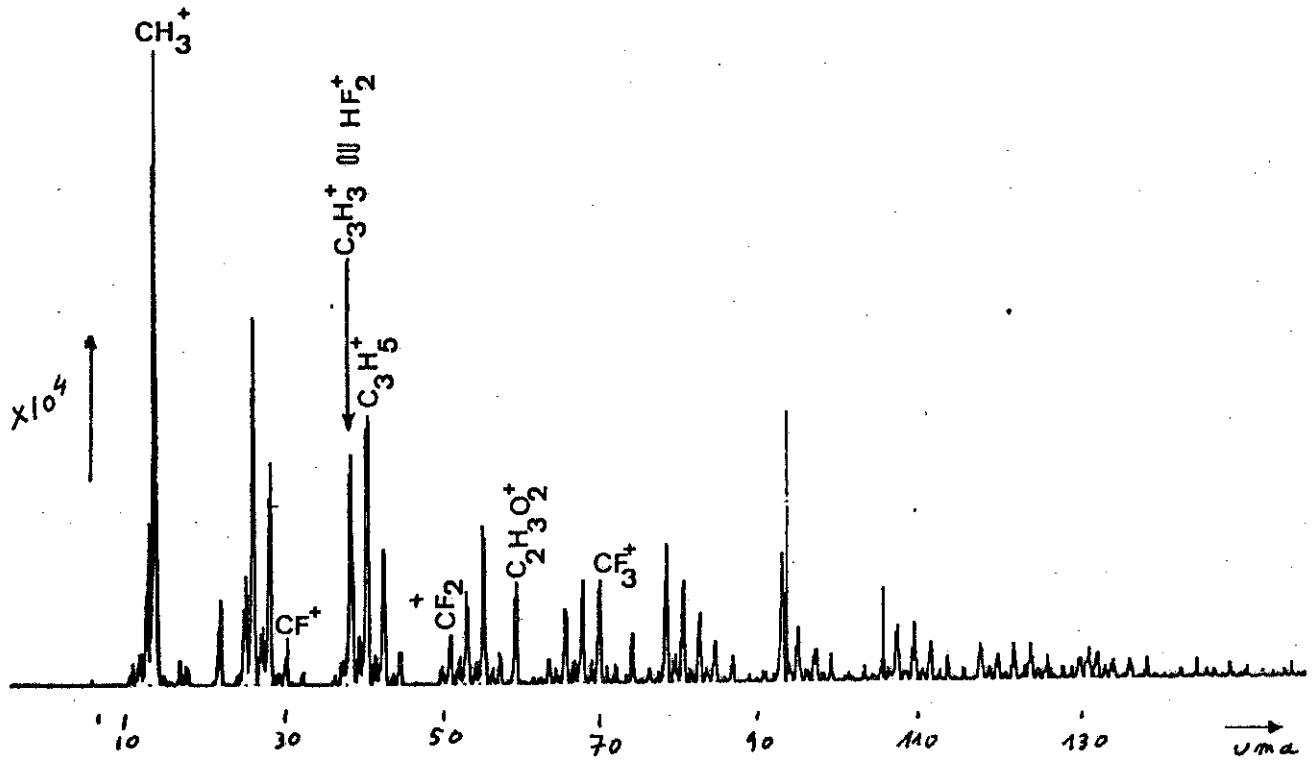


Fig. 19 : Allure du spectre S.I.M.S.d'ions positifs du copolymère fluoré.

II-2-6 Synthèse du PMMA-PMATRIFE par voie radicalaire

II-2-6-1 Synthèse des télomères (PMMA-OH, PMATRIFE-OH)

Nous réalisons nos synthèses sous pression réduite suivant une séquence opératoire identique à celle utilisée lors de la synthèse du PMMA-S-Rf, en utilisant comme télogène le thioéthanol.

II-2-6-2 Dosage des fonctions alcools

II-2-6-2-1 Préparation et étalonnage des réactifs

La pyridine fournie par Janssen chimica est, préalablement à son utilisation, purifiée par distillation sous pression atmosphérique dans un appareil à distiller comportant une colonne de vigreux de 15 cm.

On prépare :

- avec précision une solution 0,1 N d'acide oxalique (solution A);
- une solution de soude caustique environ 0,1 N (solution B);
- une solution d'anhydride phtalique environ 0,2 N dans la pyridine (solution C).

La normalité exacte de la solution B se détermine par titrage à l'aide de l'acide oxalique (solution A) en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

On dose, toujours par titrage et en présence du même indicateur, la solution C par la solution B. Pour ce faire, on place dans un ballon de 100 ml contenant 25 ml de pyridine et 20 ml de la solution C. Le tout est porté à reflux pendant une heure.

On laisse refroidir à température ambiante avant de doser l'anhydride phtalique par la solution B en présence de l'indicateur de pH. En pratique, on dose les deux acidités de l'anhydride.

II-2-6-2-2 Dosage du télomère

On prélève un gramme du télomère à analyser que l'on place dans un ballon de 100 ml. On introduit ensuite 20 ml de la solution C puis 25 ml de pyridine. L'ensemble est porté à reflux pendant 60 minutes.

Après refroidissement, on dose comme précédemment l'excès d'anhydride phtalique qui n'a pas réagit.

Calcul du pourcentage de fonction OH.

$$\% OH = \frac{N * (V1-V2) * 17}{1000 * m} * 100$$

N = normalité de NaOH.

17 = masse moléculaire du groupement OH.

m = masse de l'échantillon en gramme.

V1 = volume de soude versé pendant l'essai à blanc.

V2 = volume de soude versé pour la solution contenant l'échantillon.

II-2-6-3 Couplage des télomères

On réalise un montage comportant un ballon bicol de 250 ml, un réfrigérant ascendant, un bulleur à huile et une ampoule à addition.
On mélange dans le bicol la masse de diisocyanate calculée, 50 ml de toluène anhydre et les deux catalyseurs, le BABCO (0,1 g) et le DBTDL (0,1g).

On fait barboter dans la solution un courant d'azote anhydre pendant 30 minutes. Une ampoule à brome est préparée, contenant le premier télomère (PMMA-OH) dissous dans 100 ml de toluène préalablement séché sur tamis moléculaire.

Cette solution est ajoutée goutte à goutte dans le ballon; vient ensuite une période (12 heures) de chauffe à 60 °C, sous forte agitation. Le milieu réactionnel prend une coloration jaune inexpliquée. Avant d'additionner, goutte à goutte, la solution de toluène contenant le second télomère (PMATRIFE-OH), on vérifie par spectroscopie IR la disparition de la bande OH (3400 cm^{-1}) et l'apparition de la bande NH (3300 cm^{-1}).

La durée de cette deuxième étape sera de nouveau de 12 heures. Après quoi on précipite le copolymère dans le méthanol (2 l). On le récupère par filtration et on le sèche sous vide jusqu'à poids constant.

M_n A = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMMA
M_n B = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMATRIFE
Delta = polymolécularité
F(1s)/C(1s) = rapport atomique obtenu par E.S.C.A.

N°	M_n A	M_n B	Delta	F(1s)/C(1s)	Tg °C
MF130	**17000**	**11000**	**1.3**	**0.16**	**110**

Ni la structure aromatique associée au groupement toluène-diisocyanate (TDI) ni les 2 liens amides n'apparaissent, que ce soit sur les spectres X.P.S ou R.M.N. Cela n'a rien d'étonnant puisqu'une chaîne de copolymère ne contient d'un seul cycle aromatique (TDI).

II-2-7 Synthèse du P(MMA-b-perfluorohexyl-2-éthylacrylate)

Le MMA et le terbutylacrylate (fourni par NORSOLOR) préalablement séchés sont reséchés plus énergiquement par le triéthylaluminium, comme nous l'avons décrit précédemment lors de la synthèse II-2-5.

Le chlorure de Li (Aldrich) d'une pureté de 99,99% est séché 48 heures à 130 °C, avant d'être dissous du THF anhydre.

L'amorceur utilisé est préparé au moment de la synthèse. Il s'agit de l'alpha - méthylstyryllithium. Il est préparé dans un ballon préalablement conditionné par addition de sec - butyllithium sur un excès d'alpha méthylstyrène dans du THF anhydre. La réaction se déroule à la température ambiante.

La polymérisation se déroule dans un ballon de 1000 ml à 2 tubulures préalablement conditionné. Une partie de la solution de LiCl est introduite et le THF est distillé sous pression réduite. On introduit ensuite la quantité de THF anhydre requise.

L'amorceur est introduit goutte à goutte à l'aide d'un capillaire en acier (conditionné) ou d'une seringue, jusqu'à obtenir une coloration persistante. A ce stade, on introduit la quantité de catalyseur souhaitée, on refroidit le milieu réactionnel à la température de -78 °C. Une fois celle-ci atteinte, on introduit le MMA et la polymérisation de la première séquence se déroule pendant 15 minutes, temps au bout duquel on ajoute le second monomère (t-BuA). On laisse réagir le même temps que précédemment.

La copolymérisation est stoppée par addition de quelques ml de méthanol acidifié. Le copolymère est récupéré par précipitation dans du méthanol ou un mélange eau - méthanol (80/20, v/v). Après filtration, il est séché sous vide à une température de 80 °C pendant 48 heures.

Examinons à présent la transestérification. Dans un ballon à 2 tubulures de 500 ml, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit le copolymère séquencé, un large excès de perfluorohexyl-2-éthanol et 300 mg d'acide paratoluène sulfonique.
La réaction se déroule à 100 °C pendant 8 heures. Passé ce délai le copolymère fluoré est récupéré par précipitation dans l'hexane. Après filtration, on le place pendant 48 heures à 80°C sous pression réduite (~0,01 Pa).

L'alcool fluoré qui n'a pas réagi peut être récupéré par distillation fractionnée, sa pureté peut être vérifiée par GC. Lors de la copolymérisation, il se forme 5% d'homoPMMA. Le copolymère fluoré en contient donc la même quantité. En réalisant des précipitations fractionnées il est possible d'éliminer cette fraction d'homopolymère.

Le copolymère fluoré est dissous dans une quantité minimale d'acétone chaud, on additionne à cette solution de l'eau distillée jusqu'à obtenir une suspension laiteuse. Quand cette solution refroidit, le copolymère fluoré précipite et une centrifugation permet sa récupération. Cette procédure est répétée plusieurs fois de manière à se débarrasser de la fraction d'homopolymère.

II-2-7-2 Caractérisations

M_n A = Masse moléculaire en nombre de la séquence de PMMA.
M_n B = Masse moléculaire en nombre de la séquence de fluorée.
Delta = polymolécularité .
F(1s)/C(1s) = rapport atomique obtenu par E.S.C.A.
R= F^- / (C^- + CH^-) ontenu par S.I.M.S.-Statique

N°	M_n A	M_n B	Delta	F / C	R	Tg °C
MF100	**84000**	**59000**	**1.1**	**21**	**132**	102
MF102	**17000**	**38000**	**1.05**	**21.1**	**146**	105
MF111	**55000**	**25000**	**1.1**	**11**	**135**	103

En comparant les spectres R.M.N. proton et du copolymère avant (Fig. 20) et après transestérification (Fig. 21), il est aisé de vérifier l'efficacité de la réaction. Le pic à 1.37 ppm associé au groupe t-Bu disparaît complètement tandis que des pics à 3.9 et 4.2 ppm apparaissent. Ils sont attribués aux deux CH_2 proche du groupement perfluoré.

Le spectre R.M.N. du fluor 19 présente 6 pics caractéristiques du CF_3 et des 5 groupes CF_2.

Le spectre X.P.S. du niveau C1s (Fig.23) montre 5 composantes:

- les 3 atomes "aliphatiques"CH, CH_2 et CH_3 apparaissent sous la forme d'un seul pic à une énergie de liaison ~ 281 eV;
- l'épaulement à ce pic correspond au carbone de l'ester (ε_l~ 283 eV);
- le pic bien résolu, dû à l'ionisation du niveau 1s de carbone carbonyle, apparaît à ε_l =284 eV;
- le pic situé à une énergie de liaison de ~287 eV correspond au carbone porteur de 2 fluors;
- le pic situé à une énergie de liaison de ~289 eV correspond au carbone porteur de 3 fluors

Le spectre O1s (Fig.24) affiche 2 composantes d'égale intensité et situées à des énergie de liaison de 533 eV (C-O) et 531.6 eV (C=O).

Enfin, le spectre F1s (Fig. 25) montre une composante unique située à une énergie de liaison de ~684 eV.

Les spectres S.I.M.S. aussi bien en ions négatifs (Fig. 26) qu'en ions positifs (Fig.27) confirment la présence du groupement perfluoré. Les phénomènes liés à la charge superficielle ne nous permettent pas de détecter des ions moléculaires caractéristiques du polyperfluorohexyl-2-éthylacrylate, dont la masse des fragments serait supérieure à 131 uma (C_3F_5).

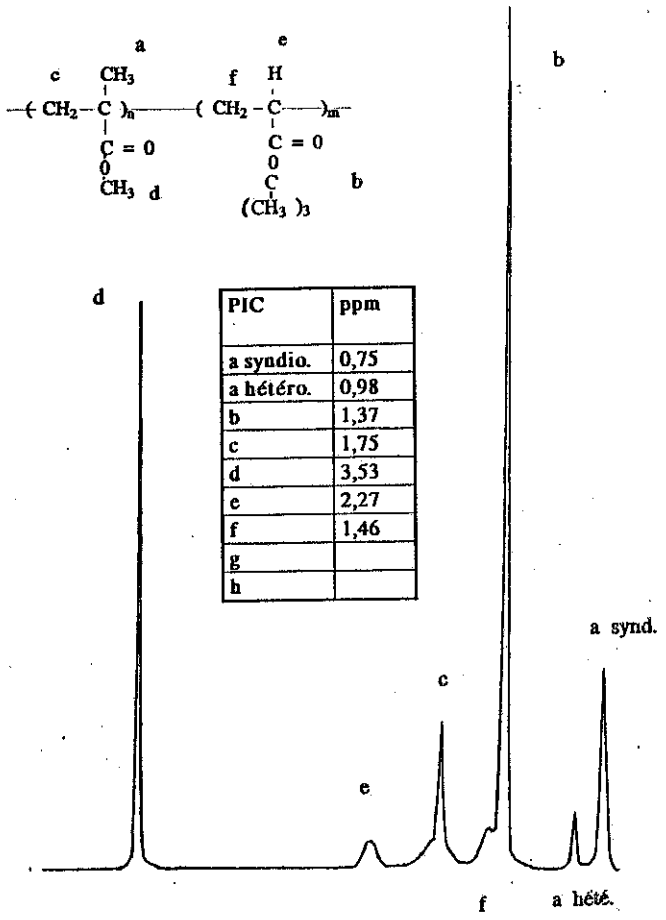


Fig.20: Allure du spectre R.M.N. proton du copolymère P(MMA-b-t BuA)

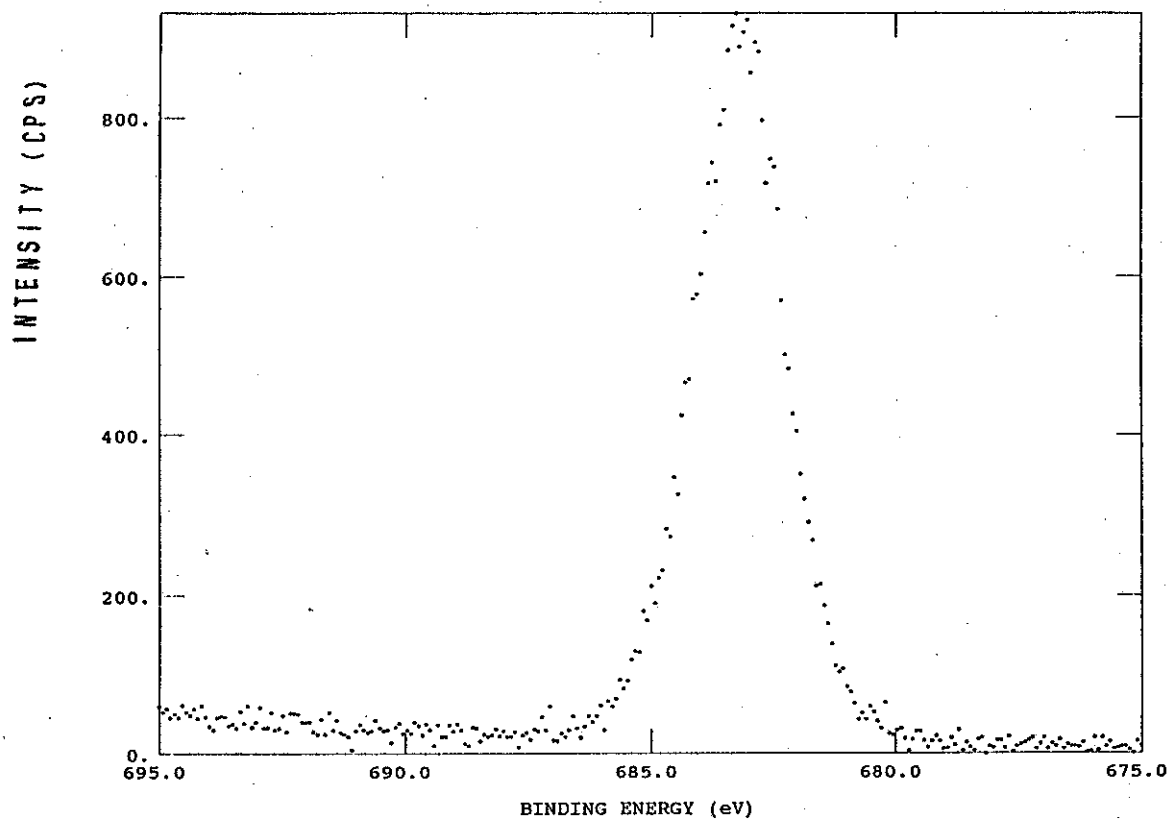


Fig. 25 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur F1s du copolymère fluoré.

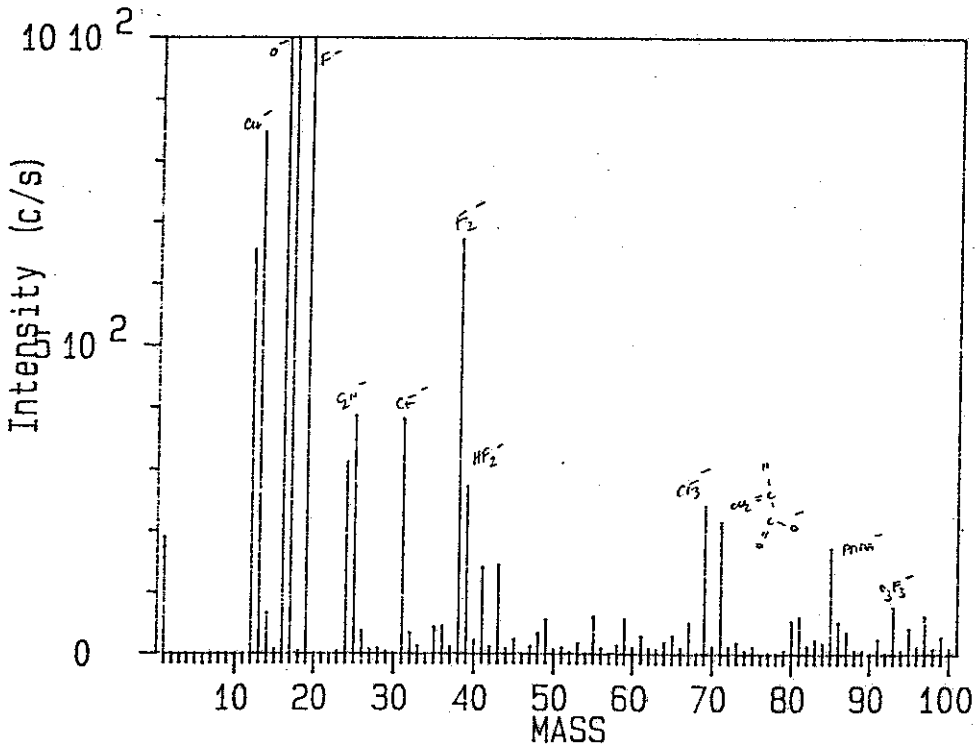


Fig. 26 : Allure du spectre S.I.M.S.d'ions négatifs du copolymère fluoré.

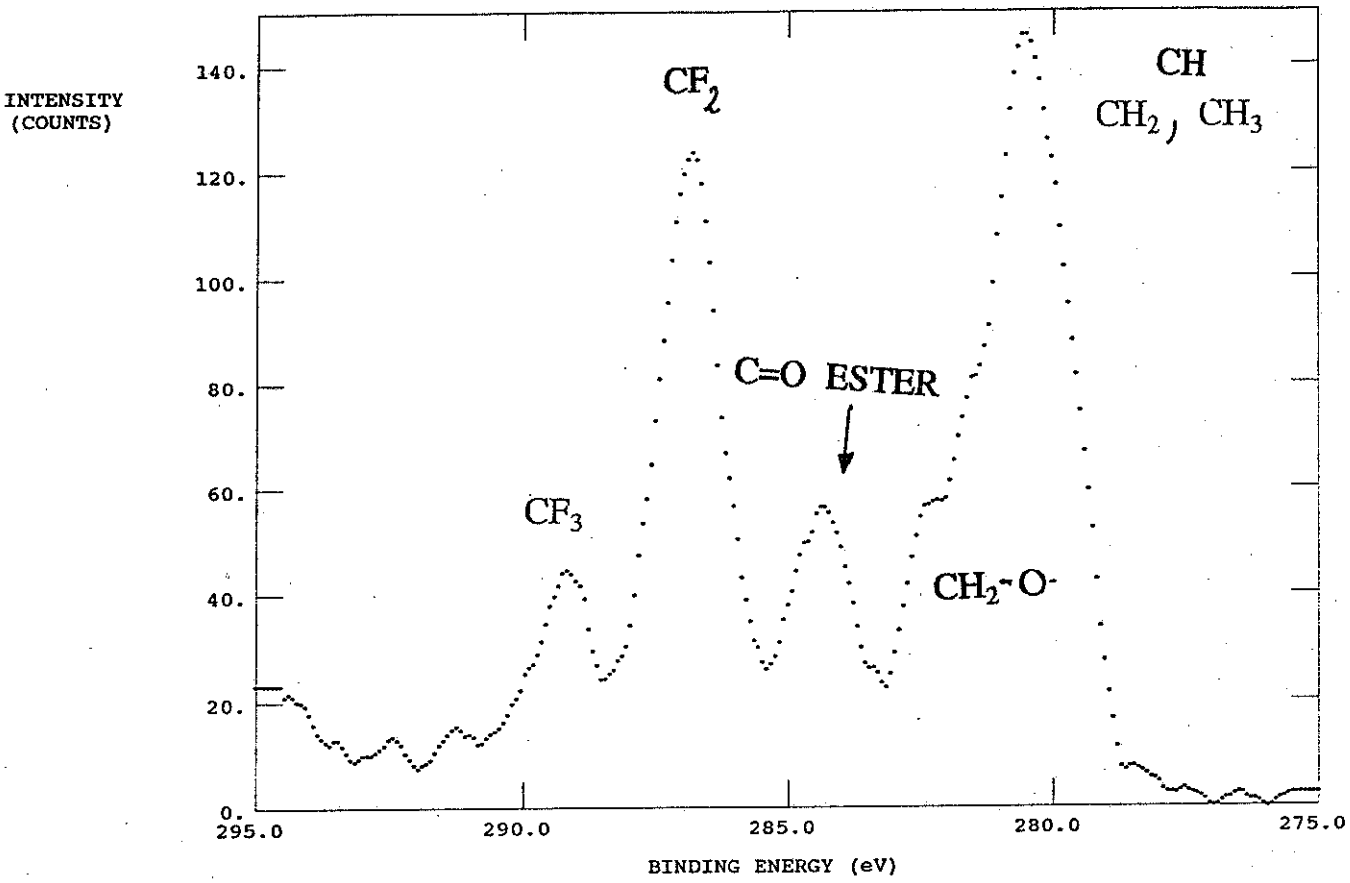


Fig. 23 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur C1s du copolymère fluoré.

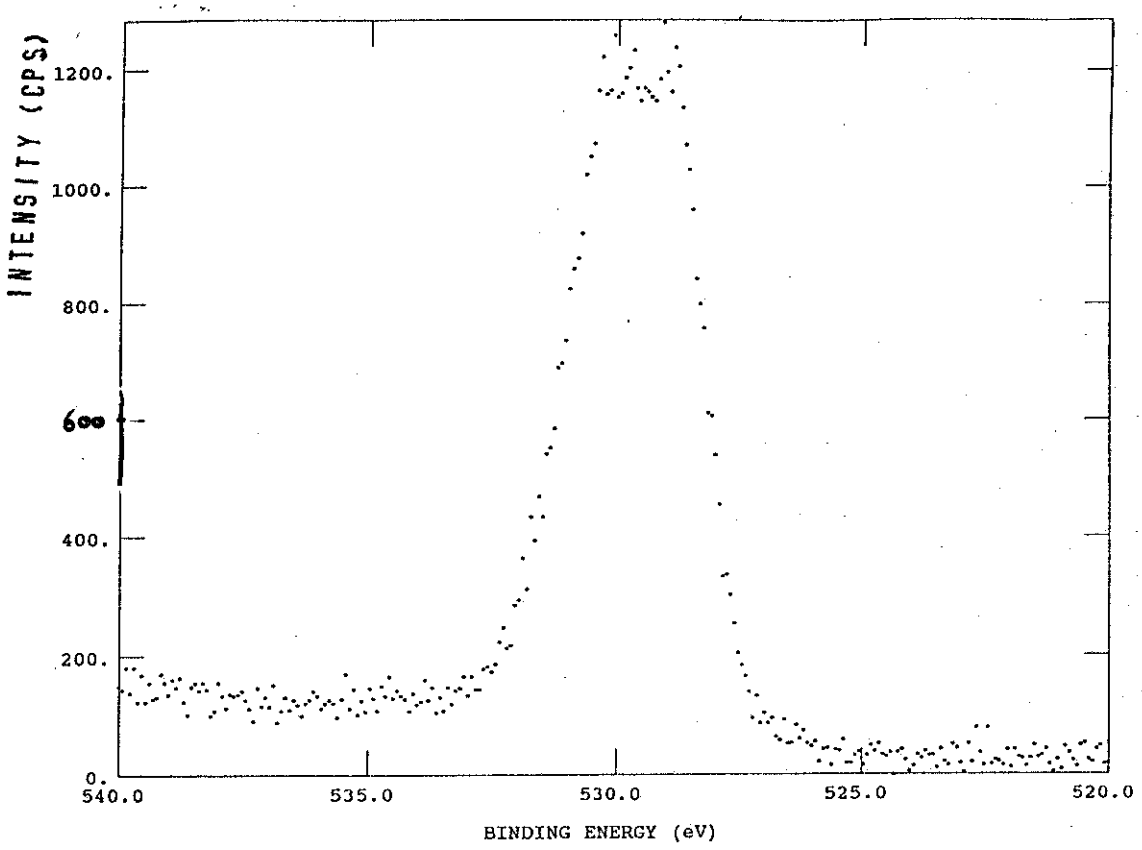


Fig. 24 : Allure du spectre E.S.C.A. du niveau de coeur O1s du copolymère fluoré.

B) PARTIE PHYSICO-CHIMIQUE

CHAPITRE III ASPECTS THEORIQUES

III-1 Aspect thermodynamique

Les lignes suivantes consistent en un bref rappel théorique de certaines notions que nous utiliserons lors de l'analyse de nos résultats expérimentaux.

III 1-1 Electronégativité

En 1932, Pauling a introduit le concept d'électronégativité. Celui-ci peut être défini pour un atome dans une molécule comme étant le pouvoir d'attirer les électrons à lui. Le potentiel d'ionisation (**I**) et l'électroaffinité (***E***) peuvent être précisément définis et mesurés dans le cas d'un atome. Par contre, l'électronégativité, généralement symbolisée par **X**, ne concerne pas un atome isolé mais bien un atome dans une molécule.

Cela engendre de sérieuses difficultés pour certaines définitions de **X** (Mulliken par exemple) qui font appel à des propriétés (I etE) de l'atome isolé. L'électronégativité d'un élément dépend de son état de valence et la notion "d'électronégativité orbitalaire" est un concept amélioré.

L'électronégativité peut être traitée plus formellement en termes de mélange de coefficients. Pour une simple molécule diatomique AB, trois formes de résonance peuvent être écrites A^+B^- et $A^- B^+$ qui sont ioniques et une troisième AB qui est covalente.

La fonction d'onde Ψ décrivant la molécule AB peut être écrite :

$$\Psi_{AB} = a\,\Psi_{A^+B^-} + b\,\Psi_{AB} + c\,\Psi_{A^-B^+}$$

Si le coefficient a > b, alors une charge formelle négative se situera sur B.

Les différences d'électronégativités (Xa - Xb) peuvent être regardées comme la possibilité pour l'électron de se déplacer de l'atome A vers l'atome B. Si les coefficients a et b sont égaux, la liaison entre l'atome A et l'atome B sera typiquement covalente.

Il est très difficile de concevoir une échelle d'électronégativité exacte. Plusieurs propriétés physiques peuvent être utilisées pour son établissement.

Les plus importantes se basent sur les énergies de liaisons, des calculs électrostatiques, les potentiels d'ionisations et l'électroaffinité, ou la résonance magnétique nucléaire. Citons ici 2 définitions de X très souvent rencontrées.

A) Méthode de Pauling (Xp)

B) L'échelle de Mulliken (Xm)

Pauling considère que la liaison dans une molécule hétéronucléaire AB peut être considérée comme étant la somme d'une contribution covalente et d'une contribution ionique. La contribution covalente à l'énergie de liaison est supposée être la moyenne géométrique des énergies de liaisons covalentes A-A et B-B. En soustrayant la contribution covalente de l'énergie de liaison expérimentale D(A-B), on définit la contribution ionique Δ

$$\Delta = D(A\text{-}B) - \{D(A\text{-}A) * D(B\text{-}B)\}^{0.5}$$

La différence d'électronégativité entre les atomes A et B est, suivant, Pauling, corrélée à $\Delta^{0,5}$ selon : $Xa\text{-}Xb = K_P \Delta^{0,5}$ avec $K_P = (1\ ev)^{-0,5}$

Pauling a construit de la sorte une table de valeurs relatives. Arbitrairement, il a posé X_P de l'hydrogène égal à 2,05 afin d'attribuer des valeurs d'électronégativité comprises entre 2,5 et 4 pour les éléments de la première période allant du carbone au fluor.

Mulliken, quant à lui postule qu'un atome A dans une molécule AB attire à lui les électrons de l'atome B de manière proportionnelle à la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation (I) et de l'affinité électronique (E).

$$X_M = K_M (I + E)/2$$

Il a considéré que cette quantité est une bonne mesure de l'électronégativité d'un atome. Les échelles de Pauling et de Mulliken sont différentes, mais elles sont liées par la simple relation suivante :

$$0,5 (I_A + E_A) - 0,5 (I_B + E_B) = 2,78 (X_A - X_B)$$

Les électronégativités individuelles sont ajustées en utilisant le facteur 3,15 suivant :

$$X_P = X_M / 3,15$$

Dans une molécule, la différence d'électronégativité existant entre deux atomes induit un moment dipolaire. Les composés inorganiques possèdent des moments dipolaires variant de 0 à ~ 12 D. Par contre les macromolécules peuvent atteindre des valeurs de plusieurs centaines de Debye.(23).

Initialement on supposait que les moments obtenus par extrapolation des valeurs expérimentales étaient indépendantes du solvant utilisé. Par conséquent, si cette supposition est correcte les valeurs en solution et à l'état vapeur seront identiques, expérimentalement on observe des différences non négligeables.

Muller (24) a démontré qu'il y avait un effet solvant et les mesures expérimentales sont gouvernées par la valeur diélectrique du solvant et souvent de la polarisation, donc du moment dipolaire. Cet effet du solvant est à relier à la polarisation induite dans les molécules de solvants par les molécules de solutés elles-mêmes.

Molécule	HCN	H_2O	NH_3	HBr	HCl	BCl_3	I_2
Vapeur	2.98	1.85	1.47	0.82	1.08	0	0
Benzène	2.59	1.76	1.40	1.01	1.26	-	1.4
Dioxane	-	1.9	-	2.85	2.12	4.86	1.3

Tableau 1 : Moment dipolaire de subtances à l'état vapeur et en solution.(24)

III-1-2 La mouillabilité

La mouillabilité d'une surface traduit macroscopiquement la résultante des actions microscopiques des forces agissant à l'interface "liquide-solide-gaz".

Le liquide déposé sur une surface s'étale d'autant plus sur celle ci que les interactions entre le liquide et la surface sont fortes. Le liquide doit cependant être chimiquement inerte vis-à-vis du support solide étudié.

Pour quantifier la mouillabilité d'une surface on peut utiliser la mesure de l'angle de contact formé entre une goutte d'un liquide chimiquement inerte et la surface d'un solide.

En plus, de son inertie chimique la surface ne devra pas présenter une rugosité excessive sous peine d'entraîner des complications expérimentales. Pour éviter la distorsion de la goutte sous la force de pesanteur et ainsi fausser la mesure de la tension de surface, il faut déposer une goutte de petite taille. Cette technique bien que d'approche simple demande de très nombreuses précautions pour se révéler fiable, nous y reviendrons dans la partie expérimentale.

Depuis de très nombreuses années de multiples chercheurs se sont attachés à déterminer les équations fondamentales régissant les phénomènes de mouillabilité.
YOUNG (25) a été l'un des premiers (1805) a définir la tension superficielle d'un liquide qui conditionne la forme d'équilibre mécanique de sa surface. La tension superficielle est une grandeur macroscopique qui représente une force par unité de longueur s'exerçant tangentiellement à la surface du liquide en équilibre avec le milieu extérieur. Thermodynamiquement, la tension superficielle s'identifie à l'énergie libre de surface.

$\gamma = (\delta G/\delta A)_{T,P,ni}$ où G représente l'enthalpie libre du système et A l'aire de la surface.

Les propriétés de surface des solides peuvent aussi être caractérisées par leur tension superficielle qui, tout comme dans un liquide, traduit la discontinuité existant entre le volume du solide et sa surface.

III-1-3 Energie de surface d'un solide

L'énergie libre de surface correspond au travail réversible (W) qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une surface solide d'une quantité égale à l'unité. Pour un solide isotrope le travail nécessaire à l'extension dS de la surface correspond à :

$$dW = d (S. F_\sigma)$$

Où F_σ désigne **l'énergie libre spécifique** de la surface (S). Cet excès d'énergie résulte, comme dans le cas de la surface du liquide, du déséquilibre des liaisons des atomes à la surface, ceci comparativement au volume

A l'interface entre un solide et un fluide, GIBBS (26) a montré que la tension superficielle peut être différente de l'énergie libre spécifique.

L'énergie libre superficielle γ_s peut s'exprimer par la somme de plusieurs termes.

$$\gamma_s = \gamma^D + \gamma^P + \gamma^I + \gamma^C + \gamma^M$$

Les indices D,P,I,C,M correspondent respectivement aux interactions de nature dispersive, polaire, aux liaisons interatomiques ioniques, covalentes ou métalliques.

Lorsque les interactions solide-solide ou solide-liquide ne sont pas de nature ionique, covalente ou métallique, c'est-à-dire en l'absence de liaisons fortes, seuls les termes γ^Det γ^P interviennent. Il ne s'agit donc que de liaisons du type Van der Waals et dans ce cas on a :

$$\gamma_s = \gamma^D + \gamma^P$$

Ces forces décroissent très rapidement en fonction de la distance . L'interaction entre deux molécules peut être négligée si elles sont séparées par une distance supérieure à 10 nm.

III-1.4 Phénomènes physiques à l'origine de la composante dispersive de l'énergie libre superficielle

L'effet de dispersion a été découvert par LONDON (27) en 1930. A tout moment il existe différentes configurations du noyau et des électrons donnant naissance à un moment dipolaire instantané, bien qu'en moyenne, la molécule ait un moment électrique permanent nul.

Les oscillations de ce dipôle instantané créent, dans une molécule voisine, un moment dipolaire par induction. London a montré qu'en première approximation le potentiel d'interaction s'écrit

$$U_D = - (2\,h / 3\,r_0^6)\,\alpha_1\ \alpha_2\,(\upsilon_1\ \upsilon_2 /(\upsilon_1 + \upsilon_2))$$

r_0 étant la distance séparant les deux oscillateurs.
α_1 et α_2 étant les polarisabilité des molécules.
υ_1 et υ_2 représentantes les fréquences propres d'oscillations électroniques
h sera la constante de Plank.

III-1-5 Phénomènes physiques à l'origine de la composante non dispersive de l'énergie libre superficielle

III-1-5-1 Effet d'orientation

L'interaction entre 2 moments dipolaires μ_{d1} et μ_{d2} séparé par une distance r dépend de leurs orientations relatives. Les orientations privilégiées sont celles d'énergie la plus faible. **KEESOM** (28) a montré qu'en moyenne, en fonction de la température, on a :

$$U_K = - 2/3\ \frac{\mu^2_{d1} - \mu^2_{d2}}{r_0^6}\ (1/K\,T)$$

III-1-5-2 Effet d'induction.

Une molécule possédant un dipôle permanent peut induire un dipôle dans une molécule neutre se trouvant dans son voisinage.
Une molécule 1 exerce sur une molécule 2 située à une distance r_0, un champ électrique d'intensité E

$$E = (\mu_{d1} / r_0^3)\ (1 + 3\cos^2\theta_1)^{1/2}$$

Ce champ polarise la molécule 2, ce qui conduit à une énergie d'interaction U, qui selon **DEBYE** (29), vaut :

$$UD = .(-1/ / r_0^6)\ (\alpha_1\ \mu^2_{d2} + \alpha_2\,\mu^2_{d1})$$

III-1-5-3 Les liaisons hydrogènes

Ce type de liaison s'apparente aux interactions entre deux dipôles De plus le proton peut conférer à la liaison un caractère covalant non négligeable.

III-1-5-4- Effet dû aux interactions "acide-base" ou "accepteur-donneur électron"

Ils résultent de l'attraction entre deux surfaces de caractères acido-basique ou redox différents.

III-2 Interface solide liquide

Contrairement aux liquides qui prennent instantanément une forme d'équilibre, dans le cas des solides, la faible mobilité des molécules et atomes ne permet pas la détermination direct de l'énergie de surface. Il faut par conséquence passer par une méthode indirecte, comme par exemple l'étude des interactions entre un solide et un liquide.

Une goutte de liquide déposée à la surface d'un solide adopte une configuration particulière reflétant les interactions se produisant entre elle et la surface du solide

La forme prise par la goutte de liquide à l'équilibre correspond à l'énergie libre minimale du système.

Dès 1805, Young (25) a proposé une représentation vectorielle des forces en présence.

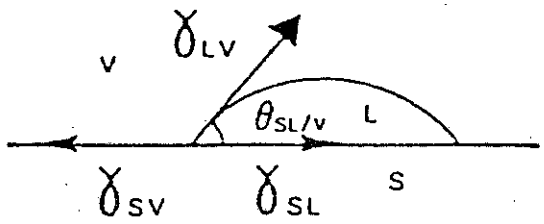


Fig.28 : Modèle de Young.

γ_{SV} = tension superficielle du solide en présence de vapeur.
γ_{LV} = tension superficielle du liquide en présence de vapeur.
γ_{SL} = tension interfaciale entre le solide et le liquide.
θ = angle de contact du liquide sur le solide.

Pour avoir à l'équilibre : $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_{SL/V}$

En présence de la vapeur du liquide, il faut différencier γ_S, qui est **l'énergie libre superficielle du solide sans vapeur adsorbée et γ_{SV} l'énergie libre de surface du solide couvert d'un film adsorbé**. On fait apparaître une nouvelle grandeur, *la pression d'étalement* Πe. Elle représente la diminution d'énergie libre de surface suite à l'adsorption de vapeur sur le solide.

$$\Pi e = \gamma_S - \gamma_{SV}$$

L'équation de Young devient :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_{SL/V} + \Pi e$$

Cette équation nous indique que l'énergie de surface d'un solide S en présence de vapeur V est fonction de quatre paramètres;

- l'énergie libre interfaciale solide-liquide;
- l'énergie libre de surface du liquide;
- l'angle de contact du liquide sur le solide;
- la pression d'étalement c'est-à-dire la diminution de l'énergie superficielle consécutive à une adsorption de vapeur.

On trouve couramment dans la littérature ***la* tension superficielle critique** γ_C déterminée par la méthode de **ZISMAN** (30). Elle pourrait caractériser la tension superficielle d'un solide. La méthode de ZISMAN est basée sur la mesure de l'angle de contact θ fait par une goutte de différents liquides sur un même solide. Les points expérimentaux se placent sur une droite d'équation :

$$\text{Cos } \theta = 1 + b\,(\gamma_C - \gamma_{LV})$$

L'intersection de cette droite avec l'axe Cos θ = 1 permet de déduire l'énergie libre superficielle critique (γ_C) du solide

Notons que la signification de γ_C fait l'objet de controverse. En effet γ_C dépend largement de la nature des liquides utilisés et ne représente la valeur de l'énergie de surface du solide que si le solide est totalement apolaire. Ceci est rarement le cas sauf pour quelques polymères tel que le PTFE ou les polyoléfines.

III-3 Propriétés des copolymères séquencés et greffé en solution

De nombreux auteurs et en particulier SADRON (31) ont montré que les molécules de copolymère séquencé ou greffé, en faible concentration dans un bon solvant des deux séquences se présentent statistiquement sous forme d'une distribution pseudo-gaussienne de conformations ségrégées ou non suivant leur masse moléculaire, leur composition, le solvant et la température.

La conformation ségrégée prend naissance du fait de l'incompatibilité des deux séquences à l'échelle moléculaire et est caractérisée par le fait que les séquences de nature différente occupent des régions distinctes de l'espace. La conformation "pseudo-gaussienne" ou "hétérocontacts" est telle qu'elle favorise les contacts entre les séquences de nature différente.

Pour un copolymère séquencé ou greffé en solution diluée dans un solvant sélectif, on peut conserver un état de dispersion moléculaire à condition que la séquence solvatée soit suffisamment importante pour maintenir en solution la séquence précipitée.

Du fait de la séparation de phase intramoléculaire, favorisée par le solvant sélectif, on peut assister dans certains cas et notamment pour les copolymères greffés à la formation de "micelles monomoléculaires".

A concentration plus élevée en copolymère, intervient un phénomène d'agrégation qui correspond à la formation de "micelles plurimoléculaires", stabilisées par les séquences les mieux solvatées. De telles structures micellaires peuvent être comparées à celles obtenues dans le cas des solutions aqueuses de savons classiques.

III-4 Propriétés des copolymères séquencés et greffésà l'état solide

Une des propriétés caractéristique des copolymères séquencés ou greffés (copo A-B) à l'état solide est la présence de deux phases, qui se forment en raison de l'incompatibilité des séquences A et B du copolymère. On peut distinguer des systèmes en *sphères*, en *cylindres* et en *feuillets* dont les domaines d'existence sont essentiellement conditionnés par la composition des copolymères qui détermine les volumes respectifs de chaque phase.

Dans ces conditions, les *structures en sphères* existent pour des volumes de phase dispersée inférieur à 15 %, la *structure en cylindres* est obtenue pour des teneurs en phase dispersée allant jusque vers 35 %. Enfin dans le restant du domaine de composition on observe une *structure en feuillets*.

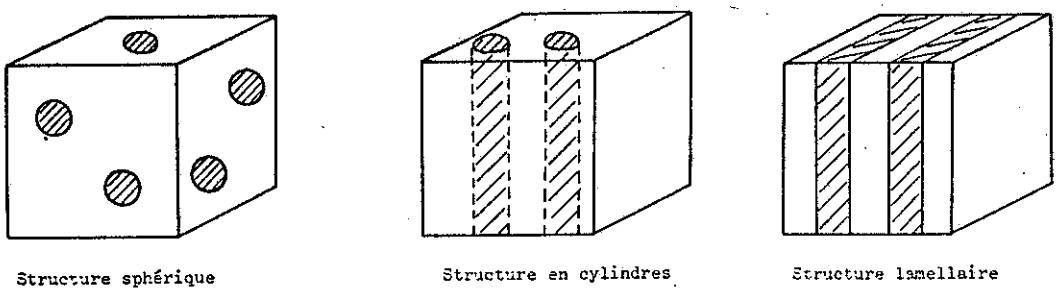


Fig. 29 : Structures mésomorphes des copolymères séquencés.

Si la structure dépend directement de la composition du copolymère, leurs *dimensions*, c'est-à-dire le diamètre des sphères et des cylindres, l'épaisseur des feuillets, sont déterminés par la masse moléculaire des séquences. Ainsi pour des structures en sphères, les diamètres de la phase dispersé sont d'environ quelques centaines d'Angströms. Par conséquent, un tel produit sera transparent bien qu'étant formé par un système à deux phases dont les indices de réfraction sont différents.

L'existence de deux phases peut être mise en évidence par *l'analyse thermique*. On observe, en effet, deux températures de transition vitreuse (Tg) qui correspondent aux deux homopolymères.

Cette caractérisation permet, en outre, de distinguer un copolymère séquencé d'un copolymère statistique qui, lui, ne présente qu'une transition Tg intermédiaire à celles des homopolymères correspondants.

Après avoir montré quelques caractéristiques principales des copolymères à l'état pur, nous examinerons à présent leur comportement en combinaison avec les homopolymères correspondants. Si poly A et poly B représentent deux homopolymères incompatibles, nous avons ainsi les systèmes :

copo A-B poly A ou poly B (*mélange binaire)*

poly A copo A-B poly B (*mélange tertiaire*)

pour lesquels nous sommes également en présence de deux phases. Ce type de copolymère peut également jouer le rôle d'agent émulsifiant.

Un test relativement simple pour suivre la taille des phases dispersées dans le cas de polymères à l'état solide consiste à évaluer la *transparence* des films obtenus à partir des mélanges de polymères.

C'est ainsi qu'un film, constitué d'un système à deux phases, apparaîtra trouble si les dimensions de la phase dispersée sont supérieures à 80-100 nm, soit approximativement 1/5 de la longueur d'onde de la lumière visible et si, par ailleurs, les indices de réfraction des deux phases sont différents. Par contre si le film réalisé est transparent, on pourra dire que les dimensions de la phase dispersée sont inférieures aux valeurs précitées.

L'émulsification à l'état solide" et l'organisation des phases ne peut, en effet, se produire dans les conditions optimales que si le système se trouve à un moment donné dans un état de viscosité relativement faible.

G. RIESS (32) a montré au cours d'études systématiques que les conditions optimales d'*émulsification à l'état solide* sont obtenues pour des copolymères dont la composition vaut 50/50 et dont la masse moléculaire est supérieure à celle des homopolymères en présence.

III-5 Mesure de la tension superficielle à l'état fondu

Cette méthode est basée sur l'exploitation des caractéristiques géométriques de l'image d'une goutte de polymère fondu. Elle a été développée pour des liquides non visqueux, on peut l'appliquer au cas des polymères liquides ou fondus.

La difficulté qui apparaît lors de l'étude de polymères fondus réside dans le fait que l'obtention de la forme d'équilibre demande un chauffage prolongé, d'où le risque d'une éventuelle dégradation thermique du polymère. De plus, si on examine un mélange de polymères dont l'un des composants peut ségréger à la surface, il faut lui laisser le temps de diffuser.

Lorsqu'on porte le mélange à une température supérieure à la Tg, la forme de la goutte. est conditionnée par la température et par la diffusion du polymère de faible tension superficielle. Il convient dès lors d'attendre le temps nécessaire pour que le système soit à l'équilibre, c'est-à-dire que les deux phénomènes précités ne fassent plus évoluer la forme de la goutte. Or si ce temps est trop long, il risque d'y avoir d'autres phénomènes qui viennent perturber la forme de la goutte, le plus probable sera la dégradation thermique du matériau. La notion de " temps trop long" est bien sur liée à la nature du système ainsi qu'a sa stabilité thermique.

Le profil d'une goutte pendante à l'équilibre hydrostatique et interfacial est régi par l'équation de Broshforth et Adams (33).

La tension superficielle est donnée par l'équation de Broshforth et Adams:

$$\gamma = \Delta\delta \; g \; d_e^2 \; / H$$

– $\Delta\delta$ est la différence de densité entre 2 phases (la goutte et le milieu environnent);
- g : l'accélération gravitationnelle;
- d_e : le diamètre équatorial de la goutte;
- H : facteur de correction.

$$\lambda_s = 1/H = f\,(d_s / d_e)$$

1/H est une fonction appelée *paramètre de forme*; $\mathbf{d_s}$ est le diamètre horizontal à une distance "$\mathbf{d_e}$" définie à partir de la base de la goutte.

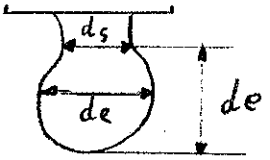


Fig. 30 :Détermination du paramètre de forme.

Cette fonction a été obtenue grâce à des valeurs numériques de l'équation de Broshforth et Adams et les valeurs de 1/H ont été tabulées (34).

Au départ de la mesure de deux diamètres et de la connaissance de la densité on peut calculer la tension de surface du liquide. Le point délicat est de s'assurer que le système se trouve bien dans un état d'équilibre sans quoi toutes les mesures sont erronées.

L'équilibre peut être atteint quasi instantanément dans le cas de fluides non visqueux. Pour les fluides visqueux, tels que les polymères à l'état fondu, il faut plusieurs minutes voir même quelques heures pour atteindre cet état d'équilibre.

III-6 Dégradation des fluoropolymères

Dans la littérature on rencontre quelques études sur la dégradation des fluoropolymères (35) et sur celle des (métha)acrylates (36). Ce qui suit résume les points essentiels de ces travaux.

Il a été démontré que les fluoropolymères sont sensibles chimiquement à plusieurs facteurs environnementaux, tels que l'effet de certains gaz, la température, la pression et les radiations.

Parmi les fluoropolymères le teflon (PTFE) a été le plus étudié. Nous examinerons d'abord l'action de la température. Le PTFE se décompose en monomère si on le traite sous vide au-dessus de 500 °C. Les produits de pyrolyse peuvent, en fonction du temps de séjour à haute température, donner des perfluoropropylène et perfluoroisobutylène. La décomposition du téflon est dangereuse en présence d'oxygène; il peut, en effet, y avoir formation de polyperoxyde $(CF_2\text{-}CF_2\text{-}O\text{-}O)_x$, composé instable entraînant le risque d'explosion.

La vitesse de dépolymérisation diminue lorsque la masse moléculaire augmente. Les mécanismes intervenant dans la dégradation des chaînes fluorées sont complexes. Ils conduisent à la formation de mono, di ou trimères. Dans la dégradation de polymères contenant à la fois des atomes de fluor et d'hydrogène, deux processus compétitifs sont présents, la décomposition par rupture de liaison C-C et la déhydrofluoration.

$$\sim\sim CF_2\text{-}CH_2\text{-}(CF_2\text{-}CH_2)_n\text{-}CF_2\text{-}CH_2\sim\sim$$

1) $x\ CF_2{=}CH_2 + w\ \sim\sim CF_2\text{-}(CH_2\text{-}CF_2)_v\text{-}CH_2\sim\sim$
2) $1\ HF + \sim\sim CF_2\text{-}CH_2\text{-}(CF{=}CH)_l\text{-}CF_2\text{-}CH_2\sim\sim$

La structure moléculaire affecte fortement la stabilité thermique des fluoropolymères (37).

	T° décomp. (°C)
$-CF_2\text{-}CF_2-$	520
$-CF_2\text{-}CF(CF_3)-$	300
$-CF_2\text{-}CF(CF_2\text{-}(CF_2)_4\text{-}F)-$	250
$-CF_2\text{-}CFCl-$	380

Analysons à présent l'influence des radiations sur la stabilité des polymères fluorés. Les rayons γ ou d'autres formes de radiations peuvent en théorie fortement accélérer les réactions de dépolymérisation des chaînes. La figure 31 illustre l'influence de l'irradiation sur la vitesse de dégradation.

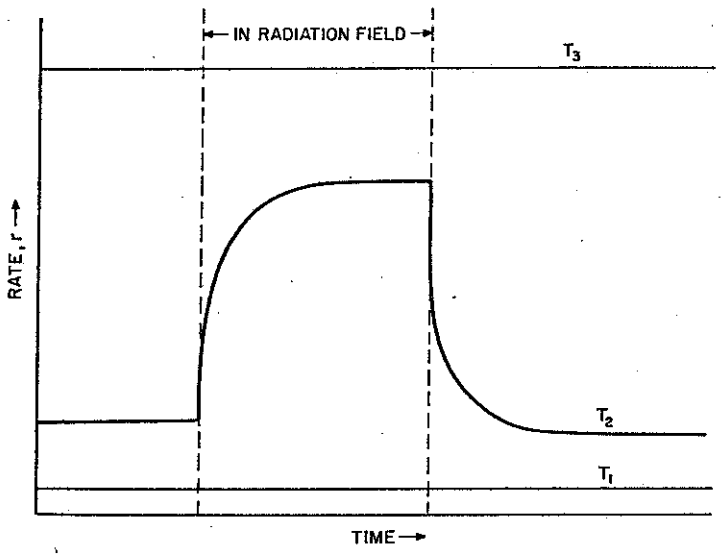


Fig 31 : Effet des radiations sur la vitesse de dépolymérisation d'un polymère fluoré.

Si la température est trop basse (T1) la dépolymérisation ne peut être mesurée. Pour une température (T3) trop élevée l'effet de l'irradiation n'est pas visible, la vitesse de dépolymérisation thermique étant déjà très élevée. Par contre, pour une température (T2) intermédiaire on observe l'effet de la radiolyse combinée à l'effet thermique.

La vitesse de dépolymérisation est toujours proportionnelle à la masse de polymère présente. Si l'épaisseur augmente, la migration hors de l'échantillon du monomère, formé lors de la dépolymérisation, est plus lente. Dans ce cas, des repolymérisations sont possibles. Ce phénomène a été principalement montré lors des dépolymérisations initiées par des radiations.

La nature de l'atmosphère dans laquelle se déroule le traitement thermique influence fortement le processus de décomposition. Il est apparu que des gaz tels que H_2O, O_2, NO, NH_3, H_2S catalysent la décomposition du PTFE. Par contre H_2, Cl_2, CCl_4, ClF_3 inhibe la dépolymérisation, tandis que N_2 et Br_2 n'ont pas d'effet marqué.

Les molécules fluorées que nous avons étudiées comportent une partie perfluorée le reste étant un acrylate ou un méthacrylate. HAYAKAWA et coll (38,39).ont étudié, par thermogravimétrie, la dépolymérisation des polyméthacrylates de fluoroalkyle. Il s'agit des polymères préparés par irradiation gamma ou U.V. à partir des méthacrylates :

$CH_2{=}C\,(CH_3)\,COO\,CH_2\,(CF_2CF_2)_n\,H$ avec n = 1,2 et 3.

Leur thermostabilité est meilleure à l'air qu'en atmosphère inerte; elle diminue lorsque le polymère a une masse moléculaire plus élevée ou lorsque la longueur du substituant fluoré augmente. Suivant les cas, la température de décomposition varie entre 210 et 260 °C.

La décomposition donne les monomères lorsque les H sont terminaux dans le groupement fluoroalkyle; si ceux-ci sont en position β, il y a décomposition du groupement ester. Il y a, en effet, deux sites de dégradation thermique, l'un dans la chaîne polymère, l'autre sur le groupe ester et la température de décomposition est évidemment imposée par le groupement le plus sensible.

III-7 Spectrométrie de masse d'ions secondaires (S.I.M.S.) (40)

Le principe de la technique S.I.M.S. est très simple. Des ions ou des atomes (Ar^+, Kr^+, O^-, Ce,..) de quelques keV d'énergie bombardent la surface à analyser. L'énergie de la particule incidente est transférée aux atomes du solide. Une partie de l'énergie est dissipée dans le volume du solide tandis que des cascades de collisions atomiques (fig 32) retournent vers la surface provoquant non seulement l'émission d'ions secondaires mais également d'électrons, de photons, d'amas moléculaires (chargés ou neutres), d'ions parents cationisés..

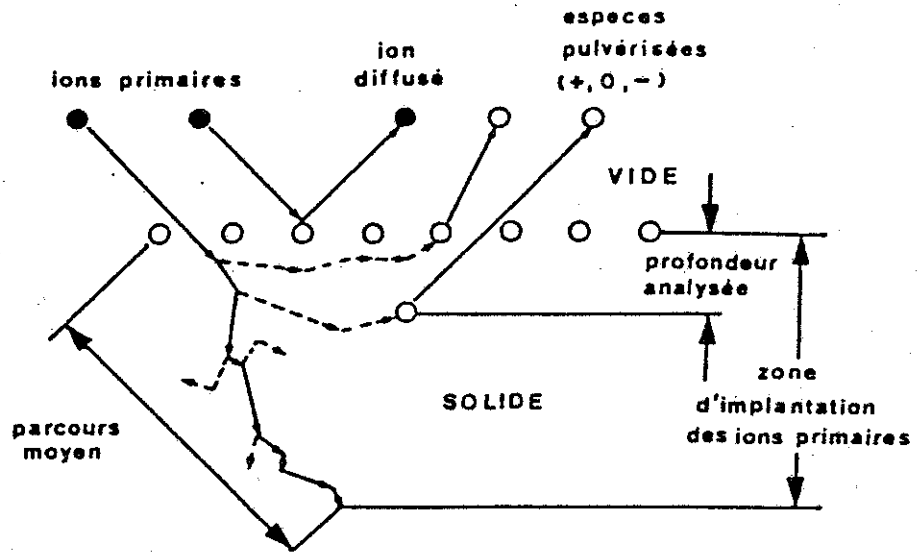


Fig 32 : Représentation schématique de l'interaction des ions primaires avec la surface d'un solide

L'éjection de ces diverses entités constitue le phénomène de pulvérisation (sputtering). Les particules secondaires sont accélérées vers l'entrée de l'analyseur, filtrées en énergie et analysées en masse (fig 33).

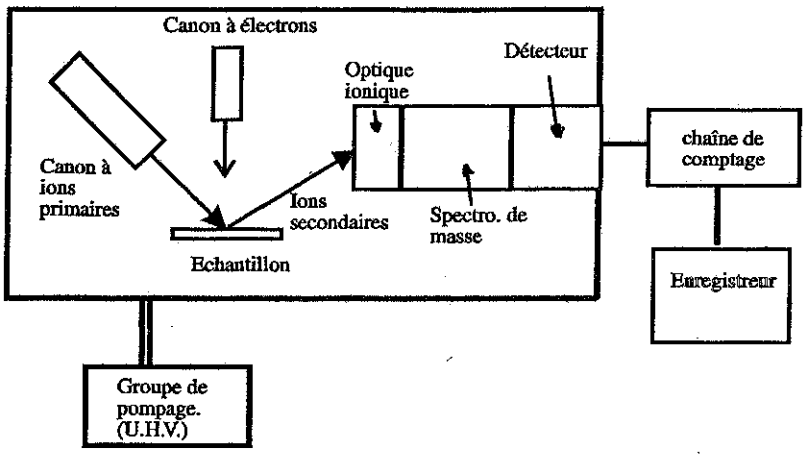


Fig 33 : Schéma de principe d'un système d'analyse S.I.M.S.

La simplicité apparente du principe ne doit pas cacher la réalité pratique. Cette technique met en oeuvre un nombre considérable de paramètres expérimentaux : la masse et l'énergie des ions primaires, l'angle d'incidence de ces ions par rapport à la surface analysée, l'angle de collection des ions secondaires, la nature et la forme des échantillons analysés,....Actuellement, il n'existe pas de modèle permettant de décrire de manière unique les mécanismes d'émission moléculaire induite par le bombardement ionique (41).

Ces ions secondaires sont caractéristiques des éléments présents à la surface et peuvent être utilisés pour l'analyse des échantillons solides après leur identification. Le spectre de masse se présente sous la forme d'un spectre de raies, chaque élément étant identifiable par la masse de ses différents isotopes et leur rapport isotopique. L'intensité d'un pic renseigne sur la proportion de l'élément dans la cible.

Le point fort de cette technique est sa grande sensibilité (ppm), à laquelle il faut ajouter les atouts suivants : une excellente résolution en profondeur (~ 1 nm), une analyse isotopique, la localisation géographique des espèces soit via l'imagerie ionique, soit via le profil de concentration en profondeur.

Suivant les paramètres du faisceau primaire, on distingue le S.I.M.S. STATIQUE du S.I.M.S. DYNAMIQUE. Dans le premier cas, la densité de courant (j) utilisée est relativement faible, c'est-à-dire de l'ordre du nA par centimètre carré. Par contre, dans le second cas, j peut atteindre des valeurs supérieures à 10^{-5} A/cm^2. La vitesse d'érosion étant proportionnelle à la densité de courant, en mode "STATIQUE" nous analysons les quelques premières couches du matériau, contrairement au mode "DYNAMIQUE" où les vitesses d'érosion élevées permettent la réalisation de profil de concentration.

L'analyse des matériaux isolants est plus délicate comparativement à celle des matériaux conducteurs. Lors du bombardement primaire de la surface de matériaux isolants tels les polymères, un potentiel électrique apparaît, perturbant fortement l'acquisition des spectres. Si cette charge de surface n'est pas correctement compensée, la détection des pics correspondant aux ions moléculaires devient délicate, voire dans certains cas impossible. Il existe diverses techniques (42) de compensation de ce potentiel de surface. La plus classique consiste à bombarder la surface par un faisceau d'électrons de quelques centaines d'électronvolts.

III-8 La spectroscopie de photoélectrons (X.P.S. ou E.S.C.A.) (43)

Quand un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\upsilon$ frappe un atome, il peut entraîner le départ d'un électron et le propulser avec une énergie cinétique ε_c. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'établir la relation simple suivante :

$$h\upsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_l$$

ε_l étant l'énergie de liaison de l'électron. Après excitation, l'atome peut se désexciter selon divers processus (Fig.34 et35), par exemple en émettant un photon (phénomène de fluorescence) ou un électron secondaire (processus Auger).

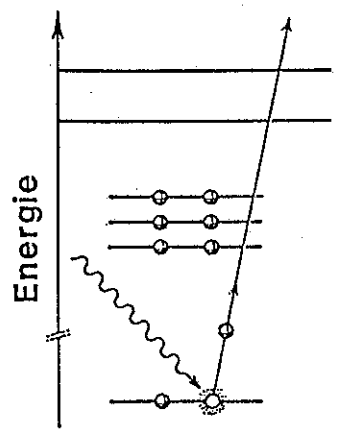


Fig 34.: Processus de photoionisation.

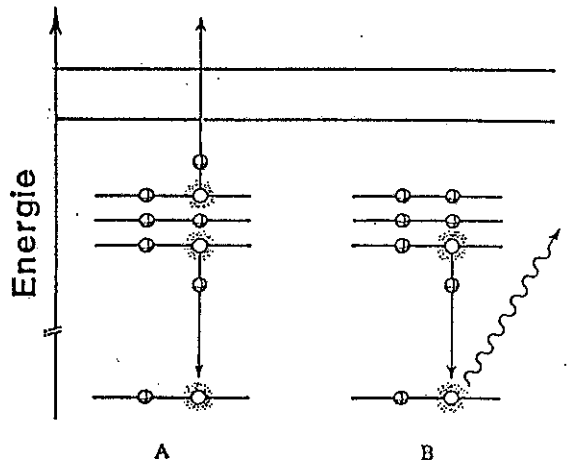


Fig 35: Processus de désexcitation. **A** : *par émission Auger* .**B** : *par fluorescence.*

Un spectre de photoélectrons se présente sous la forme d'une succession de pics qui se superposent au fond continu d'électrons secondaires. Les pics de photoémission sont caractérisés par leur énergie (ε_l), leur déplacement vis-à-vis d'une référence, leur intensité et leur largeur à mi-hauteur.

L'énergie de liaison (ε_l) est spécifique de l'ionisation d'un niveau électronique d'un élément précis. Cette caractéristique permet une analyse qualitative de l'échantillon.

Le déplacement des signaux E.S.C.A. par rapport aux valeurs observées sur des composés de référence est dû aux modifications de la configuration électronique de l'atome. Il nous renseigne sur la charge atomique et donne par conséquent une information sur l'entourage chimique de l'atome considéré.

L'intensité permettra l'analyse quantitative. De manière absolue, l'intensité d'un pic associé à un élément est donné par une loi mathématique complexe.

$$I_i = n_i F \sigma_i \lambda_i H \left[1 + \frac{\beta_i}{2} \left(\frac{\beta_i}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right] t_i$$ avec :

n_i le nombre d'atomes émetteurs dans la zone analysée
σ_i la section efficace d'ionisation du niveau considéré
λ_i le libre parcours moyen du photoélectron
β_i le facteur d'anisotropie de l'orbitale ionisée
F le flux de photons
H le facteur de transmission du spectromètre

Θ l'angle entre la direction du rayon incident et la direction d'analyse du photoélectron
t_i le temps d'accumulation.

Il est difficile, voire impossible, de maîtriser tous ces paramètres. Aussi préfère-t-on travailler avec des rapports atomiques.

$$\frac{nA}{nB} = \frac{I_A\, tB}{I_B\, t_A} \cdot \alpha$$

Où n représente le nombre d'atomes émetteur dans la zone analysée, **I** la surface du signal et **t** le temps d'accumulation. Lorsque la surface des signaux, $\mathbf{I_A}$ et $\mathbf{I_B}$, est facilement intégrable, le rapport $\mathbf{n_A/n_B}$ est affecté d'une erreur proche de 5%.
α est un facteur correctif regroupant les paramètres, σ, λ, β, F, H et Θ. Ce terme correctif est déterminé par analyse de molécules modèles. Pour les éléments analysés dans ce travail nous avons : (44)

	O/C	F/C
α	2,64	4,06

L'accumulation de charges positives, dues au départ des photoélectrons, à la surface de composés isolants ou semi-conducteurs, est évitée par l'emploi d'un canon à électrons (1 à 10 eV) . En effet, une accumulation de charges positives en surface, fait apparaître un potentiel qui freine les photoélectrons, ceux-ci sont détectés avec des énergies cinétiques plus faibles et en conséquence les énergies de liaison mesurées seront supérieures aux énergies de liaison réelles.

La technique E.S.C.A. permet également de déterminer des profils de concentration d'un additif dans l'échantillon. Sans rentrer dans les détails, nous pouvons citer trois moyens d'obtention des profils :

a) en faisant varier l'énergie des photons incidents, c'est-à-dire le libre parcours moyen des photoélectrons. En effet, la profondeur d'où peuvent être issus les photoélectrons donnant lieu aux pics X.P.S. est fonction de leur énergie (λ est proportionnel à $\varepsilon_c^{0.5}$). On peut donc tirer une information de ce fait, soit en utilisant des photons incidents d'énergie variée, soit en examinant les photoélectrons de divers niveaux d'un même élément.

b) en faisant varier l'angle de sortie des photoélectrons détectés par rapport à la surface (E.S.C.A.-angulaire). Des électrons émis en incidence rasante ont une plus grande sensibilité à la surface que des électrons émis en incidence normale.

c) en procédant à un décapage (généralement ionique) progressif, entrecoupé de mesures X.P.S.

CHAPITRE IV. ASPECTS EXPERIMENTAUX

IV-1 Préparation des échantillons

Cette étape est critique, elle conditionne entièrement le reste des études physico-chimiques: les interfaces étant, en effet, formées dans cette opération. La pureté chimique des interfaces et la reproductibilité des échantillons quant à l'épaisseur et la distribution du copolymère dans la matrice dépendent du soin apporté à la préparation des échantillons.

IV-1-1 Préparation des solvants

Les solvants devront être purs et exempts de poussières. Pour s'assurer de la parfaite pureté des solvants, plutôt que de recourir à des techniques de filtration, sources susceptibles de pollution, nous avons préféré avoir recours à un procédé de distillation bien maîtrisé au laboratoire. Ces conditions sont relativement facile à obtenir, il suffit de distiller le solvant dans un appareillage propre et de le recueillir dans un récipient préalablement nettoyé à l'aide du même solvant. L'élimination des poussières est malaisée, il faut rincer abondamment, à l'aide de solvant propre, tous les objets servant à la préparation des solutions.

IV-1-2 Préparation des matériaux polymères

Les matériaux polymères ne peuvent être utilisés sans une purification poussée, qu'ils soient commerciaux ou synthétisés au laboratoire.

Nous devons éliminer toutes les molécules susceptibles de migrer aux interfaces aussi bien lors de la préparation des films minces que pendant la durée des traitements thermiques postérieurs. Les plastifiants (BHT, phtalates,..), les résidus de catalyseurs, les agents de faible tension superficielle (PDMS, résidus fluorés, huiles,...) constituent quelques familles de molécules qu'il faut à tout prix éliminer.

La séquence de purification est relativement longue et doit être adaptée au type de polluant suspecté. Dans notre cas, nous avons suivi la procédure suivante. Tous les solvants doivent être distillés avant leur utilisation.

A) Une solution contenant au maximum 5 g de polymère pour 100 ml d'un bon solvant (THF) est versée lentement dans un grand volume (10 l) de non solvant (hexane) soumis à une forte agitation mécanique de manière à obtenir un précipité très fin ne contenant plus de monomère.

Une agitation magnétique ne permet pas d'atteindre un résultat suffisant. De manière à obtenir des dimensions suffisamment petites (0.1mm), nous utilisons le dispositif illustré à la figure 36.

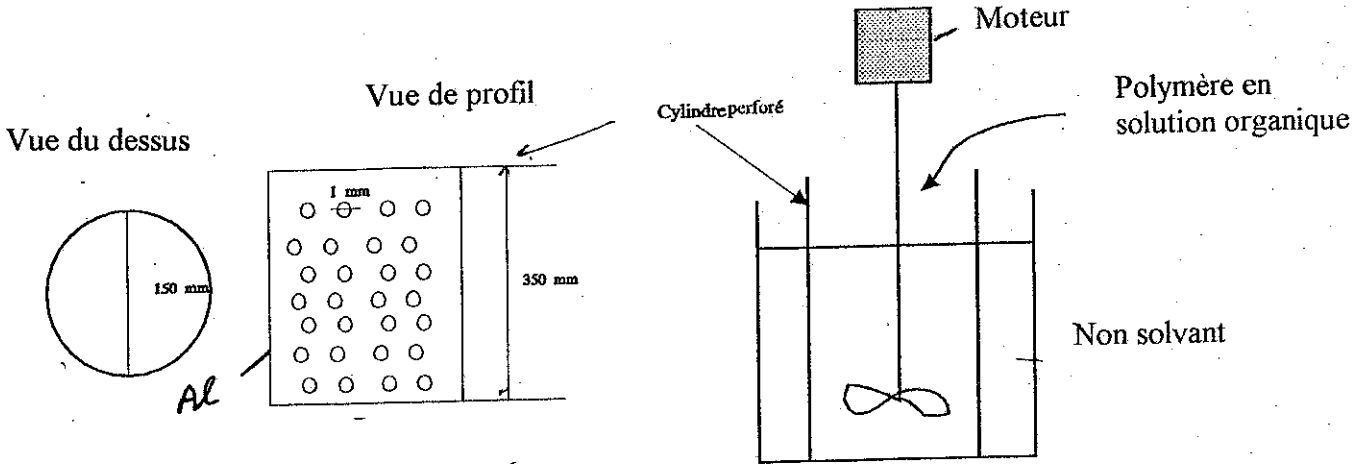


Fig.36 : Schéma du dispositif servant à la précipitation des polymères.

A) Préalablement à son utilisation, on place la plaque d'aluminium dans 10 litres d'hexane et on agite pendant 20 min. Après élimination de l'hexane, on rince le dispositif à l'aide hexane propre.

B) On filtre le précipité sur un fritté, préalablement rincé à l'hexane.

C) On rince celui-ci à l'hexane, puis au méthanol, ensuite à l'eau désionisée et on termine par du méthanol.

D) On sèche le polymère sous vide (~ 0,01 Pa), à 60°C, pendant 48 heures.

E) Le polymère est ensuite placé, pendant 48 h. dans un extracteur SOHXLET en utilisant l'hexane comme solvant d'extraction.

F) On sèche le polymère jusqu'à poids constant dans les mêmes conditions que celles décrites point D.

Il faut conserver le polymère, ainsi purifié, dans un récipient en verre et non en plastique où il y a risque de contamination par les additifs du récipient.

Cette procédure a été graduellement mise au point après une série de tests préliminaires.

La préparation des substrats sur lesquels les films de polymère seront déposés est plus délicate. Lorsque dans le manuscrit on écrit "déposé sur un support de tungstène", que faut-t-il comprendre? Que nous avons un support métallique dont la surface est parfaitement propre ou bien que la surface a été nettoyée grossièrement sans pour cela être parfaitement propre.

On peut en effet se débarrasser de la plupart des couches superficielles d'impuretés tout en laissant sur le support un mince film adsorbé (couche d'oxyde, par exemple)

Les physico-chimistes qui étudient une surface métallique, peuvent parfaitement la définir, aussi bien des points de vue cristallographique que chimique. Ces surfaces sont préparées par des traitements de décapage ionique suivis de recuits sous ultra haut vide (U.H.V.).

Dans notre cas il n'est pas concevable de faire de même, étant donné qu'il nous est impossible de déposer, sous U.H.V., les films de polymères au départ de solutions organiques. Même si nous décapions la surface métallique sous U.H.V., il y aurait modification de la nature chimique de l'interface dès que l'échantillon serait mis au contact de l'atmosphère. Nous pourrions également envisager de déposer sur une surface "propre" et effectuer l'évaporation du solvant sous atmosphère inerte. Cette opération alourdi néanmoins considérablement le protocole expérimental. De plus, il faudrait travailler dans une boite à gants couplée au spectromètre, et à la chambre de décapage ionique. Nous ne disposons pas de ce dispositif expérimental onéreux et lourd.

Nous avons dés lors standardisé la méthode de préparation de nos échantillons. Les supports métalliques ont une section carrée de 10 mm de côté après leur découpe. Il faut éviter les bavures à l'endroit de la coupe; lors de la préparation des échantillons par spin casting, elles engendreraient, en effet, des irrégularités dans le dépôt, entraînant un manque de reproductibilité dans les résultats.

Cette section est idéale, elle convient parfaitement aux dimensions des supports d'échantillons aussi bien pour les spectromètres S.I.M.S. que X.P.S.

Au moment de l'utilisation le support métallique est nettoyé par immersion dans divers solvants organiques (hexane, THF).

IV-1-3 Films par évaporation lente du solvant (E.L.)

Les solutions contiendrons toujours 100 mg de matériaux polymères par ml de solvant organique. Cinq gouttes (0,15 cm^3) de cette solution sont déposées sur le support à l'aide d'une pipette préalablement rincée avec la solution. La formation du film a lieu lentement, sous un cristallisoir (fig.37), en atmosphère saturée en solvant. On laisse le film dans cette ambiance pendant 72 heures. La lenteur du procédé nous permet d'avoir une probabilité maximum d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Après quoi le film est placé sous pression réduite pendant 48 heures.

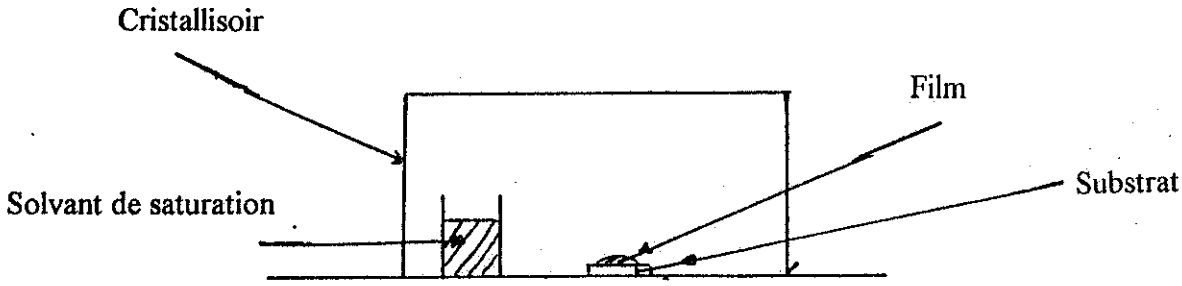


Fig.37. :Dispositif utilisé lors de la formation des films L.L.

IV-1-4 Films par spin casting (S.C.)

Le terme spin casting est employé pour désigner la formation très rapide d'un films mince (< 0.1 mm) au départ d'une solution organique ou aqueuse.

Expérimentalement il existe plusieurs variantes. La solution est déposée sur le support qui sera soit immobile soit en rotation rapide.

La reproductibilité des films préparés par spin-casting a été plus difficile à obtenir. En plus des paramètres précédents, il faut aussi contrôler la vitesse de rotation et la position de la pipette, contenant la solution, par rapport au support d'échantillon en rotation.

Le contrôle de la vitesse de rotation est aisée par l'utilisation d'un moteur du type IKA-WERK (RW20), permettant de maintenir une vitesse de rotation constante et élevée, la lecture de la vitesse ce fait à l'aide d'un tachymètre électronique (IKA-TRON type DZM1). Dans le mandrin, on fixe le plateau tournant. Le support sur lequel on réalise le film ne peut pas être visé au plateau tournant. La tête de vis servant à la fixation perturbe la formation du film. Nous fixons nos supports à l'aide d'un "adhésif double face" dont la section est inférieure à celle du support.

La pipette contenant la solution sera géométriquement alignée dans l'axe de rotation du plateau tournant (Fig. 38).

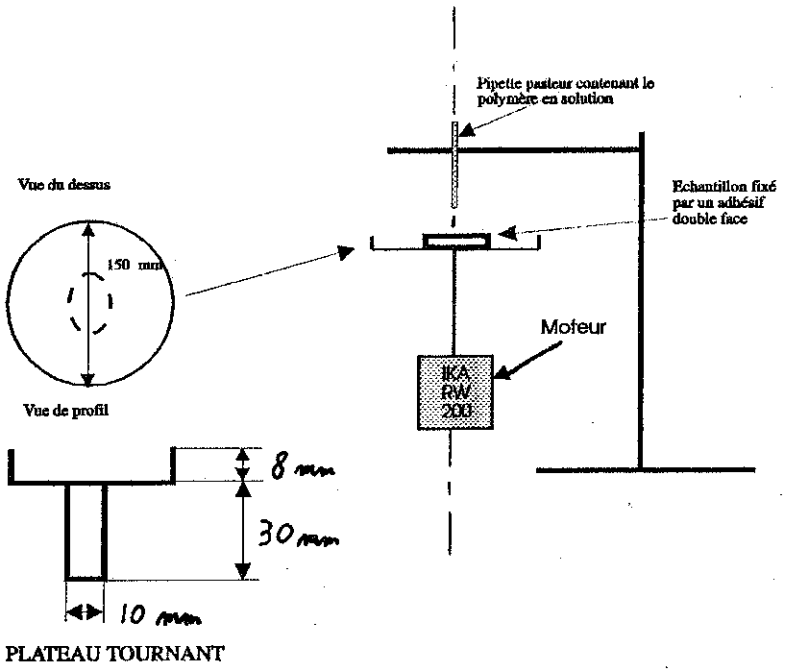


Fig. 38 : Dispositif expérimental servant à la réalisation de films minces par "spin casting".

Nous avons vérifié que la gamme de vitesse de rotation comprise entre 1500 et 2000 tr/min influence très peu la tension de surface. Tous nos échantillons ont été préparés en utilisant une vitesse de rotation de 2000 Tr/min.

Quelle que soit la méthode de préparation utilisée, les films sont placés pendant 48 heures sous un vide dynamique de ~0.01 Pa.

Nous avons vérifié la reproductibilité de cette méthode en réalisant 10 échantillons préparés par spin-casting et 8 échantillons préparés par évaporation lente de solvant. Nous avons déterminé la tension superficielle (γ) par la technique des angles de contact, la composition de la surface par XPS et par SIMS, ceci pour tous les échantillons. Nous avons déterminé le profil de concentration du copolymère fluoré par décapage ionique (SIMS).

Pour ce test de reproductibilité des films contenant 10% en poids de copolymères fluoré (MF121) dans une matrice de PMMA ont été déposés sur un support de W soit par évaporation lente soit par spin casting.

Résultats du test de reproductibilité

a) sur des échantillons préparés par spin casting

ECH. N°	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**M**
γ (mN/m)	28	28.1	28.3	27.9	28	28	28.1	27.9	28.2	28	28.05
F/C	0.29	0.28	0.26	0.31	0.29	0.3	0.29	0.32	0.28	0.29	0.29
R	1.9	1.8	1.6	2.2	1.9	2	2	2.3	1.9	1.9	2.05

F/C : rapports des pics F1s /C1s mesurés par E.S.C.A.

R = F^- / (C^- + CH^-) : soit le rapport des intensités des pics d'ions secondaires négatifs F^- , C^- et CH^- mesurés dans le spectre statique S.I.M.S.

M : valeur moyenne

b) sur des échantillons préparés par évaporation lente du solvant.

ECH. N°	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**M**
γ (mN/m)	27	27	27	27.3	27.1	27	26.9	27	27	27	27.03
F/C	0.3	0.3	0.3	0.29	0.29	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
R	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.79	2.8	2.8	2.81	2.8

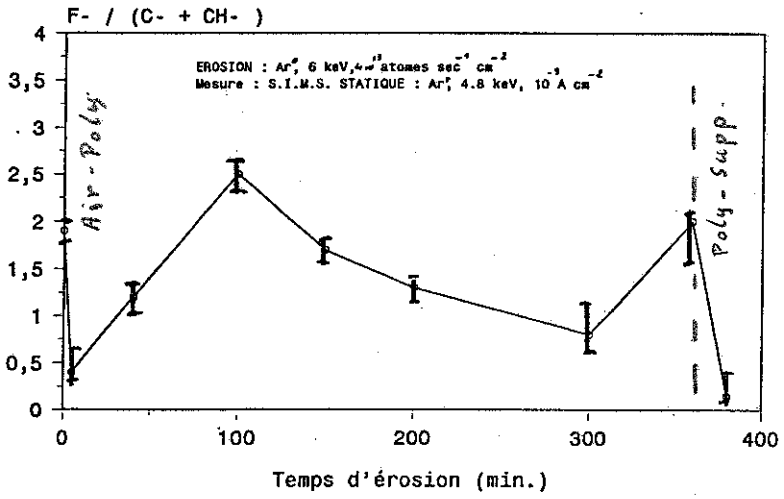


Fig. 39 Profil de concentration des films préparés par S.C.

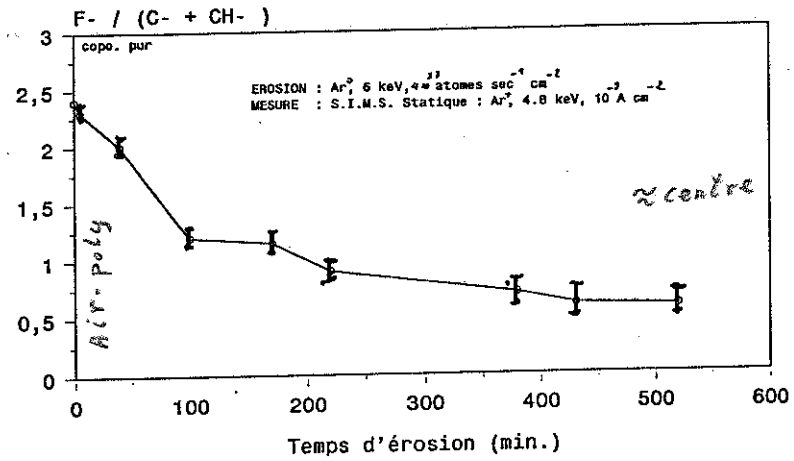


Fig. 40 Profil de concentration des films préparés par E.L..

Moyennant les précautions expérimentales énoncés précédemment, nous constatons qu'il est possible de préparer des films S.C. et E.L. de manière parfaitement reproductible.

IV-1-5 Préparation des plaques par " malaxage-pressage"

Cette voie de préparation est fort semblable au processus industriel, elle requière le passage par l'état fondu des divers matériaux utilisés. Malheureusement les causes de contamination de la surface sont nombreuses et difficiles à éviter.

La reproductibilité pose des problèmes. Il y a énormément de paramètres difficiles à maîtriser. Passons en revue les différentes étapes de la préparation. Le mélange s'effectue dans un malaxeur à rouleaux en acier inoxydable du type Scamia , chauffé par des résistances électriques. Les deux rouleaux sont entraînés mécaniquement de manière indépendante. Il n'y a pas de dispositif permettant la mesure de la vitesse de rotation des rouleaux, celle-ci est réglée par deux potentiomètres commandant les régulateurs de vitesse.

L'écartement des deux rouleaux se fait par l'intermédiaire de deux levier de commande agissant indépendamment sur les parties gauche et droite du rouleau frontal. L'écartement des rouleaux se mesure à l'aide d'un calibre d'épaisseur.

La température des rouleaux est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Suivant la position et la pression mécanique appliquée sur la pointe du thermocouple introduite entre les deux rouleaux, la température mesurée varie de plusieurs de degrés.

La température régulée des rouleaux ne peut dépasser 250 °C. L'efficacité de ce système thermique n'est pas très bonne. Lorsqu'on dépose le polymère sur les rouleaux l'énergie nécessaire pour porter les granules de polymères à une température supérieure à la Tg, contribue à refroidir fortement les rouleaux. Pour une masse de 40 grammes de PMMA, la température chute de 15 °C en quelques secondes. Il faut 3 minutes pour retrouver la température initiale de 200 °C. La vitesse de rotation est maximale, mais non connue.

Le temps de malaxage de nos échantillons est de 5 minutes, à partir du moment où on introduit le copolymère dans la matrice préalablement fondue. Lors de l'incorporation du copolymère la température chute de nouveau, proportionnellement à la masse introduite.

Le mélange s'effectue par retournement manuel du système fondu, à l'aide d'une spatule de tapissier, les rouleaux étant toujours en rotation à la vitesse maximum. On comprend aisément qu'il est extrêmement difficile de réaliser cette opération de façon parfaitement reproductible.

Tout qui a déjà malaxé sait que l'opération de retournement des polymères à l'état fondu est parfois très difficile compte tenu de la viscosité élevée et de l'adhérence des matériaux sur les rouleaux. A la fin du malaxage, on détache, le plus rapidement possible, le mélange des rouleaux à l'aide de la spatule, la vitesse étant réduite.

Deux problèmes viennent augmenter les difficultés, le nettoyage des rouleaux et la présence de la graisse de lubrification du système d'entraînement.

Le malaxeur de notre laboratoire sert à divers programmes de recherche. Donc des traces de nombreux composés traînent sur les rouleaux. Les différents opérateurs utilisent, pour faciliter le nettoyage des rouleaux, des produits siliconés, donc de faible énergie superficielle. Il y a là un risque majeur de contaminer nos propres échantillons.

Avant de mélanger nos composés, on prend soin de nettoyer les rouleaux à l'aide du polymère constituant la matrice. Il convient de malaxer 2 fois 50 grammes de matrice, dans conditions opératoires identiques à celles dans lesquelles seront réalisés les mélanges.

Le système de graissage des rouleaux libère quelques matières grasses, il faut éviter tout contact entre celles-ci et le mélange de polymères. Cette opération est facilitée par l'utilisation de guides en téflon, mais qu'advient-il de la graisse qui migre par capillarité entre les rouleaux et le guide ?

Pour limiter les problèmes liés au chauffage, il faut utiliser un malaxeur dont les chauffage ne s'effectue plus directement par des résistances chauffantes mais indirectement par l'intermédiaire d'un fluide chauffé, par exemple de huile .

Le mélange va être mis sous forme de plaque carrée de 10 mm de côté et d'un millimètre d'épaisseur. Dans cette étape nous formons les échantillons dont les interfaces seront étudiées ultérieurement.

On presse le mélange sous une pression de 15 tonnes/cm^2, à une température de 200°C, pendant 3 minutes. Pour éviter la formation de bulles d'air emprisonnée, on laisse dans une phase initiale (1 min), le mélange se ramollir en l'absence de toute pression..

Le montage expérimental suivant (fig 41) correspond à celui utilisé pour la réalisation de nos échantillons.

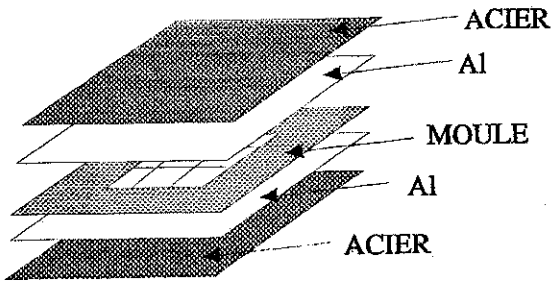


Fig. 41 : Montage servant à la mise en forme des échantillons.

Deux presses du type FONTIJNE sont utilisées, l'une est chauffée à la température de mise en oeuvre, l'autre est refroidie par de l'eau de manière à ramener, très rapidement, le mélange sous la Tg, dès sa sortie de la première presse.

Les plaques d'aluminium servant d'interfaces doivent être nettoyées avec énormément de soin. Leurs surfaces sont relativement importantes (200 cm^2).
Nous reviendrons sur les résultats concernant ce type d'échantillons lors de l'examen des différents systèmes modèles.

IV-2 Mesure de la mouillabilité par la méthode des "cotons tiges".

Cette méthode simple permet d'estimer grossièrement la mouillabilité d'une surface. Cette mesure donne une valeur moyenne de la tension superficielle sur une grande portion de la surface étudiée, elle constitue la plus macroscopique des méthodes utilisées. Il suffit d'étaler différentes solutions de tension superficielle connue sur la surface à étudier. Si la tension superficielle du solide (γ_S) est plus grande ou égale à la tension superficielle de la solution (γ_L), le film liquide déposé va s'étendre sur le solide.

Dans le cas contraire, le liquide se rassemble sous forme de gouttes. Par le principe même de cette technique, nous n'obtenons pas la valeur unique de γ_S mais un intervalle de tensions superficielles.

Cette méthode applicable uniquement aux surfaces relativement homogènes et peu rugueuses est rapide et ne demande l'utilisation d'aucun instrument sophistiqué. Elle convient très bien comme méthode exploratoire. La tension superficielle des solutions standards doit être régulièrement contrôlée par la méthode de la plaque de Wilhelmy (45).

Dans notre étude, nous avons eu recours à des solution standards composées d'un mélange d'eau et d'éthanol dans diverses proportions (46).

ml EtOH	5.31	8.98	11.65	13.68	15.3	16.6	17.67	18.57	19.34	20
ml eau	14.69	11.02	8.35	6.31	4.7	3.4	2.33	1.43	0.66	0
γ litté. mN/m	36.4	29.7	27.6	26.35	25.4	24.6	23.85	23.2	22.6	22
γ expé. mN/m	36.6	29.8	27.6	26.4	25.3	24.5	23.7	23.1	22.6	22

Les liquides choisis doivent être chimiquement et physiquement inertes vis-à-vis du solide. Par physiquement inerte, on entend qu'il n'y a ni gonflement ni dissolution du solide.

IV-3 Mesure de l'angle de contact

Il existe dans le commerce plusieurs modèles onéreux de goniomètre permettant la mesure de l'angle de contact existant entre un solide et un liquide. Le principe de la mesure étant relativement simple, nous avons choisi de construire un dispositif expérimental "home made".

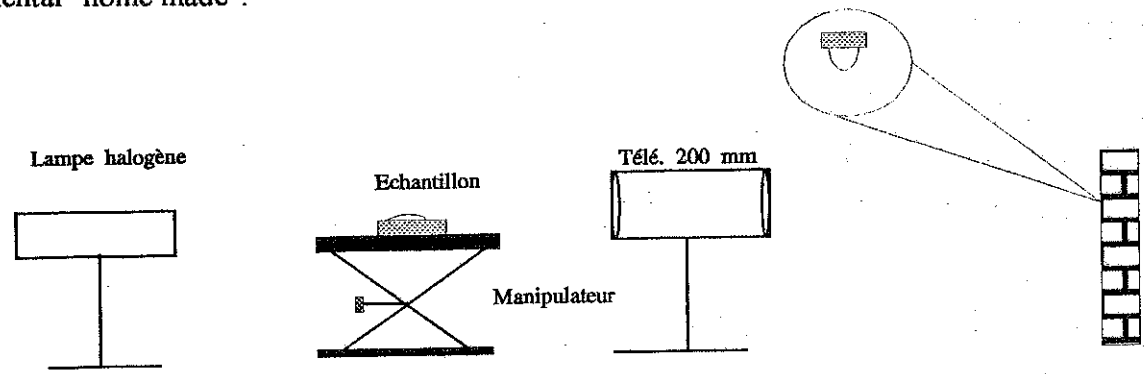


Fig. 42 :Schéma du dispositif permettant la mesure des angles de contact.

Une mesure fiable de l'angle de contact ne nécessite en fait que très peu de matériel. Un système optique fournit un faisceau parallèle de lumière blanche et une seringue permet de déposer une goutte de liquide (5µl) sur l'échantillon. La faible masse de la goutte évite la contribution gravitationnelle qui déformerait la goutte. L'image grossie de cette goutte est projetée sur un mur distant de 5 mètres à l'aide d'un téléobjectif de 200 mm de focale. Notre dispositif à un pouvoir d'agrandissement de 100 fois. Une lampe à halogène fourni une lumière suffisamment parallèle, l'angle de dispersion étant de 10° ceci nous dispense d'utiliser des lentilles de collimation.

Sur l'image obtenue, on pourrait mesurer directement l'angle de contact à l'aide d'un rapporteur mais par souci de précision, nous avons préféré calculer l'angle à partir de la mesure des deux distances H et L indiquées à la fig 43.

$\Theta = 2 \text{ arctg } (2\,H / L)$

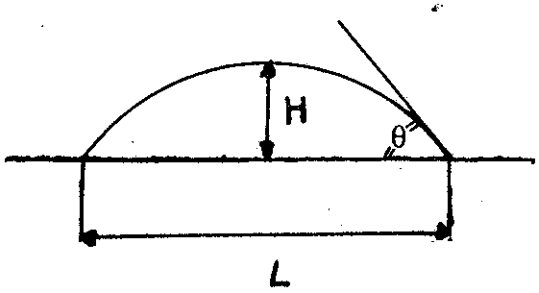


Fig.43 : Détermination de l'angle de contact.

Il existe des tables (47) qui relie la valeur de l'angle de contact à la valeur de la tension superficielle du solide.

Une précaution élémentaire à prendre durant ces mesures de Θ est l'absence de vibrations de grande amplitude.

Nous avons vérifié la valeur de la tension superficielle de plusieurs homopolymères, déterminée par utilisation de notre dispositif en la comparant à celle obtenue à l'aide de l'instrument commercial existant cher Hexcel, et également en la comparant aux valeurs publiées dans la littérature . Dans tous les cas nous avons un parfait accord.

IV-4 Mesure de la tensiométrie à l'état fondu par la méthode de la goutte pendante

L'aspect théorique de la méthode a été brièvement discuté au point III-5. Les premières mesures ont été effectuées chez DSM en Hollande, à l'aide d'un instrument sophistiqué comportant un système antivibratoire complexe. L'échantillon est introduit dans une enceinte chauffante montée sur un banc optique, un dispositif permet de photographier la goutte formée.

La photographie de cette goutte sera digitalisée et ensuite traitée par un programme informatique calculant directement la valeur de la tension superficielle à l'état fondu.

En lieu et place de cet instrument évolué et informatisé nous avons construit un dispositif simplifié d'une longueur de 5 mètres. La même source de lumière que celle décrite précédemment pour la mesure de l'angle de contact est utilisée. L'échantillon est placé dans un four percé de 2 trous. Ceux-ci définissent le chemin optique du faisceau de lumière traversant le puits central du four. Le système de chauffe régulé en température (régulateur type P.I.D.) permet de porter l'échantillon à une température maximum de 300 °C.

Tout comme dans la mesure de l'angle de contact décrite précédemment, une image de la goutte est projetée sur un écran à l'aide d'un téléobjectif de 200 mm de focal.

Dans le puits central on introduit le dispositif contenant le matériau polymère que l'on va fondre. Ce dispositif n'est rien d'autre qu'une seringue dont l'aiguille présente à l'extrémité un diamètre intérieur de 1 mm. La seringue est chauffée dans le four et la goutte pendante de polymère fondu est ensuite caractérisée du point de vue géométrique.

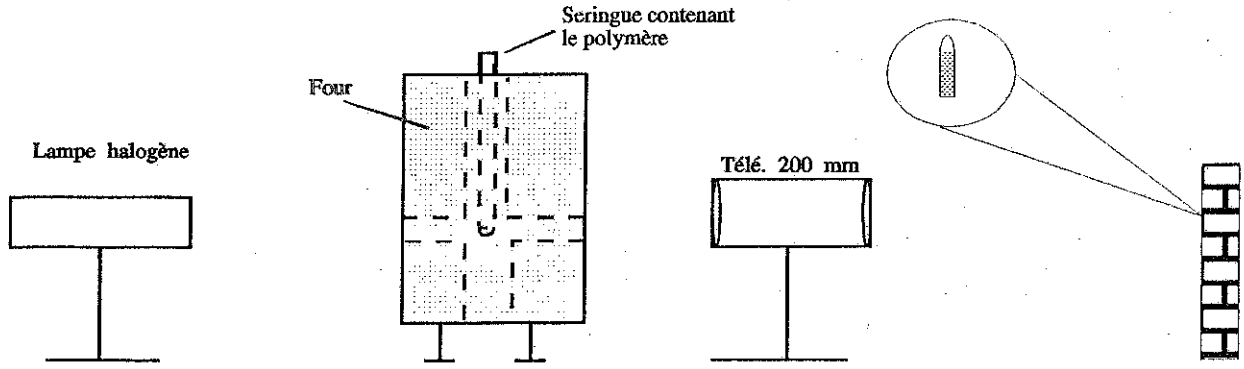


Fig. 44 : Schéma du dispositif servant à la mesure de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante.

Lors de ces mesures le problème des vibrations peut être facilement réglé en évitant de grosses perturbations mécaniques dans le local de mesure.

Nous avons vérifié la fiabilité de notre dispositif en comparant nos mesures à celles réalisées à l'aide de l'appareil disponible cher DSM. Nous obtenons dans tous les cas des résultats identiques.

Nous pouvons également travailler sous atmosphère inerte, il suffit de balayer le four par un gaz inerte.

Le mélange de la matrice d'homopolymère et du copolymère doit être le plus intime possible. Dans la seringue nous introduisons une poudre très fine et homogène. Celle-ci s'obtient par dissolution dans un bon solvant (THF) de la matrice et la quantité pondérale de copolymère.

Cette solution est précipitée dans de l'hexane sous forte agitation mécanique (idem IV-1-2) de manière à obtenir un précipité très fin. Le mélange est récupéré par filtration avant d'être séché, jusqu'à poids constant, sous vide (~ 0,01 Pa) à 60 °C.

L'exploitation des résultats se fait de la manière suivante. Une opération préalable consiste à mesurer, à l'aide d'un micromètre, le diamètre extérieur de la pointe de la seringue. Dans le processus de calcul nous devons connaître les dimensions réelles de la goutte. Pour cela il faut déterminer le coefficient d'agrandissement. Cette mesure doit se faire avant de commencer à chauffer de manière à éviter l'erreur due à la dilatation du verre. Avant d'effectuer la mesures des paramètres $\mathbf{d_e}$ et $\mathbf{d_s}$ nécessaire au calcul de la tension superficielle, il faut attendre que la forme de la goutte n'évolue plus dans le temps.

IV-5 Mesure de la tension superficielle des solutions (45)

Pour mesurer la tension superficielle d'un liquide ou d'un solution nous avons recours à la méthode de la plaque de WILHELMY. Le tensiomètre du type Krüss K10 est placé sur une table de marbre limitant les perturbations dues aux vibrations mécaniques. Cet appareil est relativement simple d'utilisation, l'affichage digital permet de lire la tension superficielle au 1/10 d'unité. L'exactitude et la reproductibilité des mesures demandent néanmoins un soin particulier dans la préparation des solutions, de la verrerie et dans le conditionnement de la plaque de platine. La verrerie subit un nettoyage préalable dans un bain sulfochromique suivi d'un abondant rinçage à l'eau désionisée elle est finalement séchée dans une étuve à air chaud.

Entre chaque mesure la plaque de Pt sera flambée dans la flamme d'un bec bunsen. Il faut éviter un séjour prolongé dans la flamme sous peine d'endommager irréversiblement la plaque. Pendant son chauffage, il convient de lui imprimer un mouvement de rotation.

Lors de l'utilisation d'une nouvelle plaque il faut procéder à un étalonnage en mesurant la tension superficielle expérimentale de solvants de tension superficielle connue.

On peut également mesurer la tension superficielle en utilisant un anneau de Pt plutôt qu'une plaque. Cependant pour des solutions de polymères les résultats obtenus sont moins reproductibles.

Lorsque l'anneau s'arrache de la surface du liquide, il y a entraînement d'un volume de liquide, l'équilibre à la surface est rompu, il faut que le polymère diffuse en provenance du volume. Il faudra un certain temps pour atteindre un nouvel état d'équilibre. La vitesse d'arrachement de l'anneau est constante, elle risque d'être trop grande par rapport à la vitesse de diffusion et ainsi entraîner des irrégularités dans la mesure de la tension superficielle.

On utilise une plaque de platine afin de disposer d'un support pouvant être parfaitement mouillé par un grand nombre de liquides.

De manière à éviter la modification de la composition superficielle suite à l'évaporation du solvant, nous réalisons nos mesures sous atmosphère saturée en solvant.

IV-6 Etablissement des profils de concentration d'un composé organique dans une matrice de polymère ("depth profiles")

De manière à pouvoir expliquer le ou les processus intervenant aux interfaces, il faut non seulement pouvoir connaître la composition de la surface mais également la distribution de la composition dans les couches sous-jacentes. Ceci est vrai pour les échantillons minces (quelques dizaine de nanomètre) aussi bien que pour les plaques de quelques millimètres d'épaisseur.

Pour les composés inorganiques et principalement les semi-conducteurs, il existe de nombreuses méthodes permettant d'établir le profil de concentration d'un élément dopant ou d'une impureté. Ne citons que les techniques les plus usuelles: l'A.E.S (48), l'X.P.S. (49), et le S.I.M.S. (50) .

Dans le cas des films de polymères, les techniques classiques de S.I.M.S. dynamique (51) et d'X.P.S. ont été utilisées mais elles n'ont guère été couronnées de succès. D'autres techniques plus spécifiques, R.B.S. (52) et F.R.E.S. (53) ont également été appliquées, elles souffrent également de limitations.

Pourquoi si peu de techniques sont - elles applicables ? Principalement à cause du fait que nous sommes en présence de matériaux isolants du point de vue électrique. Lors du bombardement par des particules chargées ou lors de l'éjection d'électrons consécutive à une irradiation par un rayonnement énergétique, par exemple RX, la surface n'est plus électriquement neutre et un potentiel électrique non négligeable perturbe de diverses manières les analyses.

Une deuxième difficulté majeur provient du fait que les artefacts dûs à l'érosion ionique sur laquelle se base la plupart des techniques peuvent être prohibitives dans le cas des matériaux organiques. Les sections efficaces des dégâts radiatifs sont, en effet, plus élevées que dans le cas des inorganiques.

Dans le présent travail nous avons réalisé des "depth profile" à travers les films de polymère à l'aide de cinq techniques différentes :

a) la microtomie couplée au S.I.M.S. statiques où à l'E.S.C.A.;

b) le line scan réalisé en E.S.C.A.;

c) l'E.S.C.A. angulaire;

d) le line scan réalisé en S.I.M.S. time of flight (T.O.F - S.I.M.S.)

e) le S.I.M.S. pratiqué dans un mode semi-dynamique où l'érosion du matériau est réalisée à l'aide d'un bombardement d'atomes rapides. Cette dernière technique est originale; elle a été développée dans nos laboratoire pour remédier aux inconvénients majeurs rencontrés lorsqu'on pratique le S.I.M.S. dynamique classique sur des matériaux isolants organiques.

IV-6-1 Profil de concentration par microtomie

IV-6-1-1 Théorie

Cette technique ne s'applique qu'aux échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 0,5 mm. Elle consiste à raboter successivement des épaisseurs fixes et connues de matériau et à caractériser séquentiellement les surfaces découvertes, ceci à l'aide des techniques X.P.S. ou S.I.M.S. statique.

L'enlèvement de la matière s'opère à l'aide d'un microtome à lame d'acier identique à celui utilisé par les biologistes pour la découpe des végétaux enrobés dans de la paraffine.

La récupération des coupes minces (50 à 100 microns) de polymère n'est pas possible, le polymère s'enroule sur lui-même.

Quelles sont les contraintes imposées pour la réalisation ultérieure d'un profil de concentration ? Les différents niveaux analysés doivent être parallèles à la surface de l'échantillon. Les échantillons ne doivent pas avoir une section trop importante, sous peine d'entraîner des efforts de coupe trop important. Les échantillons doivent être fixés dans l'étau du microtome. La faible épaisseur de nos plaques (1 mm) ne permet pas la fixation directe dans l'étau. Les mâchoires exercent un effort trop important déformant ainsi l'échantillon. Nous avons contourné cette difficulté en collant un morceau d'échantillon sur un bloc de PMMA, ce dernier étant fixé dans l'étau.

Une goutte de THF dissout légèrement la face du PMMA et celle de l'échantillon permettant ainsi le collage des deux matériaux.

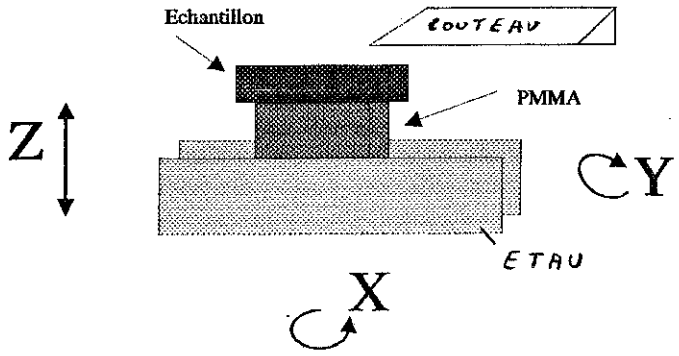


Fig. 46 : Schéma du microtome.

IV-6-1-2 Procédure expérimentale

L'étau peut se mouvoir suivant les trois directions de l'espace. Le morceau de PMMA, de section carré, de 5 mm de côté et d'une hauteur de quelques centimètre est fixé dans l'étau.

On règle l'horizontalité du bloc de PMMA. Le couteau se déplace manuellement par l'intermédiaire d'une manivelle, suivant un mouvement de va-et-vient. L'échantillon subit une translation (Z) manuelle ou automatique. Dans la phase de réglage où l'échantillon n'intervient pas encore, l'opérateur fait monter lentement l'étau entre chaque déplacement du couteau, ceci jusqu'au moment où démarre la découpe du support PMMA.

A ce stade on enclenche le mouvement automatique et on procède a la découpe jusqu'à l'obtention d'une face plane et parallèle au couteau. On peut alors coller l'échantillon sur cette face.

L'opération suivante est la plus délicate, elle consiste à mettre la face de l'échantillon parallèle au couteau et à " zéroter" la face supérieure. Cette procédure a été inspirée des techniques d'usinage (rectification, fraisage). A l'aide d'un marqueur on noircit la face supérieure. On fait monter très lentement l'échantillon, entre chaque déplacement du couteau. Dès que celui-ci effleure la surface, l'examen visuel de la trace permet de corriger, éventuellement le parallélisme. Après quoi il suffit de découper, en mode automatique, un certain nombre de microns. On doit imposer au couteau une vitesse de coupe aussi rapide que possible. Il est déconseillé de réaliser des passes supérieures à 30 µm.

L'angle entre le couteau et la face doit être d'une trentaine de degré.

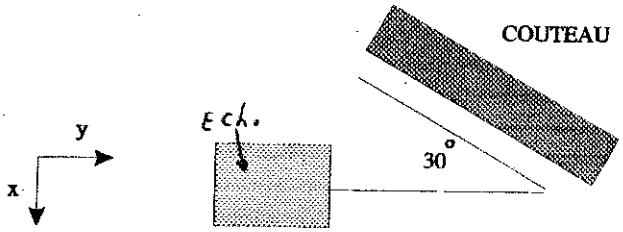


Fig.47 : Vue du dessus du dispositif de découpe.

Lorsqu'on atteint la profondeur voulue, on détache l'échantillon. Le procédé le plus simple consiste à scier le PMMA aussi près que possible de la face inférieure de l'échantillon.

On recommence ces séquences sur un autre échantillon de la même origine pour l'analyse à une autre profondeur. Cette méthode pourrait, à première vue, paraître peu précise. Ayant acquis une certaine expérience, il est possible d'obtenir une précision suffisante permettant l'établissement d'un profil de distribution fiable.

Nous estimons à 5 µm l'erreur sur la profondeur et par conséquent la résolution en profondeur des profils.

Nous avons vérifié que les plaques préparées par malaxage-pressage sont homogènes point de vue de la composition. Plusieurs profils complets ont été réalisés au départ de diverses plaques provenant d'une même opération de mise en oeuvre.
La figure 48 illustre nos résultats. Si on les compare au profil réalisé par line scan X.P.S.(IV-6-3), on remarque la bonne corrélation entre les deux approches expérimentales.

Cette méthode bien que longue et délicate permet d'établir sans équivoque un profil de concentration dans des échantillons épais; ceci avec une résolution en profondeur modeste de 5µm. Ainsi qu'il sera rediscuté ultérieurement, le profil montre une accumulation du copolymère fluoré dans le volume de l'échantillon.

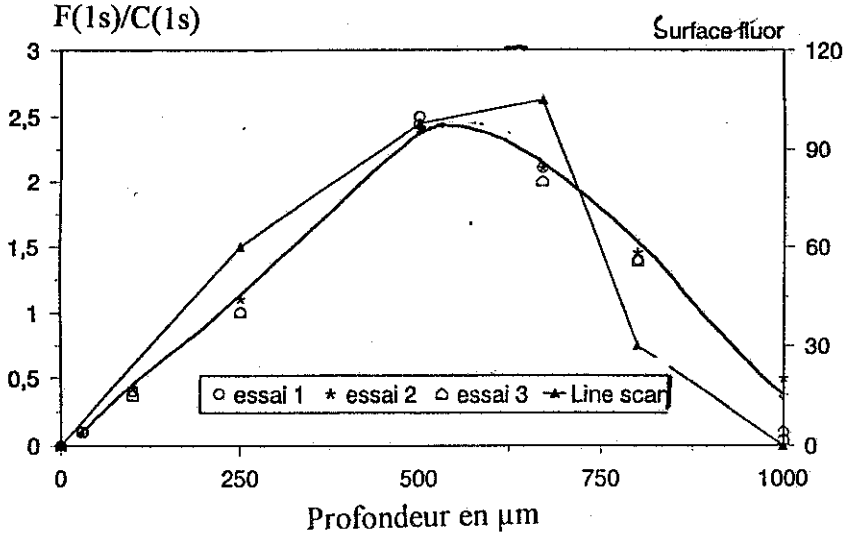


Fig 48 : Comparaison des profils obtenus par microtomie et par line scan E.S.C.A.

IV-6-2 Profil de concentration par spectrométrie S.I.M.S.

IV-6-2-1 S.I.M.S. semi-dynamique; méthode originale de décapage par atomes rapides

Nous avons au laboratoire développé cette approche nouvelle de manière à pouvoir réaliser des profils de concentration sur des échantillons épais (plusieurs microns) de polymères. La phase de décapage de l'échantillon est découplée de la phase d'analyse. Nous réalisons l'érosion dans une chambre de préparation couplée au spectromètre de masse. L'échantillon est continuellement translaté de manière reproductible entre les positions de décapage et d'analyse.

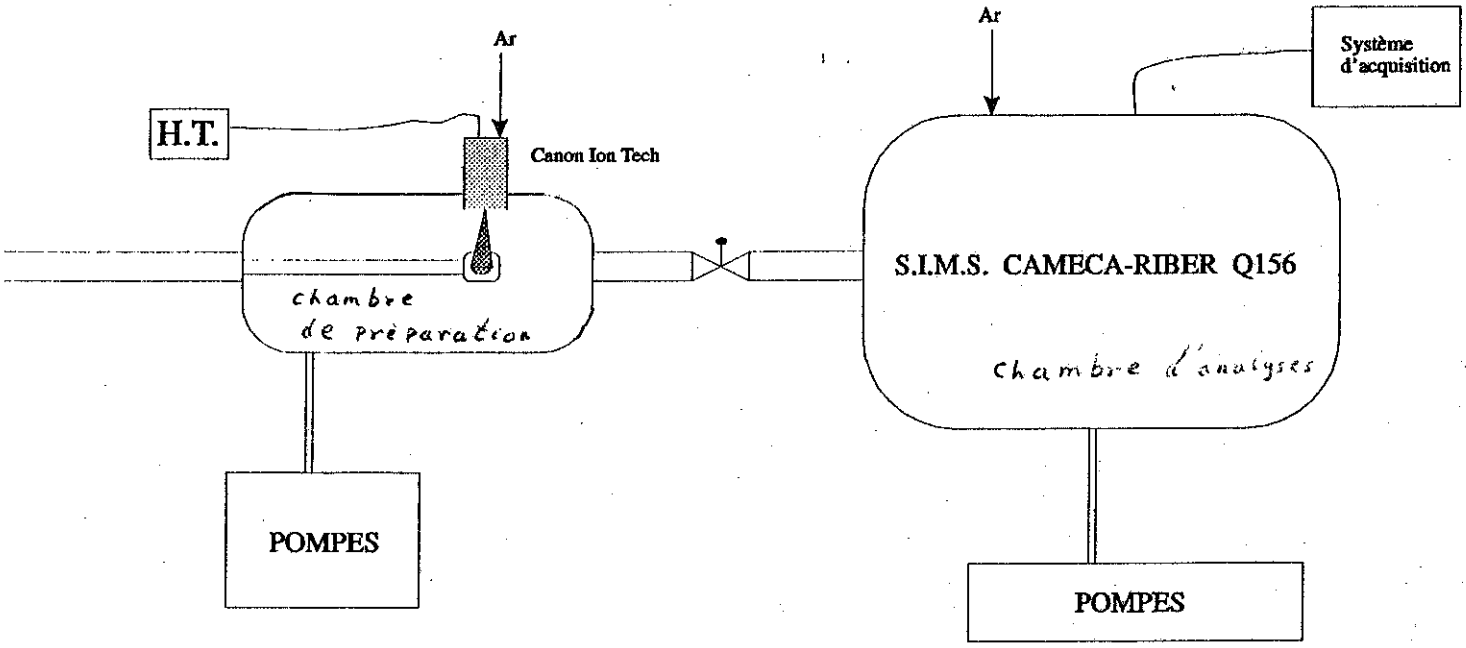


Fig. 49 : Schéma du dispositif utilisé en S.I.M.S. semi-dynamique

L'échantillon visé monté sur un support (fig. 50) à l'aide d'une cache munie d'un trou central de 10 mm de diamètre. Il est relié à la masse directement par l'intermédiaire d'un électromètre.

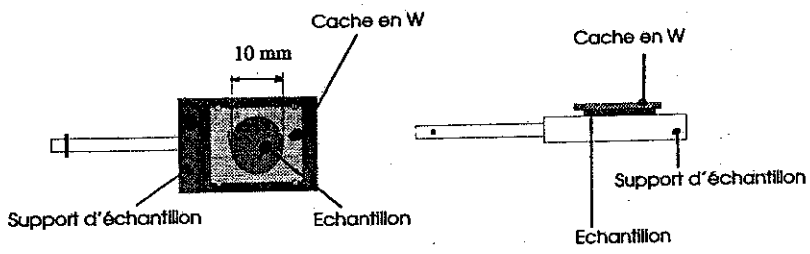


Fig. 50 : Support d'échantillon utilisé en S.I.M.S. semi-dynamique.

Lorsque le décapage commence, la pulvérisation s'accompagne de l'apparition d'une charge et par conséquent, d'un potentiel positif à la surface de l'échantillon.

Si le faisceau de décapage est constitué uniquement d'ions Ar^+ ainsi qu'il est pratiqué classiquement, la pulvérisation sera de plus en plus difficile et extrêmement irrégulière étant donné la charge électrique de surface. En lieu et place des ions primaires, nous bombardons par des atomes rapides fournis par le canon Ion Tech. Des plaques déflectrices additionnelles dévient la composante ionique du faisceau et l'empêchent d'atteindre l'échantillon. Les atomes accélérés, qui sont les seules particules de bombardement, ne sont pas influencés par le potentiel de surface. La pulvérisation de la cible peut se faire avec une vitesse raisonnable et de manière uniforme (cratère de pulvérisation à fond plat) sans devoir prendre des précautions extrêmes pour neutraliser efficacement la surface

IV-6-2-2 Caractéristiques du canon ION TECH

Le canon ionique et/ou à atomes rapides, qui est utilisé, est du type " SADDLE FIELD". Il est fourni par la firme IonTech sous la dénomination "B22 ion source".

La source travaille sans filament chaud, par décharge de la cathode froide dans une basse pression ($\sim 10^{-3}$ torr). Elle opère avec des gaz inertes, dans notre cas nous utilisons de l'argon ultra pur (N57).

La source produit un faisceau parallèle de 10 mm de largeur et la divergence dans le plan perpendiculaire fait approximativement 7 ° de demi-angle. La fente de sortie standard du canon est de 10 mm de long et 1.5 mm de large.

IV-6-2-3 Mesure des caractéristiques du faisceau

La mesure de la densité de équivalente courant j du faisceau d'atomes rapides est nécessaire pour estimer et reproduire les vitesses d'érosion qui lui sont directement proportionnelles.

Pour calculer j nous devons mesurer la surface irradiée et le courant supposé constant qui tombe sur celle-ci. Pour estimer la surface irradiée par le faisceau d'atomes d'argon rapides nous recouvrons une tôle de Ni par un mince dépôt chimique de Cu, simplement en plaçant la tôle (Ni) dégraissée dans une solution saturée de $CuSO_4$.

La section bombardée sera ainsi facilement visualisée et l'on pourra en déterminer les dimensions. Pour la mesure du courant dans la cible, il faut isoler la plaque de Ni du support d'échantillon. Un système très simple (fig 51) consiste à placer une tige isolante (alumine) entre le support où se trouve fixé la plaque de Ni et la canne de transfert.

Le positionnement du support d'échantillon par rapport au faisceau de décapage ne pose aucun problème étant donné sa coloration violette.

Lors d'une première manipulation nous avons repéré la position de la canne de transfert pour laquelle la surface d'échantillon est irradiée au maximum. C'est dans cette position que nous mesurons les caractéristiques (courant et surface) du faisceau; elle constituera également la position "standard" dans laquelle tous les décapages d'échantillon seront conduits.

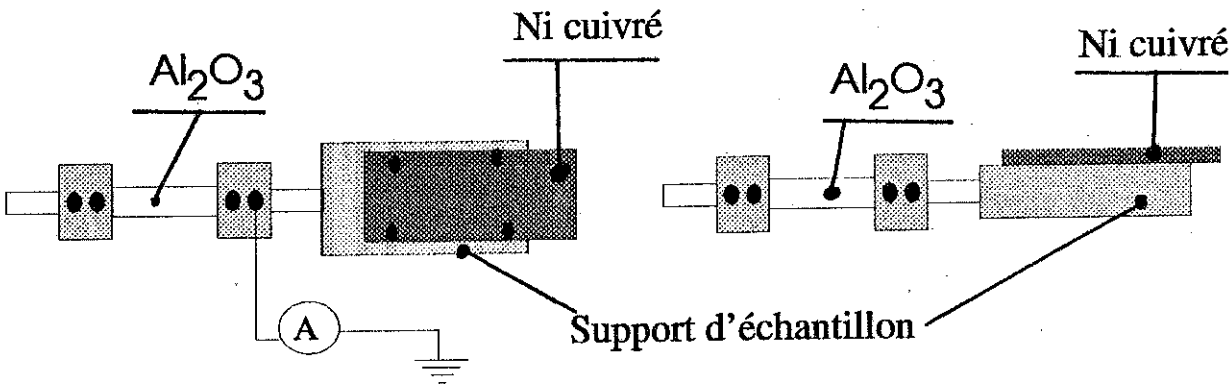


Fig.51 :Dispositif permettant de déterminer la surface irradiée par les atomes rapides.

Nous avons dû nous assurer de la stabilité, dans le temps, du faisceau atomique de décapage. S'il n'est pas stable les profils réalisés n'auront plus aucune fiabilité.

Le canon Ion Tech est connu pour fournir un flux égal d'ion Ar^+ non neutraliser et d'atomes énergétiques. Autrement dit, la probabilité de neutralisation des ions Ar^+ formés dans le plasma de la source est de 0,5.

En première approximation, on peut utiliser le courant ionique émis par le canon pour estimer le courant équivalent d'atomes Ar^0 rapides. La stabilité du canon pourra également être testée en mesurant la constance du courant ionique primaire.

Comme nous l'avons écrit précédemment la source travaille sans filament chaud, la décharge électrique se forme entre une cathode froide et une anode. On peut assimiler ce système à un tube à décharge. Examinons comment varie les caractéristiques électriques lorsqu'une décharge électrique à lieu dans un tube contenant un gaz sous basse pression (0,01 Pa). Si on applique progressivement la haute tension, lors de l'apparition de l'arc, le courant passe par un maximum cette région correspond à une instabilité de la décharge, il faut augmenter la valeur de la haute tension de manière à se situer dans la région de stabilité.

La résistance ballast régule le courant en fonction des variations de la haute tension. Il convient de calculer la valeur de cette résistance de manière à placer le point de fonctionnement dans la zone de stabilité.

L'alimentation haute tension utilisée (FLUKE 410B) délivre une tension maximum de 10 kV et un courant de 0,01 Ampère. La pression dans la chambre où va se dérouler le décapage sera toujours inférieure à 10^{-6} Pa. Dans notre installation le système de pompage sera assuré par une pompe à diffusion munie d'un piège à azote liquide, elle même prévidée par une pompe rotative piégée (zéolittes) $10m^3$/heure.

Pour démarrer le canon, on applique 8 kV, avant d'introduire l'argon par l'intermédiaire d'une vanne fuite (modèle 203 de Granville-Phillips). Dès que la pression atteint une valeur seuil, l'arc s'établit, on règle la valeur du débit de gaz de manière très précise .La stabilité du flux d'argon est, en effet, critique pour la stabilité du faisceau ionique.

Après quelques dizaines de secondes le courant se stabilise. Néanmoins Lorsqu'on vient d'assembler le canon, il faut un certains temps avant d'obtenir un courant stable. Ces fluctuations sont principalement dues aux arrêtes vives et bavures présentes sur les pièces métalliques. Une autre source de problèmes provient des résidus de solvants de nettoyage piégés dans les céramiques isolantes de cette source. Pour l'éviter, il faut étuver à 110°C pendant 2 heures.

Pour une tension d'alimentation de 8000 V et un courant de canon de 10 µA, nous avons mesuré, à l'aide d'un électromètre, sur la cible un courant de $2.4\ 10^{-5}$ A, pour une section décapé de 1.8 cm^2 . Nous obtenons donc une densité de courant de $1.3\ 10^{-5}$ A/cm^2.

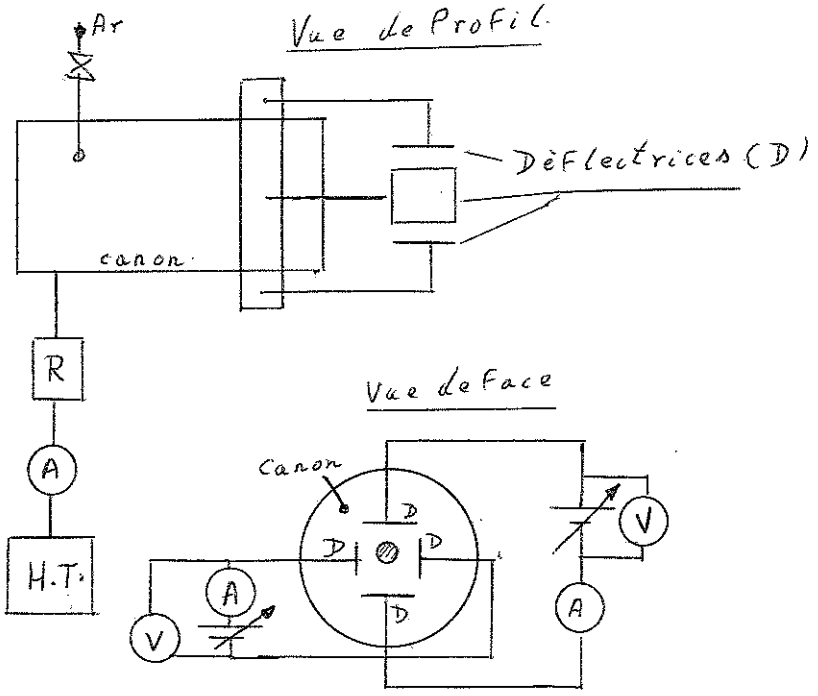


Fig. 52 : Schéma de raccordement du canon Ion Tech.

IV-6-2-4 Faisabilité du procédé

La stabilité du faisceau est une condition nécessaire mais elle ne suffit pas à garantir des profils de concentrations qui reflètent la distribution réelle du copolymère fluoré dans une matrice d'homopolymère. Le faisceau de décapage peut engendrer dans le matériau étudié des modifications par dégradation ou par implantation. Dans ces conditions peut-on encore établir un profil qui traduit, au moins, qualitativement la distribution d'une molécule marquée dans une matrice. A cette fin, nous avons étudié des échantillons de distribution connue et un des objectifs du présent travail est de démontrer que les résultats fiables, en accord avec d'autres techniques moins destructrices, peuvent être obtenus

L'érosion de l'échantillon s'effectue dans la chambre de préparation, durant un temps prédéterminé. L'échantillon est ensuite transféré vers la chambre d'analyse où une mesure de S.I.M.S. statique est effectuée. La mesure S.I.M.S. terminée, on replace l'échantillon dans la chambre de préparation pour poursuivre le décapage à l'aide d'atomes.

Il a fallu placer des repères sur la canne de transfert et sur le manipulateur pour reproduire exactement (~ 0,5 mm) les positions de décapage et d'analyse.

Nous avons calibré la position (X, Y, Z, Θ) du manipulateur de la chambre d'analyse de manière à positionner le faisceau d'ion primaire S.I.M.S. au centre de la surface qui vient de subir l'érosion. Nous avons également profité de cette occasion pour calibrer le canon à électrons servant à la neutralisation du potentiel positif de surface qui apparaît au cours de l'analyse S.I.M.S. statique. Pour obtenir une neutralisation correcte de la surface de l'échantillon isolant, il est souvent nécessaire de recouvrir exactement le faisceau d'ions primaires par un faisceau d'électrons de neutralisation.

Pour superposer les faisceaux ionique et électronique et calibrer ainsi les plaques déflectrices assurant la translation X, Y des faisceaux sur la cible. Nous avons visualisé directement les spots d'électrons et d'ions sur la cible, ce qui nous a permis de les superposer sans trop de difficultés. Cette visualisation se fait à l'aide d'un intensificateur d'image du type "channel plate" simple et d'un écran fluorescent. Le faisceau ionique primaire d'Ar^+ peut être visualisé directement sur l'écran fluorescent de ZnS, lorsque le conditions de S.I.M.S. dynamique sont remplies

Nous avons également effectué des calibrages de la surface d'impact du faisceau primaire Ar^+ en utilisant une pastille de TiO_2 (blanche) qui sous l'effet réducteur du faisceau bleuit et se transforme en Ti_2O_3. Notre faisceau d'ions primaires a une surface de $2.mm^2$, dans les conditions typiques de S.I.M.S. statique.

Pour tester la validité de la méthode de profilage alternée avec la mesure en S.I.M.S. statique, nous avons choisi des couches alternées de copolymères fluorés et d'homopolymères perdeutéré (Fig. 53).

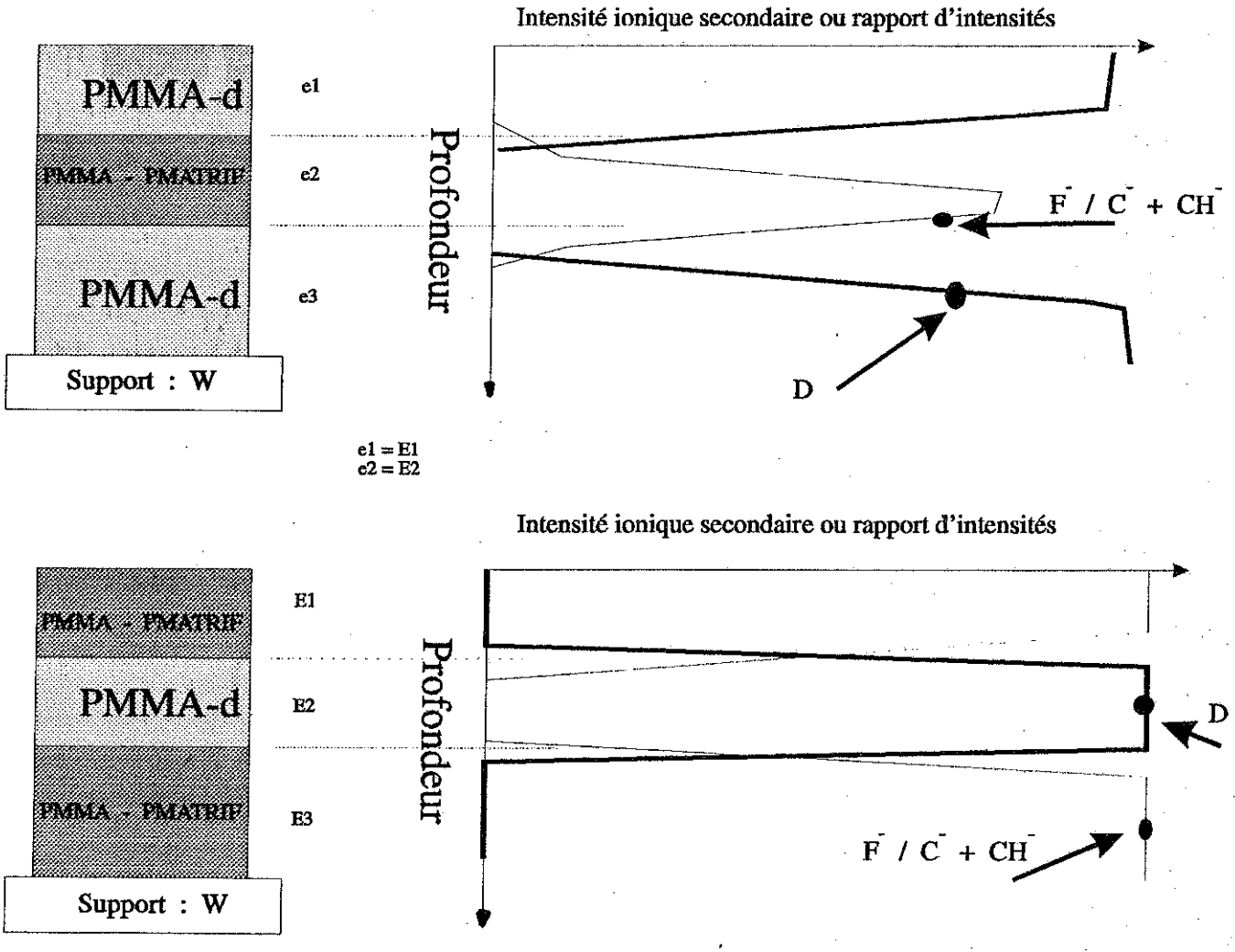


Fig. 53 : Profils théoriques des systèmes de référence.

De cette manière nous pouvons suivre deux traceurs le fluor et le deutérium qui définissent les couches successives du "sandwich". Les signaux F^- et D^- devraient être l'image l'une de l'autre. Les résultats obtenus et montrés aux figures 54 et 55 indiquent que la méthode est effectivement valable.

Dans le temps qui nous était imparti pour ce travail, il n'a pas été possible de calibrer les vitesses d'érosion ou l'épaisseur des couches alternées. Il est donc impossible de quantifier la résolution en profondeur et discuter valablement de l'élargissement des courbes observé aux interfaces.

Quelles en sont les raisons qui peuvent expliquer cet élargissement aux interfaces? La première est sans nul doute liée au mode de préparation.

Les trois couches successives de polymère sont préparées par spin-casting au départ d'une solution organique (THF). La vitesse de rotation élevée (2000 tr/min) limite le temps de contact entre le polymère solide et la solution organique. Mais aussi limité que soit ce temps de contact, il y a toujours une légère dissolution accompagnée d'un mélange des polymères. La deuxième raison évidente est le mélange atomique induit par le bombardement ionique; celui-ci peut s'élever à quelques dizaines de nm si on admet des valeurs identiques à celles constatées dans les inorganiques. La mise en évidence de la structure alternée et les temps de décapage voisins pour les divers échantillons traités confirment la faisabilité de notre procédé.

Il a été appliqué avec succès pour résoudre d'autres problèmes non liés à l'étude des copolymères fluorés.

Dans le domaine de l'électrodéposition de polymères la méthode a permis de caractériser les films et expliquer certains mécanismes intervenant dans l'électrodéposition du PAN (54, 55) sur divers supports métalliques.

Les avantages du procédé par rapport à la technique S.I.M.S. dynamique sont :

- possibilité de bombarder des échantillons isolants épais avec des densités de courant moyennement fortes (10^{-5} A/cm^2);
- l'érosion uniforme du matériaux conduisant à des fonds de cratères plats;
- une grande surface décapée, ce qui permet de réalisée la cartographie des échantillons avec une sonde primaire de l'ordre de 0.5 mm;
- diminution d'artefacts liés à des migrations dans un champ électrique induit par une charge superficielle différentielle;
- pas besoin de recouvrir notre échantillon d'une couche conductrice (Au).

L'inconvénient majeur réside dans la durée élevé pour établir un profil d'un échantillon dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nm.

IV-6-3 Profils par line scan

IV-6-3-1 Profil par line scan E.S.C.A.

Etablir un profil de concentration sur des échantillons épais (1mm et plus), par décapage ionique, tel que nous l'avons décrit précédemment n'est pas réaliste principalement à cause du temps nécessaire à son établissement (plusieurs semaines).

Au moment ou nous avons commencé nos premiers essais, nous n'avons pas rencontré dans la littérature d'article traitant de la possibilité de profilage par line scan d'échantillons.

Le spectromètre E.S.C.A. SCIENTA 300 possède un manipulateur permettant le déplacement suivant 4 degrés de liberté (X, Y, Z, Θ). Le faisceau de rayons X irradie une surface de 1 * 6 mm sur la cible. Cependant, grâce à une série de lentilles, la surface analysée est réduite à un spot de 25 µm de diamètre. Il est dès lors possible de réaliser une mesure E.S.C.A. avec une résolution spatiale latérale de 25 µm. A condition de faire une section verticale de l'échantillon représentative; il est dès lors possible de faire un "depth profile" avec une résolution en profondeur de 25 µm. Il suffit de balayer une ligne transversale à la section de l'échantillon et de faire un spectre E.S.C.A. tous les 25 µm (voir fig 56).

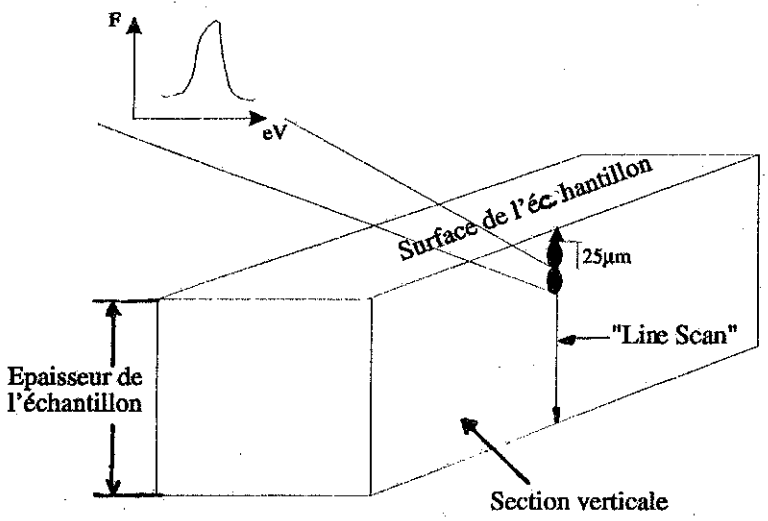


Fig. 56 : Principe du line scan E.S.C.A.

Le spectromètre Scienta permet en principe, de reconstituer directement l'image cartographique d'un élément donné. Cependant le logiciel requis à cette fin n'était pas encore opérationnel. On s'est donc limité à suivre l'évolution de l'aire du pic 1s du fluor en prenant un spectre en différents points d'une ligne traversant la section de notre échantillon.

Ici aussi la charge superficielle qui apparaît lors de la mesure E.S.C.A. d'un isolant, perturbe la mesure. Elle modifie l'énergie cinétique des photoélectrons, mais nullement la valeur de la surface du pic.

Le spectromètre E.S.C.A. est équipé d'un canon à électrons de basse énergie pour la neutralisation de la charge électrique de surface ceci de manière à minimiser tout déplacement énergétique lors de l'acquisition des spectres, il convient également de vérifier, manuellement, qu'aux différentes positions du manipulateur, la neutralisation est toujours efficace.

Pour les systèmes que nous étudions, dans la zone de 685 eV, il n'y a que les photoélectrons provenant de la couche 1s du fluor. Une légère modification de la position du pic influence donc très peu nos résultats.

En pratique, nous fixons la plaque à analyser dans un support d'échantillon comportant une rainure de 1 mm de large. Par flexion nous cassons la plaque le plus près possible du support (Fig. 57). De cette manière la surface a analyser ne subit aucune manipulation susceptible de là polluer.

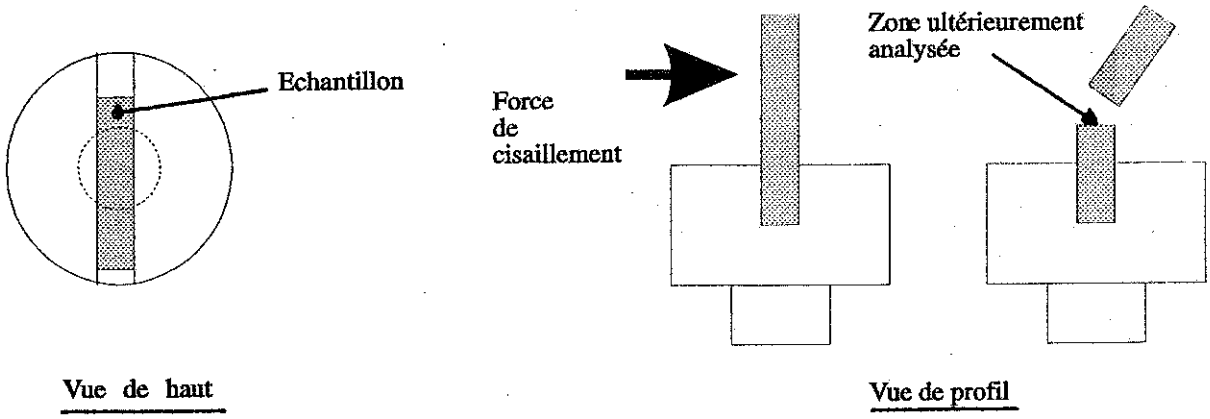


Fig 57 : Support d'échantillon servant à la méthode du "line scan".

Les résultats obtenus par line scan et microtomie réalisés sur les mêmes échantillons sont en accord parfait; ceci confirme la faisabilité des 2 méthodes en ce qui concerne la réalisation des analyses de profil en profondeur. L'avantage incontestable de l'E.S.C.A. est la rapidité d'exécution (2 heures contre 2 jours) vis-à-vis de la microtomie.

Une question se pose néanmoins si on veut généraliser la méthode du line scan; la section verticale de l'échantillon est-elle bien représentative du volume de l'échantillon ?

En effet un volume devient une surface. On pourrait également discuter les perturbation éventuelles qu'induit la réalisation de la section. Une autre objection serait aussi que la réalisation d'un profil fiable demande une surface plane et régulière où les effets topographique sont minimes.

IV-6-3-2 Profil par line scan S.I.M.S

Le principe est similaire à celui décrit pour l'E.S.C.A., mais nous balayons cette fois la tranche de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires et acquérons les spectres d'ions secondaires en mode de S.I.M.S. statique. Le déplacement latéral entre deux points de mesures sur la surface est de l'ordre de 0,1 µm; valeur qui s'identifie ici à la résolution en profondeur du line scan S.I.M.S. Les essais ont été réalisé sur un spectromètre S.I.M.S. à temps de vol (T.O.F.-S.I.M.S.) fabriqué par la firme Charle-Evans et installé dans les laboratoires du Prof. P. Bertrand à l'U.C.L.

Nous n'avons pas malheureusement réussi à obtenir un profil convaincant. La raison majeur est l'extrême difficulté de neutraliser parfaitement la charge de surface, ceci bien que les doses ioniques primaire en T.O.F.-S.I.M.S. soient minimisées. Le phénomène de charge entraîne un déplacement du faisceau d'ions sur la tranche analysée.

Il n'est pas possible de déterminer la composition chimique d'un endroit précis de l'échantillon. La surface de la tranche, obtenue par cassure, est loin d'être plane entraînant de effets topographiques accompagnés de champs électriques parallèles à la surface. Suffit-il d'obtenir une surface plane pour appliquer le line scan S.I.M.S.?

Ceci améliorerait certainement la stabilité des faisceaux, mais comment obtenir une face parfaitement plane et représentative, sans la contaminer ? Toute découpe mécanique classique est à exclure. Les cassures cryogéniques que nous avons expérimentées ne présentent pas un état de surface suffisant. Il faudrait reprendre le problème à sa base et envisager de couper l'échantillon à basse température à l'aide d'un microtome cryogénique à lame de verre ou de diamant .

IV-7 Réalisation de traitements thermiques sous atmosphère contrôlée

Le traitement thermique peut être réalisé sous différentes atmosphères. Nous avons étudié l'influence de l'air, de l'azote et de l'ultra haut vide sur la composition chimique aux interfaces. Le traitement thermique à l'air sous pression atmosphérique est sans contexte la technique la plus simple.

Les échantillons sont déposés sur un support parfaitement plat, en l'occurrence un morceau de verre, le tout est placé dans une étuve à circulation d'air dont la température pourra être régulée avec une précision de 2°C . Nous utilisons une étuve EHTET (400 W, T° max. 240°C).

Pour les études de dégradation sous atmosphère inerte, nous enfermons nos échantillons dans une enceinte métallique balayée à l'azote sec et préalablement purgée de son air. La température de 200°C ne permet pas l'utilisation d'un système en verre muni de rodés. La graisse nécessaire pour assurer l'étanchéité ne supporte pas un séjour prolongé à haute température.

Les échantillons sont introduits dans un tube en I. On ferme les deux extrémités, l'une par une bride aveugle l'autre par une bride munie d'un tube en acier inoxydable. L'étanchéité s'effectue par l'intermédiaire d'un joint de cuivre. Les brides sont du type U.H.V. et munies d'un couteau. On réalise 4 cycles de mise sous pression réduite de manière à évacuer l'air, suivie d'une introduction très lente d'azote sec. Après quoi le système est balayé en permanence par l'azote sec (N28), durant toute la durée du traitement thermique. L'ensemble métallique étant dès le début des opérations placé dans une étuve à circulation d'air.

Pour suivre la dégradation thermique des polymères étudiés sous U.H.V. nous avons eu recours à deux méthodes. Soit nous suivons continuellement par X.P.S. la composition chimique de la surface en chauffant, in situ, l'échantillon dans la chambre d'analyse du spectromètre. Cette technique est applicable pour des durées d'observation courtes (quelques heures).

Soit, nous utilisons le dispositif représenté par la figure 58 pour des traitements thermiques de plus longue durée. Nous avons réalisé des traitements allant jusqu'à 720 heures (30 jours). L'inconvénient majeur de cette technique vient de la servitude imposée par le remplissage régulier des pièges à azote liquide.

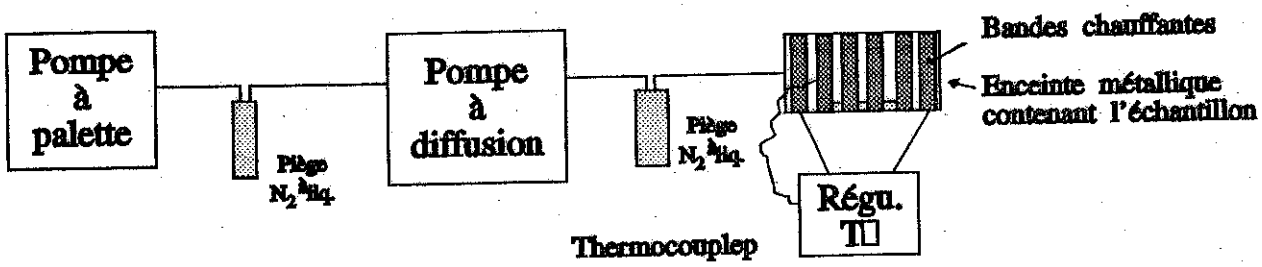


Fig 58 : Schéma du dispositif permettant le traitement thermique sous U.H.V.

CHAPITRE V. ANALYSE DES SYSTEMES MODELES

V-1 Introduction générale

Lorsqu'on incorpore un copolymère dans une matrice d'homopolymère, les diverses interactions qui en résultent vont conditionner le comportement du système.
Le copolymère peut être dispersé uniformément dans la matrice. Soit il peut former des domaines distincts ou encore il peut migrer vers les interfaces ou préférentiellement vers une interface.

Lorsqu'on soumet ce type de mélange à un traitement thermique dont la température est supérieure à la Tg des 2 partenaires, des modifications peuvent avoir lieu dans le but de diminuer l'enthalpie libre du système. La migration du copolymère vers une interface permet d'atteindre cet objectif. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que l'aspect cinétique peut quant à lui limiter fortement l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

Il est bien connu que les copolymères fluorés possèdent une faible énergie superficielle et ont tendance à migrer vers l'interface "air-polymère" (57).

Néanmoins, le groupe fluorocarboné polarise fortement la chaîne hydrocarbonée. Celle-ci pourrait par conséquent migrer vers une interface de plus haute énergie libre interfaciale (verre, métal,..). Russel et ses collaborateurs ont montré par S.I.M.S. que des copolymères PS-PMMA orientent le fragment PMMA vers le support polaire (SiO_2) (58). Par contre, lorsqu'on dépose ce type de copolymère sur de l'or, on constate une accumulation de la séquence PS sur le substrat. Nous avons voulu vérifier le comportement de nos coplymères sur divers supports, en fonction du mode de préparation ainsi que de la durée et de la température d'un recuit ultérieur du film déposé.

Initialement nous voulions vérifier si un polymère terminé en bout de chaîne par un groupe fluoré en C_6F_{13} (PS-COORf) était capable de migrer à la surface d'un homopolymère de même nature que la chaîne macromoléculaire constituant le polymère fluoré.

Les premiers films que nous avons réalisé par évaporation lente de solvant présentaient une surface riche en fluor.

Par contre, les plaques malaxées-pressées ne comportaient pas de fluor à leur surface. De plus, les traitements thermiques au dessus de la Tg, réalisés sur ces films ne font pas davantage migrer le polymère fluoré vers la surface.

Au début de notre travail, pour caractériser l'énergie libre et la composition chimique superficielles, nous ne disposions que de la méthode des "cotons-tiges" et de la spectrométrie X.P.S. Nous avons vérifié qu'une pollution de la surface n'était pas responsable de cette faible concentration superficielle en fluor.

Nous avons ensuite construit l'appareil pour la détermination de la mouillabilité par la méthode de la goutte pendante, le dispositif de mesure de la tension superficielle à l'état fondu et le dispositif pour la réalisation de films très minces par spin-casting. dans les matériaux polymères étudiés ultérieurement nous avons décidé de conserver un segment C_6F_{13} et changer la nature de la chaîne hydrocarbonée. A cette fin, une autre molécule fluorée contenant 13 fluors (PMMA-S-Rf) a été synthétisée,. L'étude de ses propriétés surfactantes a conduit aux mêmes conclusions que celles tirées lors de l'étude du polymère (PS-COO-Rf).

Une chaîne alkyl fluorée avec treize atomes de fluor ne semblaient pas suffisante pour faire migrer le polymère à la surface. Dès lors, nous avons réalisé la synthèse de copolymères biséquencés à plus haute teneur en fluor dont la séquence fluorée est constituée soit de trifluoro-2,2,2-éthylméthacrylate soit de perflurohexyléthylacrylate.

Durant cette période de synthèses de nouvelles molécules fluorées une technique complémentaire d'analyse des surfaces (S.I.M.S.) est venue compléter notre panoplie instrumentale. Elle nous a permis de développer une méthode originale pour la réalisation des profils de concentration sur des matériaux isolants organiques.

Nous avons consacré la majorité de notre étude à l'examen des propriétés de ces deux dernières familles de copolymères.

Après avoir établi un modèle théorique nous avons vérifié son applicabilité à d'autres familles de polymères fluorés.

V-2 Etude des copolymères P(MMA-b-MATRIFE)

V-2-1 Introduction

Dans une première étape, l'influence du mode de préparation des échantillons sur la composition de l'interface "polymère-air" a été réalisée par trois méthodes analytiques complémentaires. Le système étudié est constitué du copolymère fluoré incorporé dans une matrice d'homopolymère. Comme matrices, nous avons choisi le PMMA (M_n=60.000, δ=1,8) avec lequel une séquence du copolymère fluoré est miscible et du PS (M_n=80.000, δ=2,8) dans laquelle le copolymère est non miscible à la température ambiante.

L'étude a été poursuivie par l'examen de l'influence de la nature du support sur lequel le film est déposé. Nous avons ensuite examiné l'influence sur le film d'un traitement thermique d'une durée de 8 heures; la température est de 200°C et le recuit à lieu dans une étuve à circulation d'air.

L'étude finale porte sur l'influence que peuvent avoir la durée, la température, l'atmosphère dans laquelle a lieu le traitement thermique sur la composition chimique des interfaces "polymère-air" et " polymère-substrat".

Trois méthodes analytiques (angle de contact, X.P.S., S.I.M.S.) ont été utilisées. Cela permet l'examen de l'interface dans une large gamme de profondeurs.

Pour les divers échantillons, les résultats obtenus par ces trois techniques concordent parfaitement du point de vue qualitatif.

V-2-2 Incorporation du MF121 dans une matrice de PMMA

Le MF121 a comme caractéristique moléculaire une masse moléculaire totale de 120.000 uma. La séquence fluorée se caractérise par une masse moléculaire en nombre (G.P.C.) de 70.000.

Examinons d'abord le cas des films préparés par spin-casting (S.C.) (graphique 1). La mesure de la tension superficielle (γ)par la méthode des angles de contact nous indique une forte diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la teneur en copolymère dans le mélange. La courbe présente déjà un plateau à partir d'une concentration critique (C.C.) de 2 % en poids de copolymère MF121 incorporé. Une autre interprétation plausible de cette observation est l'accumulation du copolymère fluoré en surface qui diminue ainsi la tension superficielle. Cette interprétation est confirmée par les mesures X.P.S. (graphique 2) et S.I.M.S. (graphique 3) qui toutes deux, montrent l'enrichissement de fluor en surface.

Cependant les mesures S.I.M.S. montrent une concentration critique légèrement inférieure à 2 % (graphique 3). Nous remarquons également que les films préparés par évaporation lente du solvant (E.L.) présentent tous une tension superficielle légèrement inférieure à celle observée sur les films préparés par spin-casting. L'examen par X.P.S. de ces films indique que la teneur en fluor est légèrement supérieure à celle des films préparés par spin-casting, mais cette augmentation n'est peut être pas significative vu la précision expérimentale (5 %). Néanmoins, par S.I.M.S., on obtient une courbe présentant une teneur en fluor très largement supérieure pour les films préparé par E.L.

Notons néanmoins que dans le plateau observé, la valeur S.I.M.S. ou X.P.S. du signal fluor est encore inférieure à celle obtenue dans le cas du copolymère pur.

Si on considère une concentration de 10 % en poids de copolymère l'augmentation du rapport F/C entre le films préparé par E.L. et S.C. s'élève en X.P.S. à 6.7 %. Par contre l'augmentation du rapport $F^- / (C^- + CH^-)$ en S.I.M.S. vaut 59 %.

Cette différence de résultats s'explique aisément. En effet le S.I.M.S. caractérise les dix premiers angströms de la surface alors que l'X.P.S. intègre une information sur une profondeur de 100 angströms. Vis-à-vis de l'X.P.S., le S.I.M.S. est une technique plus sensible en surface.

Visuellement on remarque que les films préparés par E.L. sont transparents, au contraire de ceux préparé par S.C. qui sont légèrement opaques. Cela suggère que dans le premier cas nous avons un système ne comportant pas de micelles ou alors des micelles de très petite taille. Dans le second nous avons formation de micelles relativement grosses.

Sur base de ces observation nous pouvons proposer le modèle suivant.

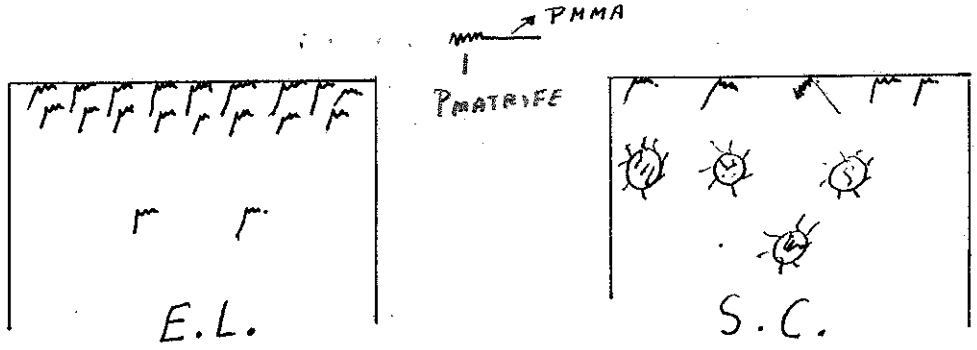


Fig. 59 : Modèle théorique de la répartition du copolymère fluoré dans une matrice de PMMA

Supposons qu'il y ait dans les deux cas (E.L., S.C.) le même nombre de molécules présentes dans un même volume. Par X.P.S. nous observons les signaux correspondant aux photoélectrons provenant de l'orbitale 1s du fluor et de l'orbitale 1s du carbone. La surface du pic F1s sera légèrement supérieure dans le cas des films préparés par E.L.

En effet, si l'origine de l'émission des photoélectrons est concentrée à la surface, le parcours des photoélectrons, dans la matrice solide, sera plus court et le signal F1s correspondant sera donc plus intense à celui obtenu dans le cas des films préparés par S.C.

Contrairement à la préparation par S.C. les films obtenus par E.L. peuvent être considérés comme des systèmes ayant quasiment atteint un état d'équilibre thermodynamique.

Vu l'évaporation lente du solvant, le système initialement ternaire, à l'état de solution, évolue vers un système binaire à l'état solide. L'évaporation étant lente, le copolymère fluoré migrera vers la surface de la solution dans le but de minimiser ses interactions avec le solvant et l'homopolymère polaire. L'air est considéré comme un milieu hydrophobe. Au début de la préparation la quantité de solvant est suffisante pour permettre un mouvement moléculaire. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore la viscosité de la solution augmente et la mobilité moléculaire diminue. A partir d'une certaine teneur en solvant le copolymère ne peut plus se déplacer. La surface présente un excès de molécules de copolymères où la séquence fluorée est tournée vers l'air.

Par contre, dans le cas d'une préparation par spin-casting l'évaporation très rapide du solvant et les forces tangentielles agissant sur le film en formation ne permettent pas au copolymère fluoré de ségréger complètement à la surface du film en formation. On retrouve dans le film solide une partie du copolymère sous forme de micelles, la partie fluorée formant le coeur des micelles.

A ce stade, il n'est pas aisé de discuter l'allure des courbes relatives aux plaques préparées par malaxage-pressage. Nous développerons ce point ultérieurement.

Nous allons à présent examiner la répartition du copolymère à l'intérieur du film. Pour ce faire nous avons déterminé le profil de concentration semi-dynamique du copolymère par une série alternée de décapage atomique (Ar^0) et analyse statique S.I.M.S. Tous les profils ont été réalisés dans les mêmes conditions (6kV, 10 μA, Ar). Le flux d'atomes énergétiques Ar^0 qui bombardent 1 cm^2 de l'échantillon est estimé à 3 10^{13} atomes par seconde.

Pour les échantillons réalisés par S.C. il est possible d'établir le profil de distribution complet d'une interface à l'autre. Par contre, dans le cas des films plus épais (EL) les profils complets ne peuvent être obtenus dans des temps de décapage raisonnables. Dans ce cas, après avoir décoller le film du support, nous établissons un profil de concentration à chaque interface, la durée de bombardement étant approximativement 10 heures pour chacune des érosions.

Examinons le cas de la matrice de PMMA, contenant 10 % en poids de copolymère fluoré, le film étant formé sur un support de W.

Le graphique 4 illustre le profil de concentration de films préparés par S.C. On y observe une répartition hétérogène du copolymère. A une profondeur d/4 en dessous de l'interface "air-polymère" (d étant l'épaisseur du film), nous observons une accumulation de copolymère. Un enrichissement est également observé à chacune des interfaces; ceci est démontré à la fois par les résultats S.I.M.S. (Graphique 4) et X.P.S. Nous pouvons ainsi compléter notre modèle de la manière suivante.

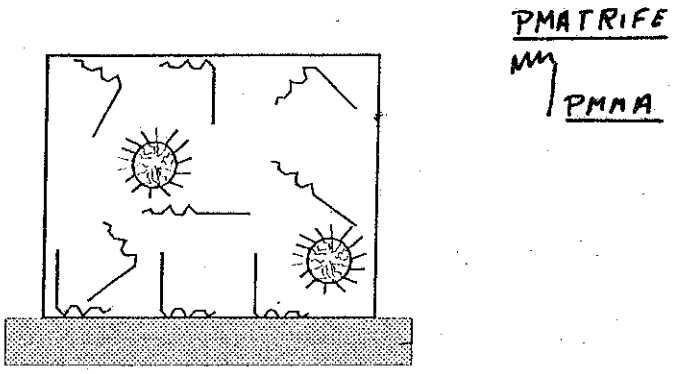


Fig. 60 : Modèle de la distribution en copolymère fluoré dans les films S.C.

Examinons à présent les films préparés par E.L., la matrice étant toujours du PMMA. Les profils de concentration (graphiques 5 et 6) nous permettent de mettre en évidence une accumulation de copolymère fluoré à chacune des interfaces et une faible concentration homogène au sein même du film E.L. Les films sont transparents, ce qui suggère l'absence de micelles (à moins qu'elles ne soient de très petites tailles).

Le système solide se forme lentement, le copolymère a le temps de diffuser aux interfaces où il peut minimiser son énergie interfaciale. Du côté de l'interface "polymère-air", il y a bien une accumulation du copolymère. Pour les films épais, nous avons également mis en évidence par E.S.C.A. la présence d'un enrichissement en fluor au voisinage du support en W. L'augmentation de l'intensité ionique secondaire en F^- près de l'interface "polymère - W" n'est donc pas attribué à un effet de matrice S.I.M.S.

De ces considérations, nous pouvons dès lors affiner notre modèle selon le schéma suivant :

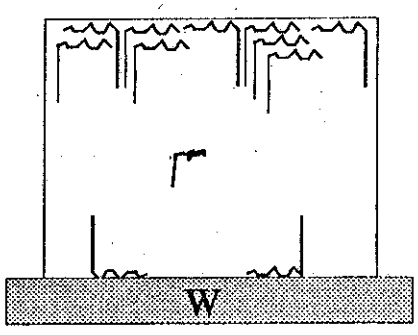


Fig. 61 : Modèle de la distribution en copolymère fluoré dans les films E.L..

L'existence d'interactions entre le copolymère fluoré et le support de W apparaît clairement. De plus, ces interactions favorisent une diminution de l'enthalpie libre du système. Pour que le copolymère s'accumule à l'interface "polymère-support métallique", il faut que la contribution enthalpique soit suffisante pour la contrebalancer la perte entropique. Il ne fait aucun doute que la surface du support n'est pas du tungstène mais bien de l'oxyde de W. Les interactions entre le copolymère et l'oxyde de W sont principalement de nature dipolaire.

A ce stade de la discussion, le lecteur pourrait s'interroger sur le caractère polaire d'un polymère fluoré alors que le téflon a un caractère macroscopique non polaire. Le groupement CF_2 possède localement un moment dipolaire. Cependant C.W BUNN et E.R. HOWELLS (59) ont montré, principalement par diffraction de R.X. que le PTFE possède une structure en hélice probablement due à la rotation autour de la chaîne carbonée, laquelle prend une conformation qui augmente la distance entre les atomes de fluor. De plus lorsqu'on a affaire à un multiple de 13 CF_2 les moments dipolaires locaux s'annulent mutuellement par symétrie, conférant un moment dipolaire nul à la macromolécule.

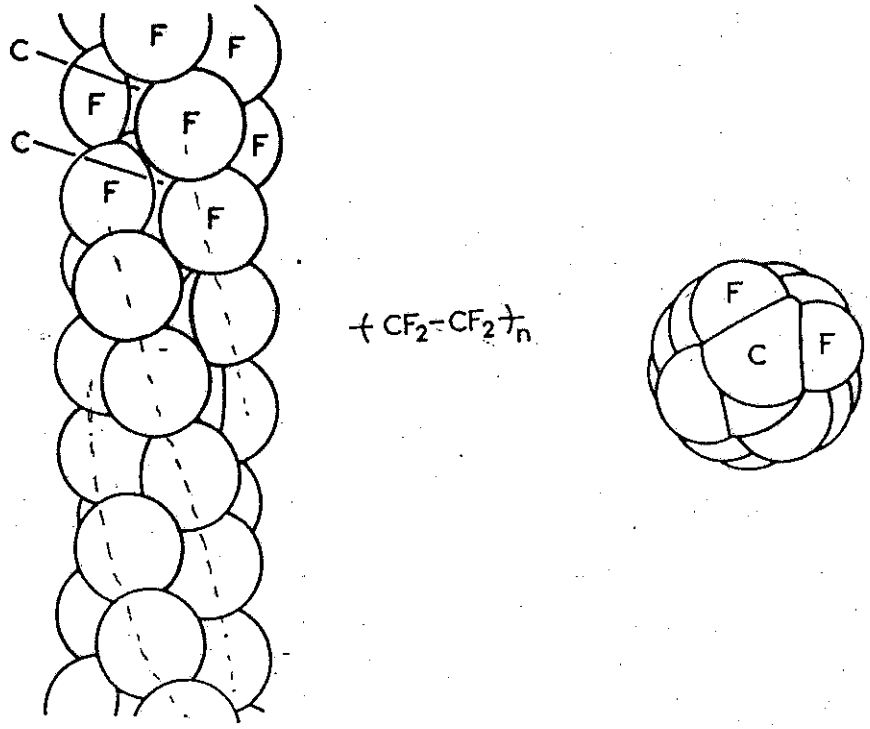


Fig. 62 : Conformation du PTFE

Un groupement perfluoré en C_6F_{13} ne possède pas la longueur suffisante pour réaliser la compensation dipolaire intramoléculaire. Par ailleurs le matrife possède un CF_3 par motif monomère, ce qui confère un moment dipolaire évident. La preuve de la polarité des acrylates fluorés est également apportée par l'examen de la composante polaire (γ^p) de l'énergie libre interfaciale (γ) de divers polymères contenant une fonction carbonyle, vis-à-vis du PE à 140 °C.

Polymère	γ, mN/m	γ^d , mN/m	γ^p, mN/m
Poly(méthylméthacrylate)	32	23	9
Poly(n-butylméthacrylate)	24,1	20,3	3,8
Poly(i-butylméthacrylate)	23,7	20,4	3,3
Poly(t-butylméthacrylate)	23,3	20,5	2,8
Poly(méthylacrylate)	31,8	23,9	7,9
Poly(éthylacrylate)	27,8	23	4,8
Poly(n-butylacrylate)	25,3	22,8	2,5
Poly(2-éthylhexylacrylate)	21,8	21,2	0,6

Tableau 2. Composantes polaires et dispersives de la tension interfaciale (60)

On remarque que plus l'effet inductif donneur augmente plus la composante polaire diminue. Si on remplace le groupement inductif donneur par un attracteur, le γ^p sera d'autant plus élevé que l'effet attracteur augmentera.

Comme les groupements fluorés sont typiquement des groupements possédant un effet inductif attracteur, la composante polaire de leur tension interfaciale sera donc élevée.

Si la force motrice qui engendre la ségrégation à l'interface polymère support est bien l'interaction dipolaire, le fait d'augmenter la polarité du support doit également augmenter la ségrégation. Expérimentalement, dans une matrice de PMMA, nous observons bien une augmentation de la concentration en copolymère fluoré lorsque la polarité du support augmente. Sans traitement thermique cette augmentation ne peut être mise en évidence dans le cas des films "SC" , mais par contre, elle est bien marquée dans le cas des films à l'équilibre préparé par "EL" (graphique 8). Nous avons réalisé, par E.L. des films épais (~0,6 mm) plus aisément détachables du support, ce qui est requis pour la caractérisation de l'interface "polymère-métal".

Le caractère polaire du support est mesuré par la méthode de l'angle de contact, on utilise de l'eau distillée comme liquide pour former la goutte. Nous obtenons les résultats suivants:

Θ (degré)	69	65	53	43	31	0
	Au	Al (dégraissé)	Al décapé (HF, NaOH)	Verre	W (oxydé en surface)	Al_2O_3

Plus le liquide mouille la surface solide plus les interactions "solide-liquide" sont importantes. Cela se traduit par une valeur faible de l'angle de contact.

Etant donné que l'enrichissement en fluor sur le support métallique parallèlement à la tension superficielle du substrat, il est raisonnable d'attribuer une nature dipolaire aux interactions entre le copolymère fluoré et le support sur lequel le film de polymère est formé.

Examinons maintenant l'évolution de tels systèmes lorsqu'on les soumet à un traitement thermique dont la température est supérieure à la Tg du système. Nous avons commencé par l'étude des films "SC". Pourquoi un tel choix ? D'après le modèle que nous venons d'établir, il apparaît que ce type de mélange peut être considéré comme un système n'ayant pas encore atteint son état d'équilibre thermodynamique. En conséquence, les profils de concentration réalisés sur les films "SC" devraient se rapprocher des profils "EL" si on permet au système d'évoluer. Sous la Tg de la matrice, les mouvements de diffusion, si ils existent, ne peuvent être que très lents. Nous avons choisi pour nos premiers essais une température de 200 °C. Ce choix n'est pas arbitraire, car lors de la préparation des plaques par la méthode "Malaxage-Pressage", la température de mise en oeuvre vaut précisément 200°C.

S'il y a une application industrielle possible et rapide, il faut la chercher certainement dans une préparation par malaxage - pressage (MP).

Le graphique 7 montre qu'un recuit à 200 °C du film S.C. conduit à un enrichissement en fluor à l'interface "polymère - métal"; ceci d'autant plus que le substrat est polaire.

Or, si on examine les résultats (graphiques 9, 10, 11) obtenus sur des plaques on se rend compte que la surface est relativement pauvre en fluor. Donc, suite au recuit le copolymère quitte cette interface.

Par interface, il faut comprendre "Al-polymère" puisque le pressage du film a lieu entre deux feuilles d'Al dégraissées. Il semble que l'Al ait un pouvoir attracteur vis-à-vis du copolymère fluoré. Alors pourquoi ne retrouve-t-on pas le copolymère à la surface des plaques pressées ?

Nous répondrons ultérieurement à cette question. L'étude de l'influence du traitement thermique sur des films "SC" constitue une approche à cette réponse.

Nous examinerons un film de PMMA contenant 10 % en poids de copolymère fluoré, avec un support en W de 1mm d'épaisseur, ce qui évite la déformation de la surface du film lors du traitement thermique.

La faible épaisseur des films "SC" constitue un autre avantage. En effet, on peut les chauffer sous U.H.V. sans observer une déformation de l'échantillon due à l'évaporation des traces de solvant résiduel.

Nous avons exploité cet avantage pour suivre par XPS, in situ, l'évolution du rapport F/C en fonction de la durée du traitement thermique. Le spectromètre HP 5950A permet de chauffer les échantillons directement dans la chambre d'analyse.

Le graphique 12 illustre l'évolution observée dans la concentration superficielle en fluor en fonction de la durée et de la température du traitement thermique.

La concentration en fluor diminue fortement d'autant plus vite que la température est élevée. Le fluor quitte-t-il la surface ou est-il masqué par des impuretés hydrocarbonées qui y diminuent le rapport F/C ?

Pour répondre à ces interrogations nous avons effectué des mesures en X..P.S. angulaire à l'aide d'un spectromètre SCIENTA 300. Ces mesures suggèrent l'absence de fluor sur une distance de 10 nm (graphique 13) et le spectre E.S.C.A., après recuit, ne montre aucune trace d'impuretés. L'absence de fluor à la surface du matériau après traitement thermique est donc confirmée par les trois types de mesures.

Où est passé le copolymère fluoré ? Pour obtenir la réponse il suffit d'établir un profil de concentration du fluor, par S.I.M.S. sur toute l'épaisseur de l'échantillon.
Ces résultats sont repris dans les graphiques 4et 7. On constate une accumulation du fluor à l'interface "polymère-support métallique" et cette ségrégation est d'autant plus importante que le support a une polarité élevée. Sur ces courbes, on distingue clairement la diminution du fluor à la surface du matériau. Le copolymère diffuse d'une interface à l'autre, la force motrice étant la diminution de l'enthalpie libre interfaciale à l'interface "polymère-support".

Le copolymère fluoré MF121 est probablement miscible à chaud dans la matrice de PMMA. Ceci permet le déplacement du copolymère d'une interface à l'autre.

A froid, nous obtenons des films opaques. La miscibilité à chaud nous paraît indispensable pour assurer la diffusion du copolymère d'une surface vers l'autre interface.

Bien qu'il soit connu (61) que des micelles peuvent migrer dans un homopolymère, nous ne pensons pas que ce mécanisme soit applicable pour expliquer nos observations. Le copolymère fluoré étant en concentration minoritaire dans la matrice de PMMA, la séquence fluorée doit former le centre des micelles.

Supposons que lors du traitement thermique, les micelles se déplacent dans la matrice (PMMA). Lorsqu'elles approchent du support polaire, l'encombrement stérique provoqué par les séquences non fluorées ne permet pas la formation d'interactions dipolaires favorables entre le support et les séquences fluorées.

Par conséquent le système doit être miscible soit déjà à température ambiante soit suite à une Upper Critical Solubility temperature (U.C.S.T.) La mise en évidence de celle-ci est difficile par analyse thermique (DSC), étant donné la faible différence de Tg entre la matrice et les copolymères fluorés utilisés. Nous avons contourné cette difficulté en suivant visuellement l'évolution de la morphologie en fonction de la température. Au laboratoire nous disposons d'un appareil (METTLER FP5) permettant de chauffer, tout en observant au microscope, des films minces déposés sur une lame de microscope.
Cette technique nous a permis de mettre en évidence la disparition lente (plusieurs heures) et progressive du trouble initialement présent dans un échantillon contenant 10 % de copolymère incorporé dans du PMMA.

Une autre approche pour discuter de la miscibilité du copolymère est d'étudier la miscibilité de chaque séquence. Le PMMA est évidement miscible à une matrice de PMMA et non miscible à une matrice de PS. Qu'en est-il de la séquence de PMATRIFE ? Pour trouver la réponse nous avons préparé des films par évaporation lente du solvant, contenant 10 % en poids d'homopolymatrife dans chacune des 2 matrices. Ces films sont soumis à un traitement thermique à 200 °C à l'air, l'évolution de la composition en surface est mesurée par E.S.C.A.

Comme nous l'observons sur le graphique 42, dans une matrice de PMMA le rapport F/C diminue en fonction de la durée du traitement thermique.

Par contre dans une matrice de PS ce même rapport augmente avec la durée du traitement et la température de traitement thermique influence peu le rapport X.P.S. F/C.

Pour cette matrice de PS, dès que la température le permet (> Tg) la force de démixion combinée avec une faible énergie superficielle pousse l'homopolymatrife à la surface. Pour chacune des matrices, les films sont opaques à température ambiante. L'homopolymatrife est donc miscible à chaud dans l'homoPMMA et non miscible, quelle que soit la température, à l'homoPS.

Examinons maintenant l'influence la durée du traitement thermique ? La disparition rapide du fluor observée lors du traitement thermique effectué directement dans la chambre d'analyse du spectromètre E.S.C.A. est-elle due véritablement à des phénomènes de diffusion ou faut-il tenir compte d'une dégradation du copolymère fluoré due à un chauffage sous U.H.V. et/ou à des dégâts radiatifs (rayons X).

Il est donc nécessaire d'examiner l'influence de la nature de l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique. S'il y a dégradation du matériau lors du traitement thermique à 200 °C que se passe-t-il si on travaille à une température plus basse ?

Dans le cadre du mémoire de licence d'A-S DUWEZ (62), on a étudié séparément l'influence des R.X., de la chaleur et de l'UHV. Les R.X. influencent peu la disparition du fluor, la chaleur, par contre, apparaît être un facteur prépondérant.

Cependant son influence est fonction de la pression à laquelle a lieu le traitement thermique. Nous n'obtenons pas les mêmes résultats en travaillant dans une étuve à la pression atmosphérique et sous U.V.H. Les échantillons chauffés dans la chambre de préparation en absence de R.X. subissaient une dégradation importante. L'étude des films minces sous différentes atmosphères, a montré que les films recuit sous vide se dégradaient moins vite que ceux traité à l'air. Dans la chambre U.V.H. du spectromètre, outre l'apport calorifique, l'échantillon est soumis aux électrons provenant de la jauge ionique ces derniers pourraient expliquer la vitesse de dégradation élevée, trop peu de mesures ont cependant été réalisées pour pouvoir faire la part des différents phénomènes intervenant dans le processus de disparition du fluor lors du traitement thermique dans le spectromètre X.P.S.

V-2-3 Influence de la durée du traitement thermique

Le plus simple à réaliser expérimentalement étant le traitement thermique sans atmosphère ambiante, nous avons étudié en premier lieu l'évolution de la composition des films préparés par S.C. Les films traités thermiquement contiennent 10 % de copolymère fluoré dans les deux matrices habituelles (PS et PMMA); leur support est une plaque de W.

A l'examen du graphique 14, dans le cas d'une matrice de PMMA nous constatons en premier lieu une diminution rapide et importante de la teneur en fluor à la surface suive d'une augmentation d'abord lente puis rapide du fluor à la surface de l'échantillon. Cette évolution est en contradiction avec ce qui a été décrit précédemment.

L'examen des profils de concentration (graphique 15) confirme la migration du copolymère vers le support de W, du moins dans une phase initiale de 8 heures. Pour les durées de recuit supérieures il y a migration du copolymère ou plus probablement des fragments de celui-ci vers l'autre interface.

Des durées de recuit extrêmement prolongées (15jours) font que la quantité totale de copolymère diminue dans l'ensemble de l'échantillon tout en maintenant un enrichissement en fluor de la surface. Il est peu probable que le fluor se trouve toujours, exclusivement sous forme de copolymère. En effet, lorsqu'initialement on mesure les angles de contact, en utilisant de l'eau comme liquide, le fait d'essuyer, entre deux mesures, la surface n'entraîne pas de modification de l'angle mesuré. Par contre, après une dizaine de jours de traitement thermique, le lavage de la surface par de l'eau entraîne une modification des angles mesurés : ceux-ci augmentent au fur et à mesure du lavage.

Dans cette manipulation aussi nous sommes probablement en présence d'une dégradation du matériau. La surface d'un film de PMMA devient également plus polaire lors du traitement thermique. Un lavage à l'eau produit les mêmes effets que précédemment.

V-2-4 Etude de la stabilité thermique des matrices et du copolymère

Nous disposons de plusieurs techniques analytiques pour suivre l'évolution des caractéristiques moléculaires des matériaux polymères, chacune permettant de suivre un paramètre moléculaire. Nous avons traité 500 mg de MF121 à 200°C dans un étuve à circulation d'air.

V-2-4-1 La chromatographie de perméation de gel (G.P.C.)

Cette technique renseigne sur l'évolution de la masse moléculaire. Nous pouvons ainsi mettre en évidence des couplages ou des ruptures de chaînes macromoléculaires.

Les échantillons traités pendant 8 heures à 200°C peuvent encore être dissous dans le THF. Les chromatogrammes obtenus ne présentent aucune modification significative de la masse moléculaire. Pour des temps plus longs nous obtenons une masse brune difficilement soluble dans le THF.

V-2-4-2 La thermogravimétrie

S'il y a rupture de liaisons covalentes dans les chaînes macromoléculaires, la masse de l'échantillon ne changera que s'il y a formation de fragments volatils. Dans le cas d'une réticulation la masse restera invariable.

Nous avons réalisé une thermogravimétrie relativement simple. Elle consiste à suivre la masse de l'échantillon par pesée à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg). L'échantillon est refroidi dans un dessiccateur contenant un déshydratant avant d'être pesé.

Le graphique 16 illustre l'évolution de la perte de masse de 2 homopolymères et de 2 copolymères fluorés.

Nous remarquons une perte de masse rapide (~15%) qui correspond probablement à l'élimination du solvant résiduel. Il est fort probable que la thermodégradation du MF121 ne commence réellement qu'après 7 jours. Ensuite elle se poursuit de manière régulière.

Sous U.H.V. ou sous azote (graphique 17), il faut attendre une quinzaine de jours avant d'observer une perte de masse croissante, traduisant la dégradation du polymère.

Ces observations sont en accord avec la théorie selon laquelle l'humidité et l'oxygène de l'air favorisent la thermodégradation des chaînes fluorées.

V-2-4-3 La spectrométrie I.R.

La perte de masse suggère la fragmentation des chaînes en de plus petites unités plus volatiles. Par spectrométrie I.R. il est possible de mettre en évidence de nouvelles fonctionnalités qui apparaissent dans l'échantillon.

Pour les analyses I.R. on a préparé, suivant la méthode classique, des pastilles de KBr sur lesquelles un film de polymère est formé, par évaporation de solvant.

Ce film mince sera placé sous vide (~0,01 Pa) pendant 48 heures, à température ambiante. Les spectres I.R. sont réalisés sur un spectromètre PERKIN ELMER série 1600.

Les pastilles revêtues sont placées dans l'étuve à la température du traitement thermique. On prend régulièrement un spectre I.R., après avoir refroidit l'échantillon dans un dessiccateur.

Les spectres I.R. commencent à changer après 7 jours (graphique18). Il y a dédoublement de la bande C=O (~1725 cm^{-1}), traduisant l'apparition de fonctions du type acide carboxylique. Ce dédoublement augmente sans cesse pendant la durée du traitement thermique.

V-2-4-4 Extraction par des fluides en phase supercritique (S.F.E.)

L'extraction par les fluides supercritiques se développe de plus en plus, a tel point qu'elle pourrait bien surpasser les méthodes classiques. Si on la compare à l'extraction par SOXHLET (63), on note comme premier avantage la rapidité d'extraction : une trentaine de minutes contre une quinzaine d'heures pour la méthode au SOXHLET.

L'absence ou du moins la faible quantité de solvant organique utilisé constitue le second avantage.

La facilité de récupération des extraits représente le troisième avantage. Chaque médaille possède son revers: l'inconvénient majeur de cette technique réside dans le prix d'achat de l'appareil. Dans notre étude nous avons utilisé un extracteur S.F.E. ISCO 200. Les extraits sont analysés par GC/MS. Le pouvoir solvant d'un fluide supercritique est réglé par la pression et la température. La polarité peut être modifiée par l'utilisation d'un cosolvant (méthanol, dichlorométhane,..).

Avant de soumettre les polymères au traitement thermique générant leur dégradation, une série d'extractions couvrant un large éventail de pouvoir solvant a été réalisée; ceci de manière à éliminer toutes les substances extractibles initialement présentes.

Après un traitement thermique de 20 jours à 200°C, nous avons mis en évidence la présence de molécules de faible masse moléculaire provenant de la dégradation du polymère.

Pour l'homoPMMA du MMA, de l'acide méthacrylique et des oligomères du PMMA ont été principalement mis en évidence. Pour le copolymère fluoré, en plus de ces produits, on trouve des oligomères fluorés, du matrife et de l'alcool fluoré.

Cette technique ne permet d'identifier qu'une partie des molécules résultant de la dégradation. Pour être complet, il faudrait identifier les molécules qui ont été éliminées par distillation. Pour ce faire il suffirait de réaliser un piégeage cryogénique suivi d'une identification par spectrométrie de masse.

A présent que la dégradation des matériaux utilisés ne fait plus de doute; il faut revoir et feaufiner notre modèle. A cette fin réexaminons les courbes présentées aux graphiques 15 et 17, de manière à établir la corrélation entre la dégradation et les observations spectrométriques.

Il faut 7 jours pour commencer à percevoir le dédoublement de la raie C=O. Ce délai correspond à une augmentation plus rapide de la perte en masse du copolymère.

En ce qui concerne le PMMA, le dédoublement de cette raie apparaît rapidement (2 jours). Or, dans ce même temps nous avons perdu 25 % de la masse initiale.

L'intégration de ces courbes représente la quantité totale de copolymère présente dans l'épaisseur analysée. Bien qu'il faille considérer ces courbes comme étant semi-quantitatives, les différences d'aires sont suffisantes pour nous permettre d'observer la disparition du copolymère en fonction de la durée du traitement thermique.

Nous avons également étudié la stabilité du copolymère lorsqu'il est soumis à un traitement thermique sous atmosphère d'azote et sous U.H.V. Les résultats (graphique 19) obtenus sont en accord avec les prévisions de la littérature (chapitre III-6). La dégradation est plus rapide en présence d'air que d'azote, les réactions de dégradations sont catalysées par l'eau et l'oxygène de l'air. Sous vide, la dégradation est un peu plus lente que sous azote. Probablement que les traces d'eau et d'oxygène présentes dans l'azote accélèrent un peu le processus de dégradation, ce qui n'est pas le cas dans l'UHV.

Le graphique19 illustre très clairement la différence de comportement de la surface des films en fonction de la nature de l'atmosphère dans laquelle ont été traités les films.

Il y a bien un accord entre la perte de masse plus importante observée lors de la thermogravimétrie en présence d'air et la diminution plus rapide du rapport F/C lors de l'étude des films minces. La dégradation est plus lente en absence d'air, la remontée à la surface des fragments fluorés provenant de la dégradation se produit plus tardivement.

Le copolymère se trouvant principalement du côté du support polaire, l'eau et l'oxygène de l'air doivent pénétrer dans le matériau pour atteindre le copolymère et ainsi catalyser sa décomposition.

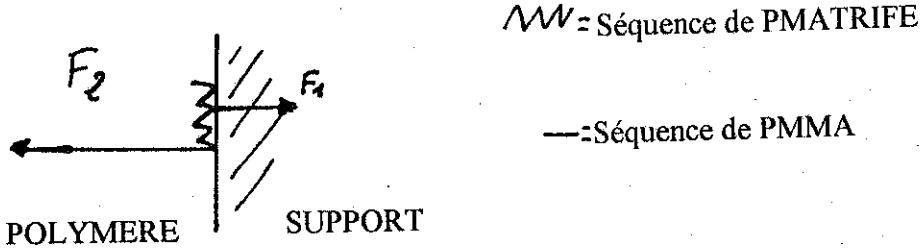
L'évolution différente des profils de concentration (graphique 20) des films S.C. traités sous U.H.V. et à l'air confirme l'influence catalytique des composantes présentes dans l'air ambiant.

Pendant une période initiale de 8 heures les profils sont identiques, la dégradation n'étant pas encore importante. Après une période de 20 jours il ne reste quasiment plus de copolymère dans les films traités à l'air.

Par contre, lors du traitement sous U.H.V., après la même période, le copolymère se trouve toujours présent à l'interface polaire. Il faut une période de plus de 35 jours pour dégrader entièrement le copolymère sous U.H.V.

V-2-5 Incorporation du MF121 dans une matrice de PS

Examinons à présent l'influence de la chaîne hydrocarbonée. Le modèle que nous venons d'établir postule que le copolymère est miscible à chaud avec la matrice de manière à pouvoir migrer vers le substrat polaire. Plaçons le copolymère dans une matrice (PS) où il n'y a aucune miscibilité. Si le modèle est correct le copolymère fluoré sera soumis à deux forces antagonistes, l'une favorable à la ségrégation au niveau du support polaire, l'autre favorable à la demixion en surface du copolymère. La figure 63 illustre cette situation.



Si F2 > F1 le copolymère quittera le support pour ségréger à la surface.

Fig 63 : Interactions existantes à l'interface "polymère-support"

L'influence du mode de préparation devrait, dans cette matrice, se faire ressentir d'une manière plus forte.

Par E.L. le système ne devrait pas présenter, ou du moins très peu, de copolymère au niveau du support polaire. Ce type de système étant à l'équilibre thermodynamique, le copolymère sera exclu du volume, à cause de la non miscibilité de la séquence PMMA envers la matrice de PS. Les échantillons préparés par S.C. devraient lors d'un traitement thermique au-dessus de la Tg évoluer vers un état d'équilibre identique à celui des films préparés par E.L., si la force de démixion est supérieure à la force d'attraction "copolymère-support".

Expérimentalement les films préparés par E.L. sont transparents, contrairement à ceux préparés par S.C. Sur les graphiques 21, 23, 25, nous constatons que la concentration critique (C.C.) (~1 %) est atteinte pour une valeur en additif fluoré inférieure à celle obtenue dans le cas d'une matrice de PMMA.

La valeur de la C.C. pour les films S.C. est légèrement supérieure à celle des films E.L., ce qui est une manifestation supplémentaire de l'état hors équilibre des films préparés par S.C.

Les profils de concentration sur les films E.L. (graphiques 27, 28) illustrent parfaitement la démixion du copolymère à la surface de l'échantillon. Si la durée du traitement thermique se poursuit, l'influence de la dégradation se traduit par une diminution de la quantité générale de fluor dans l'échantillon. C'est le cas, par exemple, pour la courbe : 20 jours, 200 °C.

Concernant les films S.C.(graphique 29), le copolymère initialement dispersé dans le volume ne migre pas vers le support polaire, mais au contraire ségrège à la surface.

Après quelques heures de traitements à 200°C les profils de concentration ressemblent à ceux obtenus pour les films E.L., il en va de même pour la composition en surface.

Les courbes caractéristiques (graphiques 22, 24, 26) de l'évolution des films S.C. et E.L. ont des allures identiques. La poursuite du traitement thermique occasionne, comme précédemment la dégradation du matériau se traduisant par une diminution générale du taux de fluor dans l'échantillon.

Dans les deux types de films (SC et E.L.) nous avons deux paramètres qui contribuent à la diffusion du copolymère fluoré, premièrement la polarité du support, secundo la miscibilité du copolymère dans la matrice. Pour étudier l'influence de ces deux paramètres nous avons réalisé des profils de concentration sur des mélanges contenant 10 % en poids de copolymère dans les deux matrices (PS, PMMA), l'échantillon étant obtenu par E.L. du solvant (THF).

Dans ces manipulations nous avons montré que la polarité du support favorise la ségrégation du copolymère à l'interface solide, à condition que la matrice et le copolymère soient miscibles. Dans le cas d'une non miscibilité, le copolymère sera rejeté du volume et il se concentrera à la surface de l'échantillon.

Ainsi que le montre la figure 64, un film coincé entre 2 supports métalliques est soumis à un traitement thermique d'une température de 200 °C pendant 8 heures. Nous évitons ainsi une dégradation trop importante du matériau.

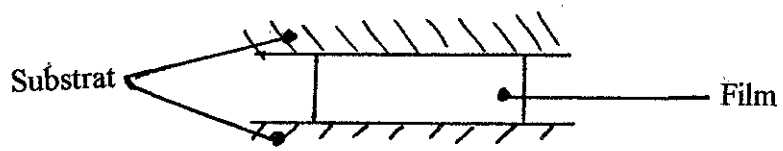


Fig. 64 : Montage utilisé permettant l'étude de l'influence de la nature de l'interface.

Comme on l'observe sur le graphique 30 pour une matrice de PMMA, le support d'or exerce un effet répulsif sur le copolymère, contrairement à un support d'aluminium décapé (NaOH) qui possède un effet attracteur très marqué vis-à-vis du copolymère fluoré.

Par contre, dans une matrice de PS (graphique 31), aucune des deux interfaces ne possède un effet marqué.

Grâce à cette expérience on peut conclure que la force de démixion due à la non miscibilité du copolymère dans la matrice est supérieure à la force attractive du support polaire. Ces résultats confirment le modèle établi précédemment.

Le copolymère doit être miscible à la matrice de manière à pouvoir se mouvoir dans le volume. La diminution de l'énergie libre interfaciale provoque un mouvement de diffusion vers cette interface. Si le copolymère n'est pas miscible, la démixion empêche tout mouvement de diffusion vers le support polaire situé à l'opposé de la surface.

Complétons notre étude par l'examen de l'influence de la nature de l'atmosphère sous laquelle a lieu le traitement thermique. Si on compare les courbes des graphiques19 et 32, on constate une différence importante d'allure . Dans le cas d'une matrice de PS, le phénomène de démixion concentre la majorité du copolymère à la surface de l'échantillon.

Pendant les deux cents premières heures de traitement à l'air, on ne détecte pas de variation importante du rapport F/C par E.S.C.A.. Après quoi la dégradation est très rapide. Lors de la phase initiale du traitement, la quasi-totalité du copolymère se trouve en surface.

Il se dégrade comme précédemment, mais aucune variation du F/C n'est détectée puisque la surface est déjà saturée en copolymère. La dégradation est probablement plus rapide que dans une matrice de PMMA car l'eau et l'oxygène de l'air n'ont pas besoin de diffuser dans la matrice pour aller à la rencontre du copolymère.

V-2-6 Modèle théorique représentant l'évolution des copolymères P(MMA-b-MATRIFE) dans une matrice d'homopolymère

V-2-6-1 Dans une matrice de PMMA

Les films préparés par E.L. sont transparents et présentent une concentration élevée en fluor à la surface; contrairement à ceux préparé par S.C.. Cela suggère la présence de micelles dans le second cas. Dans le premier cas nous avons un système ne comportant pas de micelles ou alors des micelles de très petite taille.

Un traitement thermique à une température supérieure à la Tg provoque la diffusion du copolymère de la surface vers le volume, ainsi que la ségrégation à l'interface "polymère-support". Cette ségrégation sera d'autant plus importante que la polarité du substrat augmente. Nous proposons le modèle illustré à la figure 65.

V-2-6-2 Dans une matrice de PS

La démixion concentre le copolymère à la surface, quasi totalement dans le cas des films E.L., partiellement dans les films S.C. Dans ces derniers une partie du copolymère se trouve sous forme de micelles (film opaque). Un traitement thermique à une température supérieure à la Tg provoque la démixion du copolymère. La nature polaire du support influence très peu la ségrégation en surface. Les forces de démixion sont supérieures aux forces d'attractions d'origine polaire. Pour rendre compte de ces considérations expérimentales, nous proposons le modèle illustré à la figure 66.

Dans les deux matrices la prolongation du traitement thermique engendre une thermodégradation du système.

V-2-7 Examen des plaques M.P.

La plupart des procédés industriels de mise en oeuvre des polymères nécessite le passage par une température supérieure à la Tg (l'extrusion, le malaxage).

Il est donc intéressant d'étudier des échantillons préparés par malaxage des différents polymères. En fin de mélange le matériau polymère se présente sous forme d'une masse ne présentant aucune forme régulière. Pour obtenir des échantillons exploitables dans le cadre d'une étude physico-chimique de ses interfaces, nous pressons la masse malaxée à chaud, dans un moule.

Les rouleaux du malaxeur sont en acier inoxydable. Nous supposons que leur polarité superficielle n'influence pas la composition des interfaces formées lors du pressage. Les forces de cisaillement ne laissent pas le temps à une interface de se former.

Il en va tout autrement lors du pressage. Le temps de contact entre le support solide et le mélange polymère sera de 3 minutes, sous une pression de 15 tonnes/cm^2. En fin de pressage le système est figé rapidement (~ 45 s) sous Tg. Les films sont obtenus par pressage entre des plaques d'aluminium ou de verre.

Les échantillons ainsi préparés ont été soumis à des traitements thermiques à une température de 200 °C. Pour éviter le fluage, les échantillons sont de nouveau placés dans un moule métallique. Les profils de concentration sont établis par microtomie.

Examinons pour commencer le comportement des plaques formées par des mélanges de copolymères MF121 dans une matrice de PMMA.

Aussi bien par mesure des angles de contact (graphique 33) que par la spectrométrie E.S.C.A. (graphique 34), nous observons une faible teneur, voire dans certains cas l'absence totale de fluor à la surface. Il faut se rappeler que l'Al dégraissé n'est pas considéré comme un support polaire. Il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il repousse le copolymère fluoré vers le milieu de la plaque. Les profils réalisés par microtomie et analyse X.P.S. confirment ce comportement (graphique 35). Par E.S.C.A. nous avons vérifié, après démoulage, l'absence de fluor à la surface des feuilles d'aluminium.

Les échantillons ainsi préparés ne sont probablement pas à l'équilibre thermodynamique. Ainsi avons-nous réalisé des traitements thermiques à une température de 200°C.

Etant donné la thermodégradabilité des matériaux utilisés, nous nous sommes limités à des traitements de courte durée (< 12 heures).

Il n'a pas été possible de suivre l'évolution de la composition de la surface en effectuant directement le chauffage dans la chambre du spectromètre E.S.C.A. Le chauffage sous U.H.V. entraîne la déformation des plaques.

Elles gonflent et se transforment en une éponge suite à à un dégagement gazeux. Le gaz peut provenir soit de l'air emprisonné lors du pressage, soit d'une dégradation du matériau lors du traitement thermique. La durée du traitement thermique étant courte, nous penchons pour la libération de l'air emprisonné. Pour lever l'ambiguïté, il faudrait procéder à d'autres mesures, notamment l'identification chimique des gaz émis, par exemple par spectrométrie de masse. Les gaz pourraient être piégés de manière cryogénique.

Il serait possible d'éviter l'emprisonnement d'air lors du pressage. Il faudrait réaliser un montage complexe permettant de mettre le moule sous vide. Nous n'avons pas expérimenté cette approche.

Les traitements thermiques ont été réalisés uniquement dans une étuve à circulation d'air. Les deux interfaces formées lors du pressage sont équivalentes. Lors du traitement thermique l'une des interfaces sera au contact du support solide polaire (verre), l'autre sera exposée à l'air ambiant.

L'examen des profils de concentration par microtomie et X.P.S. (graphique 35), montre clairement que le recuit induit une migration du copolymère fluoré vers le support polaire, conformément à ce qu'était observé lors de l'étude des films minces de même composition. Les courbes représentées par les graphiques 34 et 36, confirment la disparition du fluor à la surface.

V-2-8 Tensiométrie à l'état fondu

A ce stade de la discussion, l'influence de la nature polaire de l'interface sur la ségrégation du copolymère ne fait plus aucun doute. L'étape suivante est de connaître la composition du mélange à l'état fondu, d'abord indépendamment de la présence du support solide, ensuite en sa présence.

Expérimentalement la méthode de la goutte pendante permet d'investiguer l'interface "air-polymère fondu". Pour former une goutte de polymère il ne nous est pas possible d'utiliser les mêmes matrices que celle que nous avons employées pour la réalisation des films. La masse moléculaire ne doit pas être trop importante sans quoi la viscosité sera trop élevée et au lieu de former une goutte, on obtient un long boudin. Les matrices employées ont toutes deux une masse moléculaire de 10.000 u.m.a.

Le graphique 37 reprend les résultats que nous avons obtenus, provenant de plusieurs séries de mesures reproductibles. L'examen de ces courbes permet de mettre en évidence une migration du copolymère fluoré à la surface de la goutte.

La ségrégation n'est pas totale puisqu'on n'atteint pas la valeur de 27 mN/m obtenue à l'aide de polymatrife seul. De plus, les courbes représentant l'évolution des mélanges contenant 5 et 10 % de copolymère ne se superposent pas.

On pourrait penser qu'il faut plus de 5 % de copolymère pour saturer la surface. Or, sur les films E.L. la saturation apparaît pour une teneur en poids inférieure à 5 %. Cette différence de comportement peut être attribuée à la miscibilité à chaud du copolymère dans la matrice de PMMA.

Lorsqu'on remplace la matrice de PMMA par du PS, le comportement est entièrement différent (graphique 38), le copolymère se concentre à la surface de la goutte, de la même manière quelle que soit la concentration en copolymère. La valeur à l'équilibre est très proche de celle obtenue pour le polymatrife seul. Ce comportement traduit la non miscibilité du copolymère dans la matrice, sous réserve que le polymatrife utilisé a une masse moléculaire de 10.000 u.m.a. analogue à celle des matrices utilisées, contrairement au copolymère qui a une masse moléculaire plus élevée.

La technique de la mesure de l'angle de contact, adaptée à une température de 200 °C permet l'étude de l'influence de la polarité du support à la température du traitement thermique. Le principe de mesure est identique à celui énoncé précédemment (IV-3). Il suffit de placer le support et un petit morceau de polymère dans le four servant à la méthode de la goutte pendante. De prime abord relativement simple, cette méthode se révèle difficile du point de vue expérimental, vu la difficulté de former, de manière reproductible une goutte de polymère fondu.

En effet, il faut former un goutte de forme régulière au départ d'un petit flocon de polymère. La viscosité élevée du polymère fondu rend cette étape très difficile et surtout très lente à 200°C. Pour obtenir un résultat exploitable il faut porter le système à 250°C pendant une demi heure puis redescendre la température à 200°C. La température étant plus élevée les risques de dégradation thermique augmentent.

Lorsqu'on applique cette méthode à nos copolymères fluorés, nous n'obtenons aucune mesure reproductible. Par contre, lorsqu'on utilise du polymatrife, on observe un étalement de l'homopolymère sur le substrat variant en fonction de la polarité du support utilisé. Le tableau 3 résume les mesures obtenues pour de l'homopolymatrife (Mn = 30.000, polymolécularité = 1,1) fourni par le Dr. Ph. Bayard (C.E.R.M.). La valeur de l'angle de contact correspond à la moyenne de 7 mesures.

Θ (°)	60	53	73	61
Support	verre	Al_2O_3	Au	W

Tableau 3 : Angle de contact obtenu à 200°C entre le polymatrife et le support.

Nous remarquons que plus la polarité du support augmente plus le polymère fluoré mouille le support, traduisant ainsi une augmentation des interactions "polymère-support".

On pourrait critiquer la valeur d'une telle conclusion étant données les faibles variations de Θ les difficultés expérimentales inhérentes à la technique. Il faut plutôt considérer les chiffres comme une tendance évolutive mais nullement comme des valeurs absolues.

V-2-9 Influence des paramètres moléculaires

Sur base de notre modèle, nous sommes en droit de penser que si la teneur en fluor augmente, pour une même masse moléculaire totale du copolymère, les effets observés devraient être plus marqués. Pour une teneur donnée en fluor, quelle est l'effet de la masse moléculaire ?

Nous avons uniquement étudié par E.S.C.A. et angle de contact les films E.L. préparés au départ de solutions dans le THF.

Nous constatons (graphique 39) une diminution de γ d'autant plus importante que la teneur en fluor augmente. Cette observation est en accord avec les travaux de YAMASHITA (64) sur des copolymères greffés (polyméthylméthacrylate-polyperfluoroalkylacrylate). Ce comportement est logique car pour une même masse moléculaire, plus la longueur de la séquence fluorée augmente, plus la force motrice due à la répulsion entre le copolymère et le reste du système est importante.

Pour une teneur donnée en fluor, l'augmentation de la masse moléculaire contribue à diminuer la tension superficielle. Nos observations sont toujours en accord avec celles de YAMASHITA. La longueur de la séquence non fluorée favorise l'orientation du groupement fluoré en surface. La spectrométrie E.S.C.A.(graphique 39) confirme les résultats obtenus par mesure des angles de contact.

Dans le cadre du mémoire de Licence d'A-S. DUWEZ, nous avons étudié des copolymères statistiques (MF141, MF156). Dans chaque cas et quelle que soit la matrice utilisée (PMMA, PS) une ségrégation du copolymère à la surface (graphique 40) est observée. La structure statistique du copolymère ne permet pas de créer des interactions dipolaires favorables permettant au copolymère de se fixer sur le support polaire.

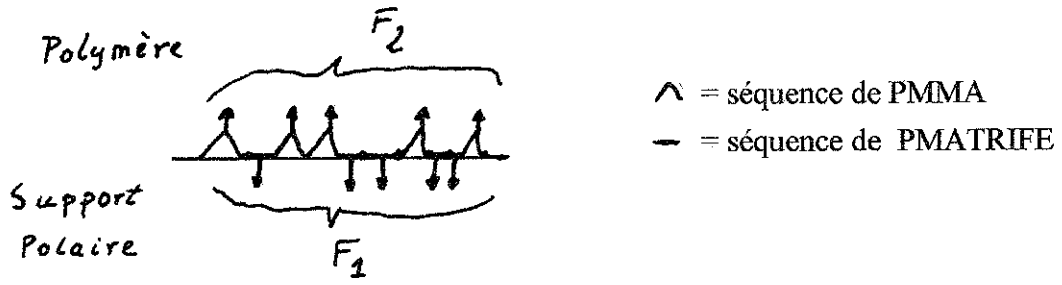


Fig.67 : Répartition des forces à l'interface polaire.

Comme nous l'avons montré précédemment, la force de démixion étant supérieure à la force d'attraction (F2 > F1), le copolymère statistique ne ségrégera pas à l'interface polaire. De plus tous les films (E.L. et S.C.) sont opaques, y compris à chaud. Nous n'avons pas de miscibilité ni d'adhésion sur le support.

Si nous comparons le comportement de nos copolymères fluorés avec celui d'une autre famille de copolymères biséquencés comportant une séquence de faible tension superficielle, par exemple P(S-b-DMS) (65) nous constatons une similitude dans les propriétés de ces copolymères en solution. Nous verrons ultérieurement que la similitude s'étend à l'état solide.

Pour terminer, nous avons comparé 2 copolymères séquencés de masse moléculaire et de taux de fluor voisins. L'un (MF121) préparé par polymérisation anionique vivante, l'autre (MF130) par télomérisation suivie d'un couplage des deux prépolymères fonctionnalisés hydroxyle en bout de chaîne. Les films que nous avons étudié ont été préparés au départ d'une solution organique (THF) contenant le même pourcentage en poids de copolymère introduit dans une matrice de PMMA. Les copolymères préparés par les deux voies de synthèse différentes manifestent un comportement identique à l'état solide.

Comme nous le constatons à l'examen du graphique 41, l'évolution du rapport F/C en fonction du pourcentage en poids de copolymère est semblable dans les deux cas. De même, lors du traitement thermique, l'évolution de la composition chimique à la surface est identique. Nous observons d'abord une dispersion due à la migration du copolymère vers l'interface polaire (W), ensuite le processus de thermodégradation contribue à une augmentation de la teneur en fluor en surface.

V-3 Etude des copolymères P(MMA-b-perfluorohexyl-2-éthylacrylate)

Dans le but de vérifier les modèles théoriques établis auparavant, nous allons à présent étudier une autre famille de copolymères séquencés dont chaque unité monomère comporte 13 atomes de fluor. Commençons par examiner des films préparés par évaporation de solvant, le copolymère étant incorporé dans une matrice de PMMA, en utilisant du THF comme solvant.

Les trois techniques (angle de contact, E.S.C.A, S.I.M.S.) utilisées confirment l'accumulation du fluor en surface, la composition devenant constante après une concentration critique (C.C.) de 1,5 % en poids de copolymère (graphiques 43, 44, 45). La valeur du palier étant équivalente à celle que nous obtenons pour le copolymère pur, on peut supposer que la surface est couverte de copolymère pur. Après avoir saturé la surface, l'excès de copolymère se trouve dans la matrice sous forme de micelles. Pour des concentrations supérieures à 1 % en poids de copolymère incorporé, tous les films obtenus sont légèrement opaques. Par microscopie électronique (T.E.M.), nous observons des micelles de 40 nm de diamètres (photo 1).

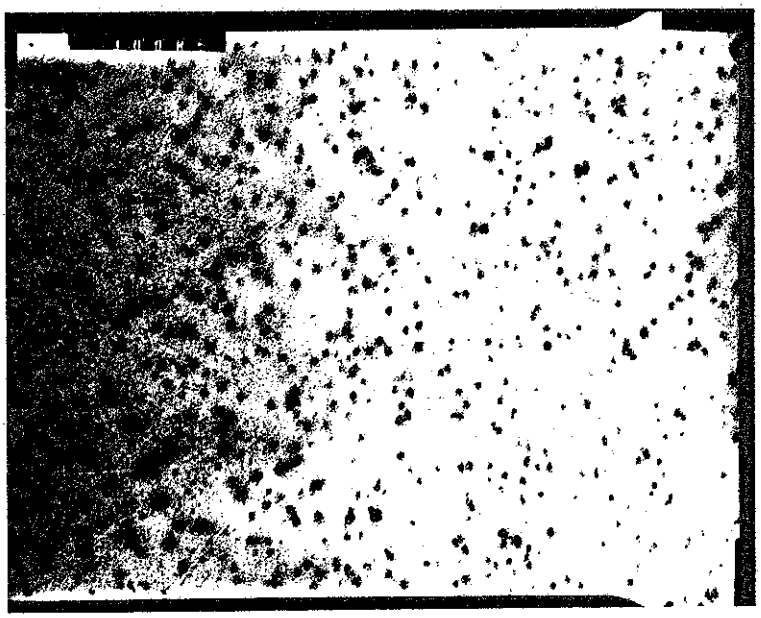


Photo 1 : Photographie T.E.M.(25.000 fois) d'un film réalisé par E.L. contenant 5% en poids de MF100 dans une matrice de PMMA.

Les films réalisés par S.C. sont opaques quelle que soit la concentration en copolymère. Les trois techniques utilisées confirment une accumulation du fluor en surface (graphiques 45, 46,47).

Dans tous les cas, la teneur en fluor en surface est inférieure à celle obtenue dans le cas des films E.L., pour des concentrations équivalentes en copolymères.

Le modèle établi pour les copolymères P(MMA-b-MATRIFE) reste applicable, moyennant l'ajout de petites micelles dans le cas des films E.L. Dans le cas des copolymères P(MMA-b-MATRIFE), aucune micelle n'était détectée par microscopie électronique, ce qui ne prouve pas leur absence. En effet, pour pouvoir détecter une morphologie par T.E.M., il faut qu'un contraste existe entre les domaines. Dans le cas du matrife la séquence fluorée est probablement trop pauvre en fluor que pour pouvoir engendrer un contraste suffisant. Si on se réfère au comportement en solution des copolymères séquencés, la formation de micelles au-dessus d'une C.M.C. est un phénomène logique permettant de limiter les interactions défavorables entre le copolymère et le reste du milieu. Nous verrons par la suite qu'en solution ces copolymères possèdent un comportement classique.

Examinons à présent le comportement des films S.C. lors d'un traitement thermique (graphique 48). Nous observons trois phases, la première (o à 1 jour) lors de laquelle le rapport F/C diminue. Une seconde phase (1 j à 15 j) où le taux de fluor en surface réaugmente, avant de disparaître lors de la troisième phase (> 15 j). Cette évolution n'est pas sans rappeler la diffusion du MF121 vers le support polaire (première phase) suivie de la thermodégradation (2 autres phases). Les profils de concentration (graphique 49) confirment aussi bien la migration du copolymère vers le support polaire que la thermodégradation.

Les études thermogravimétriques (graphique 16) et spectrométriques confirment la dégradation thermique du copolymère MF111.

Expérimentalement les valeurs des rapports F/C sont déterminées par E.S.C.A. Pour des films (E.L.) de copolymère MF111 pur nous obtenons 11. Par contre, sur base de la masse moléculaire déterminée par G.P.C. nous calculons le rapport F/C de volume théorique 0,24.

La comparaison entre les valeurs expérimentales X.P.S. et théorique montrent donc un enrichissement très important du copolymère fluoré en surface. Les mesures S.I.M.S. confirment cette conclusion. En effet le rapport $F^- / C^- + CH^-$ mesuré varie entre 158 et 130 suivant le type de spectromètre S.I.M.S. utilisé (T.O.F., magnétique ou quadrupole). Le T.O.F. S.I.M.S. donne le rapport le plus élevé; cela s'explique bien vu la faible dose ionique (faible érosion) nécessaire pour l'obtention d'un spectre. Cette explication est plausible étant donné que le rapport $F^- / C^- + CH^-$ chute brutalement avec la durée de l'érosion. Après 30 minutes de bombardement, le rapport mesuré n'est plus que de0.21 alors qu'initialement il s'élevait à 130.

Cette décroissance rapide du fluor en fonction de la profondeur indique, à nouveau, l'accumulation superficielle du copolymère. Afin de caractériser la concentration en fluor dans la couche extrême de surface (première monocouche à, des mesures d'Ion Scattering Spectrometry (I.S.S.) ont été effectuées.

Le graphique 50 illustre le spectre I.S.S. du copolymère (MF111) pur. Nous remarquons la présence importante de fluor, de carbone mais nullement d'oxygène. Pour des films (E.L.) contenant 0,4 et 16% de copolymère incorporé dans une matrice de PMMA, nous obtenons des spectres identiques à celui du copolymère pur.

Un film de PMMA préparé de la même manière présente un spectre I.S.S. (graphique 51) totalement différent. La surface du pic correspondant à l'oxygène est supérieure à celle du pic carboné. A la surface des films de mélange, le fait de ne pas détecter d'oxygène, tout en détectant du carbone suggère l'orientation du copolymère à la surface. Celui-ci s'oriente de manière à placer les atomes de fluor vers l'air, ce qui justifie un rapport élevé et constant (au delà de la C.C.) observé lors des mesures S.I.M.S. (graphique 45). Logiquement, nous retrouvons une situation équivalente lors de l'analyse de ces mêmes films par I.S.S. (graphique 52); ceci confirme une saturation, par le copolymère, de la surface de l'échantillon.

A l'aide de la microsonde IMS4F de Cameca, nous avons entrepris de réaliser des profils de concentration du copolymère dans une matrice de PMMA. Les mesures ont été effectuées sur des films préparés par évaporation lente du solvant. Pour l'érosion ionique nous utilisons un canon au césium. Après un temps minimun de décapage, une morphologie apparaît à la "surface" du film (photo 2).

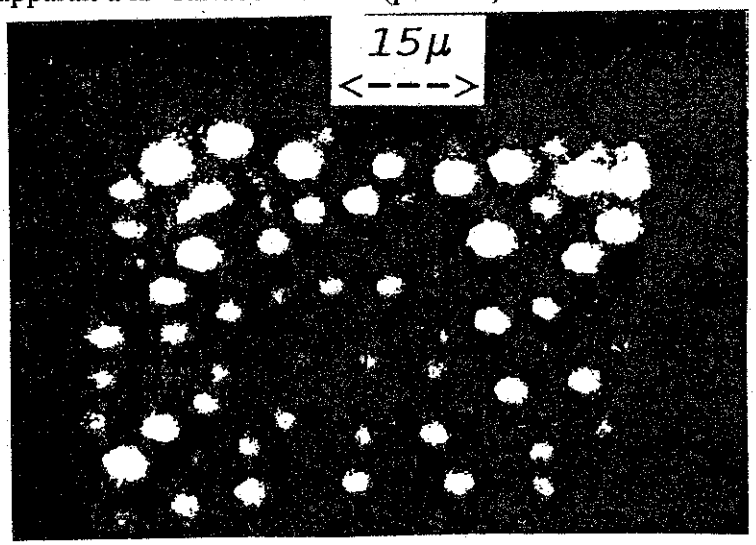


***Photo 2** : Image en haute résolution spatiale de phases superficielles relatives à un échantillon contenant 13.5 % en poids de copolymère MF111 dans une matrice de PMMA* . Suivi de l'ion F^-.

Compensation automatique de la charge de surface, Cs^+ : 14,5 kV, 40 nA.

Cette image, initialement floue, en début de bombardement apparaît nette après quelques secondes de décapage. Si on poursuit l'érosion, la structure disparaît. La photo 2 représente le signal correspondant aux ions F^-. Les zones claires sont dues à la présence d'atomes de fluor.

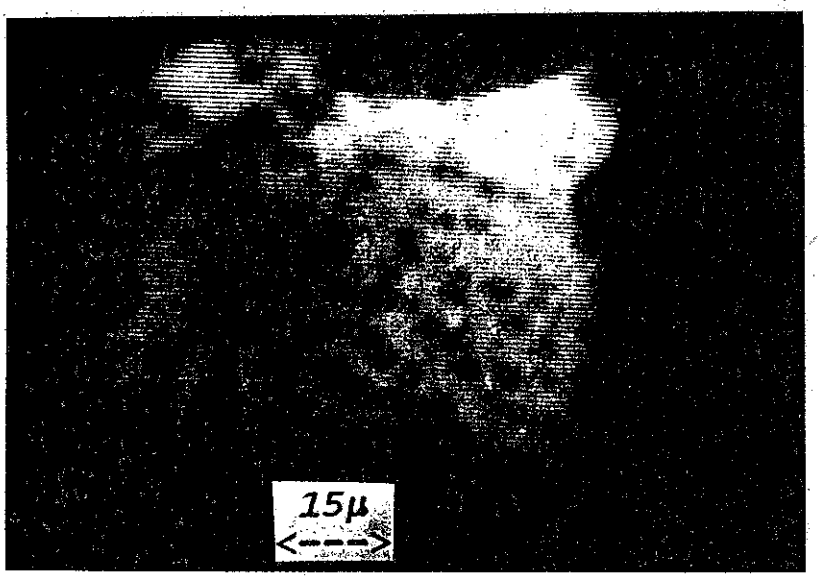


***Photo 3** : Image en haute résolution spatiale de phases superficielles relatives au copolymère MF111 pur.* Suivi de l'ion $^{12}C^-$.
Compensation automatique de la charge de surface, Cs^+ : 14,5 kV, 40 nA.

Ces images posent de gros problèmes d'interprétation. Pourquoi la morphologie n'apparaît-elle pas dès le début du décapage ? Cela pourrait être causé par une couche d'impuretés fluorées se trouvant à la surface de l'échantillon. Ceci est peu probable, l'impureté devant contenir du fluor.

Autre question : image-t-on des micelles fluorées sous-jacentes aux premières couches superficielles ?

Lorsque la surface est saturée en copolymère, celui-ci forme des micelles dans le volume. Cette interprétation n'est guère crédible, vu la taille (5 à 10 µm) des phases fluorées (F^-) observées dans les images S.I.M.S.

Par microscopie électronique (T.E.M.), nous avons bien détecté des micelles dans le volume mais la taille de celles-ci était de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ces dimensions sont plus en rapport avec les tailles habituelles des micelles rencontrées dans les mélanges de polymères. Alors, comment expliquer la taille, anormalement grande que nous avons observé à plusieurs reprises?

En outre cette "morphologie" disparaît au fur et à mesure que l'érosion progresse Si on poursuit le décapage, les nodules disparaissent. Sur la photo 4, on distingue la forme du cratère et la présence de nodules uniquement au sommet du cratère, c'est à dire à la surface de l'échantillon.

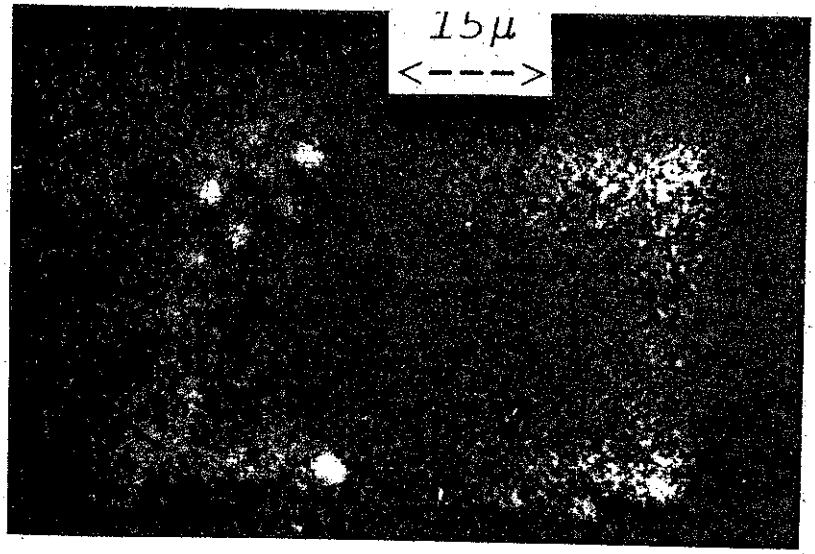


Photo 4 : *Image en haute résolution spatiale de phases superficielles relatives à un échantillon contenant 13.5 % en poids de copolymère MF111 dans une matrice de PMMA* Suivi de l'ion F^-.
Compensation automatique de la charge de surface, Cs^+ : 14,5 kV, 40 nA.

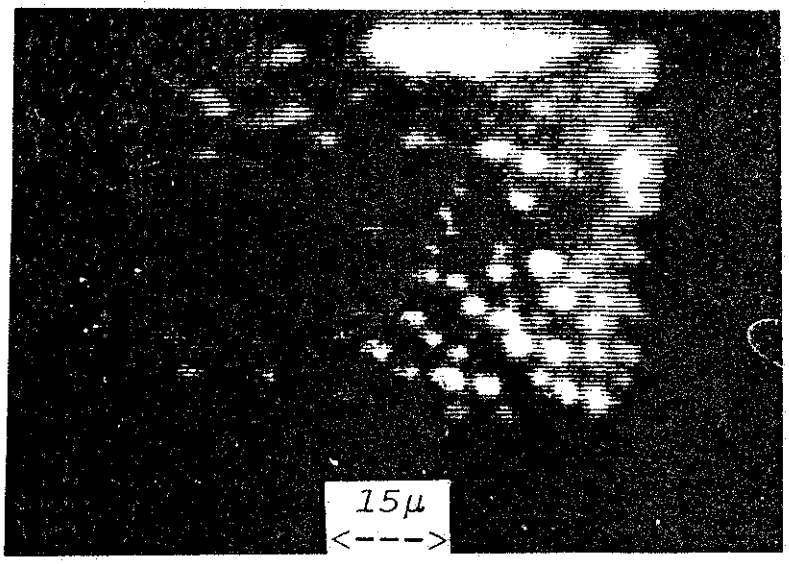


Photo 5 : *Image en haute résolution spatiale de phases superficielles relatives au de copolymère MF111.* Suivi des l'ions F^-.*Compensation automatique de la charge de surface, Cs^+ : 14,5 kV, 40 nA.*

Ces observations ont été réalisées en 1993 (66, 67). Depuis, nous avons mis en évidence l'instabilité thermique de ce type de copolymère, la dégradation sous rayonnement des copolymères fluorés étant déjà connue. Il est fort probable que le copolymère fluoré subisse des dégâts radiatifs dûs au faisceau ionique primaire, qui dans ces expériences d'imagerie était assez énergique. On peut supposer que sous le faisceau ionique de décapage, le copolymère se dégrade et les morceaux fluorés ainsi produits se rassemblent sous forme de nodules de grandes tailles de manière à minimiser les interactions défavorables. La formation des nodules n'est pas instantanée, le temps nécessaire à leur création correspond au temps nécessaire pour l'apparition d'une image nette. Si tôt que la région superficielle riche en copolymère est érodée l'image structurée disparaît.

Un autre argument favorable à notre hypothèse réside dans l'étude des films constitués uniquement de copolymère. Nous obtenons des images quasiment identiques à celles des mélanges précédents (photo 5). Pour le copolymère pur, la taille des nodules fluorés est identique à celle observée dans le cas des mélanges. La comparaison de cette image avec celle due aux ions C^- (photo 3), met de suite en évidence la complémentarité existante. Dans les zones où l'on détecte du carbone on ne trouve pas de fluor et vice-versa.

Si les nodules se forment lors de l'irradiation par le faisceau ionique, une autre forme de rayonnement peut-elle également engendrer ce type de réaction ?

Nous avons irradié pendant des durées allant de 30 secondes à 15 minutes, des films E.L. contenant 10 % de copolymère MF111, par du rayonnement UV (large spectre) produit par une lampe Philips ISP 500W. Un abaissement significatif de la tension superficielle (8 mN/m) a été observé après une durée d'irradiation de 5 minutes.

Cependant il suffit de laver la surface du film à l'aide d'un jet d'eau pendant une dizaine de secondes pour retrouver la tension superficielle initiale. Cette observation peut s'expliquer par la présence à la surface d'une couche fluorée non accrochée au reste du matériau. Cette couche est probablement due à des débris provenant de la dégradation du copolymère.

Par imagerie S.I.M.S.-T.O.F. nous avons voulu mettre en évidence cette structure. Nous observons uniquement une surface homogène, riche en fluor et pas de traces de la structure imagée avec la microsonde ionique une surface bombardée par des atomes d'argon accélérés (9 kV) ne montre pas non plus de structure dans l'image S.I.M.S T.O.F.. Néanmoins, nous avons voulu vérifier que la technique S.I.M.S.-T.O.F pouvait mettre en évidence une morphologie, lorsque celle-ci est visible par une autre technique, par exemple par T.E.M. Sur des échantillons de polystéarylméthacrylate incorporé dans une matrice de PVC, R. Vankan (68) a observé par microscopie optique des phases de l'ordre du µm, dont le coeur est constitué de polystéarylméthacrylate.

Nous avons tenté par S.I.M.S.-T.O.F. d'imager cette surface, aussi bien sur base des ions Cl^- que des ions moléculaires caractéristiques du méthacrylate. Nous n'avons pas obtenu d'image caractéristique d'une morphologie. Dans tous les cas, la surface était uniforme. Ce nouvel échec repose la question de savoir si, dans les polymères, une morphologie de surface peut être mise en évidence par S.I.M.S. à haute résolution spatiale.

V-3-1 Echantillons préparés par "malaxage-pressage"

Examinons à présent le comportement de plaques préparées par malaxage et pressage à l'état fondu. Lors du pressage d'un mélange de copolymère et de PMMA entre deux feuilles d'Al dégraissées, le taux de fluor aux interfaces, déterminé par E.S.C.A. est faible (graphique 53). Nous avons vérifié par microtomie couplée à des mesures E.S.C.A., l'accumulation du copolymère au centre de la plaque (graphique 54). L'effet répulsif de l'aluminium nettoyé uniquement par dégraissage se confirme.

Une plaque contenant 10 % en poids de MF111 incorporé dans une matrice de PMMA, mise en forme par pressage entre deux feuilles d'Al, a été déposé sur un support en verre de manière à subir un traitement thermique à 200°C, dans une étuve à circulation d'air.
Le profil de concentration de cet échantillon après traitement thermique a été réalisé par line scan - E.S.C.A.

Sur le graphique 55, nous observons très nettement la ségrégation du copolymère à l'interface polaire confirmant ainsi l'effet attracteur du support polaire (verre). Nous trouvons ici une confirmation du mouvement moléculaire que nous avions observé lors de l'étude des copolymères P(MMA-b-MATRIFE).

Dans le cas du line scan, les profils obtenus ne peuvent en aucun cas être attribués à des interactions entre le faisceau et le copolymère car cette technique est très peu destructive. Sur les mêmes échantillons, nous avons tenté de réaliser un profil par line scan, mais à l'aide d'un spectromètre S.I.M.S.-T.O.F. Les résultats obtenus ne sont pas très convaincants (graphique 56). L'échantillon analysé se présente sous forme d'une tranche d'un millimètre de large sur dix millimètres de longueur. Nous ne sommes pas parvenus à neutraliser parfaitement la charge électrique de surface et la mesure des ions secondaires est dès lors non fiable. Le signal enregistré ne correspond plus à une position mécanique connue et dès lors rend aléatoire tout profil. Au vu des résultats E.S.C.A., on peut néanmoins affirme qu'il y a ségrégation, même si le line scan n'est pas probant.

Une preuve supplémentaire de l'influence de la polarité du support s'obtient par l'examen du graphique 57.

Celui-ci représente les résultats d'un profil de concentration réalisé par analyse E.S.C.A. de coupes obtenues par microtomie dans un échantillon contenant 10 % en poids de MF111, préparé par malaxage dans les conditions habituelles, et mis en forme à chaud par pressage entre une feuille d'Al dégraissée et une plaque en verre. On observe nettement la ségrégation du copolymère vers l'interface "polymère-verre".

Le comportement de cette famille de copolymères fluorés, dans une matrice de PS est-il comparable à celui des copolymères P(MMA-b-PMATRIFE) ? C'est à dire présentent-ils une non miscibilité aussi bien au-dessus qu'en dessous de la Tg ?

L'examen des films E.L. confirme la non miscibilité des copolymères dans la matrice de PS. La surface de ces films se modifie très peu lors d'un traitement thermique (200°C, à l'air), du moins pendant une durée de 8h. La majorité du copolymère se trouvant déjà en surface, le rapport F/C varie très peu lors du traitement.

Par contre, la composition de la surface des films S.C. évolue au cours du traitement thermique. Le rapport F/C se rapproche de la valeur observée pour les films E.L., valeur proche de celle obtenue pour le copolymère pur.

Ces observations s'expliquent par la ségrégation du copolymère à la surface de la matrice. La force motrice de cette ségrégation reflète la non miscibilité du copolymère dans la matrice.

La spectrométrie E.S.C.A.-angulaire, a confirmé la ségrégation du copolymère lors du traitement thermique, soit vers la surface lorsque la matrice est formée de PS (graphique 58), vers le volume dans le cas d'une matrice de PMMA (graphique 59). Des valeurs angulaires faibles correspondent à des épaisseurs analysées proches de la surface.

V-3-2 Profils de concentration par spectrométrie F.T.-I.R.

Nous avons tenté de mettre en évidence par spectrométrie F.T.I.R. un gradient de concentration en copolymère dans les films, préalablement examinés par d'autres techniques (X.P.S., S.I.M.S.), et pour lesquels nous sommes certains de l'existence d'un tel gradient. Si une distribution de concentration pouvait être détectée et quantifiée par F.T.I.R., nous disposerions d'une technique simple, rapide, non destructive et ne requérant pas d'installation complexe sous U.H.V.

Les spectres de la matrice et du copolymère différent peu. Néanmoins, il existe une bande vers 1280 cm^{-1} due à l'absorption de la liaison C-F. En déterminant la variation du rapport de l'aire du pic C-F sur l'aire du pic C=O, nous pourrions mettre en évidence une éventuelle ségrégation.

Par E.S.C.A. angulaire nous examinons une épaisseur de 10 nm, par FTIR l'épaisseur examinée est estimée à .1 µm.

Au laboratoire, nous disposons d'un dispositif constitué d'un cristal de (Zn-Se) permettant la prise de spectres I.R. par A.T.R. (69). Des films E.L. de quelques dixièmes de mm d'épaisseur contenant 10 % de MF111 peuvent être facilement détachés de leur support. De manière à recouvrir le plus largement possible le cristal, la technique A.T.R. nécessite l'usage de films relativement longs (5 cm). Les films sont déposés sur le cristal. Expérimentalement, il faut les fixer de manière à obtenir un contact parfait entre la surface et le cristal. Pour obtenir ce type de contact, nous devons presser les films contre le cristal à l'aide d'un support en caoutchouc, le serrage étant assuré par l'intermédiaire de 4 vis. Aucun résultat reproductible n'a pu être obtenu par cette technique. Les résultats dépendaient fortement de la pression de serrage.

V-3-3 Tensiométrie en solution

La gamme de solvants pouvant servir aux mesures est relativement étroite. Nous avons choisi d'utiliser des solvants volatils tels que le chloroforme ou le tétrahydrofuranne plutôt que le toluène. Le but du travail étant l'étude de l'état solide, l'examen sommaire du comportement des copolymères en solution nous permet de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de la formation des films à l'état solide. L'utilisation de solvants peu volatils ne peut que compliquer leur élimination hors du film solide. La présence de solvant résiduel entraîne des complications (bulles) lors du traitement thermique.

En solution le comportement de ces copolymères se révèle être en accord avec les propriétés générales des copolymères séquencés utilisés comme tensioactifs en solution. Lors de la mesure de la tension superficielle du liquide en fonction de la concentration en copolymère dans la solution, nous observons (graphique 60) une C.M.C. traduisant la saturation de la surface du liquide avec formation de micelles dans le volume, micelles que nous observons par T.E.M. à l'état solide.

Une l'étude systématique de l'influence de la masse moléculaire et du taux de fluor, sur les propriétés interfaciales n'a pas été entreprise.

Néanmoins, pour des masses moléculaires totales proches (MF102, MF111), on peut observer une diminution de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la longueur de la séquence fluorée.

	M_n Séq.PMMA	M_n Séq.Fluorée	M_n Totale
MF 102	17.000	38.000	55.000
MF111	55.000	25.000	80.000

Ces observations confirment nos modèles théoriques. Pour les films E.L., au-delà de la C.M.C., la surface des solutions est saturée en copolymère et des micelles se forment dans le volume. Lors de l'évaporation lente du solvant le système étant constamment dans un état proche de l'équilibre thermodynamique, la situation morphologique existant à l'état liquide se retrouve à l'état solide.

Par contre, pour les films formés par S.C., l'évaporation rapide du solvant fige une situation intermédiaire entre l'état d'équilibre existant dans la goutte de solution et la forme thermodynamiquement stable à l'état solide, c'est-à-dire les films préparés par E.L.

V-3-4 Tensiométrie à l'état fondu

Toujours dans le souci de comprendre la situation existant à l'état solide (plaque), nous avons procédé à quelques mesures de tensiométrie à l'état fondu. Moyennant les mêmes remarques qu'auparavant concernant la masse moléculaire de la matrice, la détermination de la tension superficielle en fonction de la concentration en copolymère dans la matrice d'homoPMMA, permet d'observer (graphique 61) une concentration critique (C.C.) à l'état fondu. Cette concentration correspond à la saturation de la surface de la goutte par le copolymère. La valeur de la tension superficielle d'équilibre, pour des mélanges contenant 10 % en poids de copolymères, est identique à celle de copolymère pur correspondant. Peut-on parler de C.M.C , c'est-à-dire une concentration au-delà de laquelle il y a formation de micelles dans le volume? Toutes les gouttes observées sont opaques y compris avant la C.C. De plus, le critère d'opacité à l'état fondu n'est pas suffisant pour accréditer la présence de micelles. Le copolymère présent dans le volume peut soit se trouver sous forme de micelles soit sous forme dissoute. Cette dernière possibilité n'est possible que si le système présente une U.C.S.T. A température ambiante, nous avons une structure micellaire. Les différents phénomènes de diffusion à l'état solide discutés auparavant suggèrent l'existence de cette U.C.S.T.

V-4 Etude des polymères fonctionnalisés en bout de chaîne

Après avoir examiné le comportement des copolymères séquencés et statistiques fluorés, nous allons aborder l'étude des polymères fonctionnalisés, en bout de chaîne, par un seul groupement perfluoré en C_6. Nous traiterons premièrement les télomères du polyméthylmétacrylate avec le tétrahydro-1,1,2,2-perfluorooctanethiol (PMMA-S-Rf).

Les polystyrène terminés par un groupement "ester fluoré" (PS-COO-Rf) seront examinés dans un second volet.

V-4-1 Etude des PMMA-S-Rf

Abordons en premier lieu l'examen des propriétés en solution. Nous avons déterminé, par la méthode de la plaque de Wilhelmy, la tension superficielle de diverses solutions organiques contenant des pourcentages croissants en polymère fluoré (PMMA-S-Rf). Les solutions de plus faible tension superficielle sont obtenues dans l'acétone. Cependant il ne faut pas perdre de vue que parmi les solvants envisagés, l'acétone possède la tension superficielle la plus basse. En outre, si une C.M.C. est observée dans différents types de solvants (THF, chloroforme), dans les autres types de solvants utilisés, nous observons une diminution continue de la tension superficielle en fonction de l'augmentation du pourcentage en poids de polymère (graphique 62).

Une autre manière d'exprimer ces résultats serait de calculer l'abaissement de la tension superficielle des solutions par rapport à la tension superficielle du solvant. Pour une concentration en polymère fluoré de 10 % en poids, nous calculons :

	Acétone	THF	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	Toluène	CH_3CN
γ solution	22,4	23,8	23,9	24,5	26,4	27,1
γ solvant	23,7	27,4	27,1	26,5	28,5	29,5
$\Delta\gamma$ = (γ sol - γ solv.)	1,3	3,6	3,2	2	2,1	2,2
$\Delta\gamma$ / γ solv (%)	5,5	13,1	11,8	7,5	7,4	7,5
Moment dipolaire (D)	2,7	1,63	1,01	1,6	0,36	3,44
Constant diélectrique	20,7	7,4	4,8	9,1	2,4	37,5

Nous ne sommes pas parvenu à corréler l'évolution de la tension superficielle des solutions à la variation d'un paramètre moléculaire des solvants.

Le graphique 63 illustre l'influence de la masse moléculaire de la chaîne polymère sur la tension superficielle de solutions formées dans le tétrahydrofuranne. Seul le MF73, possédant une masse moléculaire élevée, induit une diminution importante de γ.

Dans l'acétone (graphique 64) et dans le chloroforme (graphique 65), nous n'observons pas de modification significative de la tension superficielle, quelle que soit la masse moléculaire. Nous n'avons par poursuivi l'étude en solution de ces polymères fluorés. Aucun intérêt pratique ne nous est apparu et nous avons préféré synthétiser des copolymères discutés dans les chapitres précédents.

Cependant, le comportement à l'état solide a été étudié plus en détails. Nous avons étudié par E.S.C.A. la surface de films préparés par évaporation lente de solvant. Les films sont formés sur une plaque de verre.

Le graphique 66 illustre l'évolution du rapport F/C en fonction de deux paramètres, le pourcentage en poids de polymère fluoré (PMMA-S-Rf) et la nature du solvant utilisé. Pour des films contenant 10 % en poids de MF73 incorporé par E.L. dans une matrice de PMMA (60.000 uma), on peut classer le taux de fluor détecté superficiel en fonction de la nature du solvant utilisé. Nous obtenons le classement suivant :

Solvant	Acétone	THF	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	Toluène	CH_3CN
F/C	0,5	0,46	0,15	0,15	0,1	0,04

Tous les films obtenus sont opaques.

Un classement similaire opéré sur les solutions contenant 10 % en poids du même polymère fluoré donne:

Solvant	Acétone	THF	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	Toluène	CH_3CN
γ (mN/m)	22,4	23,8	23,9	24,5	26,4	27,1

Plus la tension superficielle en solution est faible, plus le rapport F/C à la surface des films solides est élevé. La situation existant en solution se retrouve donc à l'état solide. Les interactions "solvant-polymère" fixent la composition à la surface du film liquide. Le système se trouve en permanence dans un état proche de l'équilibre thermodynamique. Lorsque la viscosité du milieu devient trop élevée, suite au départ du solvant, le polymère fluoré ne peut plus quitter la surface.

Dans le cadre du mémoire de licence de E. MARTINS (70), l'étude des plaques, préparées par "malaxage-pressage", contenant des polymères fluorés du type PMMA-S-Rf a été abordée. Deux techniques d'analyse de surface ont été utilisées, la méthode des angles de contact et l'E.S.C.A.

Un des objectifs de l'époque était de montrer la similitude des informations fournies par les deux techniques d'analyse. Cet objectif a été réalisé positivement. Sur les graphiques 67 et 68, nous remarquons que l'information fournie par l'E.S.C.A. se trouve confirmée par la méthode des angles de contact. Lorsque le rapport F/C augmente, la valeur du cosinus Θ diminue. Dans les deux cas, l'information fournie traduit une augmentation du taux de fluor en surface de ces échantillons.

L'examen de l'évolution de la composition en surface, de plaques préparées par malaxage et pressage à chaud (épaisseur 1mm, support Al), contenant des pourcentages variables de polymères fluorés incorporés dans une matrice de PMMA montre les résultats suivants.

On remarque (graphiques 67et 68), pour un échantillon contenant 0,7 % de polymère fluoré (MF73), une augmentation du fluor à la surface pendant la première heure de traitement thermique (200°C, à l'air). Ensuite le fluor disparaît progressivement. Pour des échantillons contenant 4 et 10 % de MF73, l'évolution de la composition de la surface est faible pendant la période étudiée (12 h). Le taux de fluor en surface, quelle que soit la durée, est très faible comparativement à celui du polymère pur. Le rapport F/C à la surface d'une plaque de polymère fluoré pur augmente régulièrement en fonction de la durée du traitement.

Par thermogravimétrie sur le polymère (MF73), nous avons mesuré une perte de masse de 15 %, en 4 heures de traitement à 200°C, dans une étuve à circulation d'air. Cette mesure met en évidence une dégradation du polymère. Elle permet d'expliquer l'augmentation de la teneur en fluor à la surface de la plaque de polymère. Lorsque le polymère se dégrade, les ruptures doivent plutôt avoir lieu le long de la chaîne de PMMA. Ce type de macromolécule ne contient qu'un segment perfluoré et si la rupture a lieu à ce niveau, le fragment fluoré sera suffisamment volatil pour quitter la surface. Nous observerions, dans ce cas, une diminution du rapport F/C. Par contre, une rupture sur la partie non fluorée, mais proche de la liaison "C-S" conduit à des petites entités fluorées. Celles-ci pourront, de par leur non miscibilité avec la matrice, ségréger à la surface de la plaque. Une fois en surface, la dégradation continuera à réduire la taille de ces molécules fluorées, jusqu'au stade de molécules volatiles. C'est probablement ce que nous observons pour des plaques contenant 0,7 % de polymère fluoré. L'augmentation initiale est due à la demixion des petits fragments fluorés, provenant de la dégradation. Ceux-ci continuent à se dégrader avant de quitter le surface.

La faible teneur initiale en fluor à la surface de nos plaques, ainsi que le faible enrichissement observé lors du traitement thermique, nous ont conduits à la réalisation de nos premiers profils de concentration. Ceux-ci ont été réalisé en combinant la microtomie et l'E.S.C.A.

La variation du taux de fluor en fonction de la profondeur au sein de l'échantillon, bien que faible, est suffisante pour montrer l'accumulation du fluor au centre de la plaque (graphique 69 et 70). Ces profils ne sont pas sans rappeler ceux que nous avons déjà discutés.

Le caractère non polaire de l'aluminium dégraissé, se confirme également pour cette famille de polymères fluorés.

V-4-2 Etude des PS-COO-Rf (71)

Nous avons synthétisé deux polymères fluorés (MF29 et MF30) de masse moléculaire différente. Leurs propriétés en solutions ont été étudiées dans deux solvants, l'un polaire (THF) l'autre non polaire (CCl_4). A l'examen du graphique 71, pour un solvant donné, nous constatons l'absence d'influence de la masse moléculaire du polymère sur l'abaissement de la tension superficielle de la solution. L'utilisation du CCl_4 nous permet d'obtenir des solutions dont leurs tensions superficielles sont inférieures à celles obtenues lors de l'usage de THF comme solvant.

Les homopolystyrènes de masse moléculaire équivalente à celle de polymères fluorés utilisés, sont parfaitement solubles dans les deux solvants précités. Les différences de tensions superficielles observées sont dues, par conséquent, à la séquence perfluorée. Celle-ci possède un moment dipolaire qui induit des interactions thermodynamiquement favorables avec le dipôle du THF (μ = 1.63 D). Par contre, dans le CCl_4 (μ = 0 D) le groupement perfluoré n'a pas ce type d'interaction et ségrége plus facilement en surface de la solution.

Cependant, dans les deux types de solvants, malgré les interactions favorables associées à la miscibilité de la chaîne de PS la formation de solutions homogènes sera contrariée par le groupe perfluoré qui dans le but d'abaisser l'énergie libre du système se concentre dans la couche interfaciale "air-solution". La perte entropique due à la ségrégation du polymère fluoré sera compensée par l'abaissement de l'énergie de surface. Lorsque la surface est saturée, l'excès de polymère fluoré forme des micelles dont le coeur est constitué par le groupement perfluoré. Cette micellisation s'accompagne d'une C.M.C. qui dans le solvant apolaire apparaît pour une teneur de 8 % en poids de polymère fluoré. Cette valeur s'élève à 15 % pour le solvant polaire.

La situation existante en solution se retrouve à la surface des films minces contenant le polymère fluoré incorporé, par E.L, à une matrice d'homoPS. La présence en surface du polymère fluoré est détectée aussi bien par la méthode des "cotons tige" (graphique 72) que par la spectrométrie E.S.C.A. (graphique 73).

Le comportement des plaques préparées par "malaxage-pressage" est conforme à ce que nous avons observé pour les autres familles étudiées précédemment. Lors du traitement (air) à 200°C d'un échantillon contenant 10 % en poids de polymère (MF29), dans une matrice de PS, la teneur en fluor diminue en fonction de la durée du traitement (graphique 74). Ce polymère ne perd que 2 % de sa masse lors de l'étude thermogravimétrique effectuée à 200 °C dans une étude à circulation d'air. Nous pensons que le polymère fluoré devient miscible au PS ce qui lui permet de diffuser dans la matrice.

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude des propriétés interfaciales des systèmes polymères nous a amené à synthétiser des systèmes modèles de polymères et de copolymères fluorés. Il a fallu pour cela recourir à de nombreuses techniques de chimie macromoléculaire. Nous pouvons citer : la polymérisation anionique vivante, la télomérisation, la polymérisation radicalaire ainsi que les techniques de couplage de prépolymères. Une fois ces systèmes réalisés, l'étude proprement dite de leur comportement interfacial a nécessité la mise en oeuvre d'un ensemble de techniques physico-chimiques complémentaires : les spectrométries de photoélectrons (E.S.CA.), les spectrométries de masse d'ions secondaires (S.I.M.S.), la spectrométrie de diffusion d'ions de faible énergie (I.S.S.); la mesure de la tension superficielle aussi bien de solutions, films minces supportés, de plaques malaxées-pressées que de gouttes de polymères fondus.

En pratique 4 familles de macromolécules fluorées ont été synthétisées. Deux familles sont constituées de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne par un groupement perfluoré (C_6F_{13}). Les deux autres familles regroupent des copolymères fluorés séquencés ou statistiques.

L'étude du comportement de solutions organiques de ces macromolécules fluorées a mis en évidence, l'influence de leurs caractéristiques moléculaires (masse moléculaire, composition et structure) sur les propriétés superficielles des solutions et a montré l'analogie existante avec les tensioactifs classiques.

Par ailleurs, nous avons montré que l'incorporation de ces mêmes macromolécules en concentrations variables dans une matrice d'homopolymère modifie les propriétés interfaciales des films minces et des plaques plus épaisses. Cependant la concentration superficielle en fluor de l'échantillon est directement liée au mode de préparation de celui-ci, au type et à la masse moléculaire du copolymère fluoré ainsi que de l'éventuel traitement thermique ultérieur subi par l'échantillon.

De manière à comprendre l'influence de ces différents paramètres sur la distribution du fluor aussi bien aux interfaces (air - polymère et polymère - support) que dans le volume, nous avons développé trois techniques "profilométriques" originales.

La première consiste à raboter successivement des épaisseurs fixes et connues de matériaux et à caractériser séquentiellement les surfaces ainsi découvertes, ceci à l'aide de l'E.S.C.A. Elle ne s'applique qu'aux échantillons suffisamment rigides à la température ambiante et dont l'épaisseur est supérieure à 0,5 mm.

L'acquisition de données fiables nécessite une certaine expérience. Par cette méthode nous parvenons à réaliser des profils de concentration dont nous estimons à 5 µm l'erreur sur la profondeur, l'inconvénient de cette méthode est sa lourdeur expérimentale.

La seconde méthode nettement plus rapide, nommée "line scan-E.S.C.A.", s'applique au même type d'échantillons (>0,5 mm). A l'aide d'un spectromètre E.S.C.A. de haute résolution spatiale, il est possible de réaliser un profil en ligne avec une résolution latérale de 25 µm qui correspond, en fait à la résolution en profondeur du profil.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, non destructive mais sa fiabilité est conditionnée par l'obtention d'une fracture de l'échantillon qui soit représentative de la distribution réelle du fluor au sein de l'échantillon.

Néanmoins, pour les systèmes que nous avons examinés une excellente corrélation a été obtenue dans les profils réalisés par microtomie et line scan.

La troisième technique développée au laboratoire est une méthode originale de décapage semi - dynamique par des atomes rapides, la phase d'érosion de l'échantillon étant découplée de la phase d'analyse par S.I.M.S. statique.

Les avantages de ce procédé par rapport à la technique "S.I.M.S dynamique" classique sont :

- la relative facilité de bombarder des échantillons isolants épais avec des densités de courant équivalentes moyennement forte (~10^{-5} A/cm^2);
- une érosion uniforme du matériau isolant conduisant à des fonds de cratères plats;
- une grande surface décapée; ce qui permet de réaliser la cartographie des échantillons avec une sonde primaire de l'ordre de 0.5 mm;
- la diminution des artefacts liés à des migrations dans un champ électrique induit par une charge superficielle différentielle.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside néanmoins dans la durée élevée nécessaire (>10 heures) pour établir le profil d'un échantillon dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de nm.

La standardisation aussi bien des méthodes de préparation des échantillons que des paramètres de décapage a permis l'obtention de profils de concentration reproductibles et fiables dans ces matériaux polymères.

Ces méthode de profilométries s'étant révélées fiables, on a pu entreprendre l'étude de l'interface polymère - substrat : domaine qui jusque alors avait reçu peu d'attention.

La combinaison des profils de concentration (depth profile) avec les techniques plus conventionnelles de détermination de la tension superficielle a permis de mettre en évidence l'influence, sur les compositions chimiques interfaciales, du caractère polaire des groupements fluorés.

En effet, la diffusion des copolymères fluorés dont la séquence non fluorée est de même nature que l'homopolymère constituant la matrice a été étudiée à une température supérieure à la température de transition vitreuse (Tg) de la matrice. L'interprétation des résultats démontre la diffusion à chaud, des copolymères fluorés de la surface vers le volume, ainsi que la ségrégation à l'interface "polymère-support". Cette ségrégation sera d'autant plus importante que la polarité du substrat augmente. Dans ces systèmes, les macromolécules fluorées peuvent diffuser sous deux formes, soit sous forme de micelles, soit sous forme libre (miscibilité à chaud).

Par contre, si la séquence non fluorée et l'homopolymère sont différents, l'additif fluoré ségrégera à l'interface "air-polymère" indépendamment de la polarité du support. Quel que soit le mode de préparation des échantillons, les résultats s'accordent pour signifier que les forces, consécutives à la non miscibilité de la séquence de PMMA dans une matrice de PS, sont toujours supérieures aux forces provenant des interactions dipolaires entre la séquence fluorée et le support.

L'interprétation des résultats doit cependant tenir compte de l'existence d'une thermodégradation qui réduit la longueur des macromolécules au point d'aboutir in fine à des molécules labiles de petites tailles ne pouvant plus s'ancrer à la matrice. L'étude thermogravimétrique associée à d'autres techniques telles que la spectrométrie I.R., l'extraction par des fluides en phase supercritique et la spectrométrie de masse (GC-MS) confirment ce type de dégradation. Une conclusion majeure de notre travail est la mise en évidence de deux phénomènes compétitifs, la diffusion du copolymère fluoré vers un substrat polaire et la dégradation des chaînes de polymères.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, nous avons tenté également d'imager des structures superficielles du polymère par la S.I.M.S. à haute résolution spatiale. Des structures d'une taille de quelques microns ont été observées. Malheureusement, on a démontré que celles - ci étaient probablement induites par la technique d'imagerie elle - même.

D'autres essais d'imagerie sont restés infructueux. Malgré nos tentatives ainsi que celles de nombreux autres chercheurs aucune morphologie de surface submicronique d'un polymère n'a encore été imagée à ce jour. On peut donc s'interroger sur l'existence même de ces structures ou sur les possibilités du S.I.M.S. pour les caractériser.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) K.R. Shull, E.J. Kramer, G. Hadziioannou, Wing Tang, Macromolecules 1990, 23, 4780-4787

(2) E.J. Grajecr, W. Peterson, Textile Res J., 32 : 320 1962

(3) Y. Gallot. Colloques nationaux du CNRS N° 938 Physicochimie des composés amphiphiles

(4) J. Periard, G. Riess, M.J. Neyer-Gomez, European Polymer Journal, 1973, Vol.9, pp,687-696

(5) H. Lee, R. Pober, P. Calvert, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.110, N°1, March 1986

(6) R. Jérôme, R. Fayt, Ph. Tessiyé, Chilie Nouvelle, vol.8 n°30, 06/90

(7) R.A.L. Jones dans : "Polymer Surfaces and Interfaces II" H.S. Munro, R.W. Richard. Editions - Wiley, 1992 Chap. 4

(8) P.F. Green, B.L. Doyle, dans : "New characterization techniques for thin polymer films" Ho-Ming Tong, L.T.N. Nguyen. Edition S.P.E. Monograph Wiley 1990. Chap.6

(9) G.K. Wolf, dans : "Chemical effects of ion bombardment - Topics in current chemistry", vol. 85, Springer Verlay. 1979

(10) J. Marien, E. Depauw, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1982, 43,233

(11) D. Briggs, M.J. Vacuum, 1986, 36, 1005

(12) C.P. Hunt, C.T.H. Stoddart at M.P. Seah, Surface and interface analysis. Vol. 3. 1991, 157

(13) B. Boutevin, Y. Piétrasanta, Makromol. Chem. 197, 1657-1668 (1986)

(14) B. Boutevin. Cours de chimie à L'Ecole Normale Supérieure de Chimie à Montpellier

(15) J.L. O'Brienn F. Gornick, J. AM. Chem. Soc. 77, 4757 (1955)

(16) F.R. Mayon, J. Am. Chem. Soc. 65, 2324 (1943)

(17) B. Boutevin. Communication personnelle

(18) L. Kai, "Utilisation de divers mercaptans pour la synthèse de télomères du méthacrylate de méthyle et de silanes fluorés". D.E.A Sciences des Matériaux. 1985. Montpellier

(19) S. Petitjean. Rapport I.R.S.I.A. 1987

(20) S. Varshney, R. Jérôme, Ph. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, Ph. Teyssié, Macromolecules, Vol. 25, N°.18,1992, 4457

(21) S. Varshney, C. Jacobs, J-P.Hautekeer, Ph. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, et Ph..Teyssié, Macromolecules, Vol. 24, N°.18,1991, 4997

(22) S. Varshney, Ph. Bayard, C. Jacobs, R. Jérôme ,R. Fayt, Ph. Teyssié, Macromolecules, Vol. 25, N°.21, 1992, 5578

(23) G.J. Moody, J.D.R. Thomas. "Dipole moments in inorganique chemistry" Edward Arnold, 1971

(24) Müller, F.H., Z. Physik, 34, 689, 1933

(25) Young, T. Philos. Trans. R. Soc. London 95 (1805) 65

(26) L. Lavielle Anales de Physique, 14 (1989) 1-48

(27) London, F., Z. Phys. Chem. 11 (1930) 222

(28) Keesom, W. H., Phys. Z. 22 (1921) 129

(29) Debye, P.J.W., Olar Molecules Chimical Catalog (New York) 1929

(30) H. W. Fox, W. A.; Zisman, J. Colloid Sci. 7 (1952) 109

(31) C. Sadron Angew. Chem., 75, 472 (1963)

(32) G. Riess Thèse de doctorat. Université de Haute Alsace. 1980. "Evolution de recherches sur les copolymères séquencés et greffés"

(33) J.F. Padday, "Surface and colloid Science", Vol.1 Edi. Wiley Interscience New York (1969)

(34) RJ Good, RR Stromberg "Surface and Colloid Science, experimental methods". Edi. Plenum press, New York and London. Chap. 4

(35) B. Boutevin, Y. Piétrasanta. "Les acrylates et polyacrylates fluorés, dérivés et applications". Edi. E.R.E.C. Paris (1988)

(36) C.U. Pittman, J. Electrochem. Soc. 1981, 128 (8),1758

(37) L. A. Wall, "Fluoropolymers". Edi. Wiley-Interscience . 1972

(38) K. Kawase, H. Hayakawa, J. Polym. Sci., Polym. Lett., Ed 1976, 14, 609

(39) H. Hayakama, K. Kawase, H. Yamakita, J. of Applied polym. Sci. 1984, 29 4061

(40) A. Benninghven, F.G. Rüdenauer, H. W. Werner. "Secondary Ion Mass Spectrometry". Edi. John Wiley & Sons. vol. 86, 1987

(41) Y. De Puydt. Thèse de doctorat. Université Catholique de Louvain. 1991. "Application des spectrométries de diffusion d'ions lents (ISS) et de masse d'ions secondaires (SIMS) à l'analyse de surface des polymères"

(42) S.T. Beck, A. Appelhans, J. Delmore, D. A. Dahl, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 120 (1992) 129-155

(43) J.M. Walls. "Methods of surface analysis". Edi.Cambridge University Press. 1989. Chap. 5

(44) J. Riga. Communication personnelle.

(45) RJ Good, RR Stromberg "Surface and Colloid Science, experimental methods". Edi. Plenum press, New York and London. Chap. 2

(46) W.J. Moore, "Physical Chemistry". Edi. Longman (1978), chap. 11

(47) D. Piran. Mémoire de Licence. Université de Liège. (1990)

(48) J.Scholtes, H. Oechsner, Fresenius Z Anal Chem (1989) 333 :474-477

(49) D Briggs, M.P. Seah " Pratical surface analysis". Edi. John Wiley & Sons (1983)

(50) D. Aau, E Maes, Surface and Interface Analysis. Vol. 11, 522-528 (1988)

(51) D. Briggs; Surf. Interface. Anal. 15 (1990) 734

(52) J.M. Walls. "Methods of surface analysis". Edi.Cambridge University Press. 1989. Chap. 9

(53) F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello "Polymer Surfaces from physics to technology". Edi.John Wiley & Sons (1994)

(54) M. Mertens. Thèse de doctorat (en cours). Université de Liège.

(55) Poster présenté, en collaboration avec le Dr. Martinot (ULg), "aux journées d'électrochimie" à Grenoble. (7-10 juin 1993)

(56) Y. Yamashita, J. Macromol. Sci. Chem., A13(3),pp401-413 (1979)

(57) H W Fox, WA Zisman, J. Colloid Sci., 5:514 (1950)

(58) G. Coulon, T.P. Russel, VR Deline, Macromolecules, 1989, 22, 2581-2589

(59) C.W. Bunn, E.R. Howells, Nature, 174, 549 (1954)

(60) S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion" Edi. Marcel Dekker, Inc., New York (1982)

(61) S.Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto. Macromolecules, 1990, 23, 2955-2962

(62) A-S Duwez. Mémoire de Licence. F.N.D.P. Namur. (1993).

(63) Poster présenté, en collaboration avec le Dr E. Depauw aux Third International Symposium on Hyphenated Technique in Chromatography. Université d'Anvers. (23-25 février 1994)

(64) Y. Yamashita, Y. Tsukahara. J. Macromol. Sci. Chem, A-21 (8-9), p.997 (1984)

(65) S. Petitjean, G. Ghitti, J. Marien, R. Jérôme, Ph. Teyssié, publication soumise à Macromolecules. (novembre 1993)

(66) Poster présenté à la session "SURFACE SCIENCE" du F.N.R.S. Université de Liège (21 mai 1992)

(67) J. Marien, G. Ghitti, R. Jérôme, PhJ. Marien, G. Ghitti, R. Jérôme, PH. Teyssié. Teyssié. Polymer Bulletin 30, 435-440 (1993)

(68) R. Vankan. Thèse de doctorat (en cours). Université de Liège

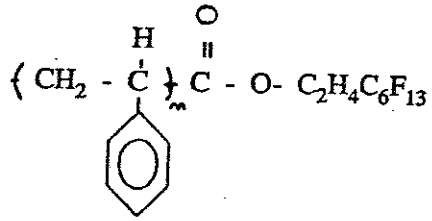
(69) D.Braun, B. Böhringer, N. Eidam. Polymer Bulletin 21, 63-68 (1989)

(70) E. Martins. Mémoire de Licence. F.N.D.P. Namur. (1990)

(71) S Petitjean, G Ghitti, R. Fayt, R. Jérôme, Ph. Teyssié. Bull. Soc. Chim. Belg. Vol 99 /n° 11-12/ 1990

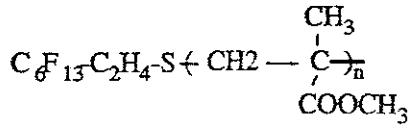
Annexe : polymères et copolymères fluorés

Polystyrène-ester-fluoré (PS-COO-Rf)



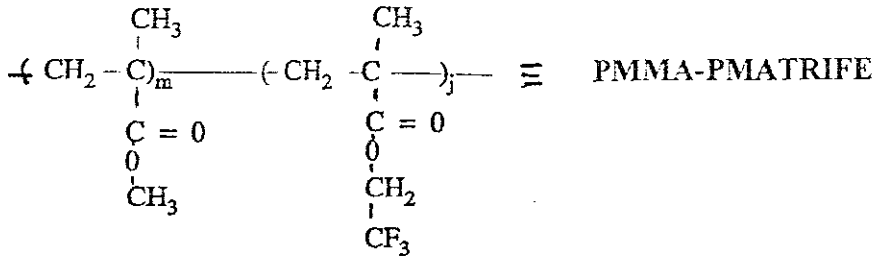
	M_n
MF29	12000
MF30	1500

Télomère du PMMA avec le tetrahydo-1,1,2,2-perfluorooctanethiol (PMMA-S-Rf)



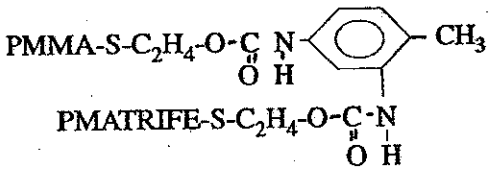
	M_n
MF28	1200
MF73	10000
MF89	1350
MF90	2000

P(méthacrylate de méthyle-b-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle)



	M_n PMMA	M_n PMATRIFE
SP17	18000	13000
SP24	93000	9200
MF121	113000	70000
MF137	19000	41000
MF138	77500	72500

P(méthacrylate de méthyle-b-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle)

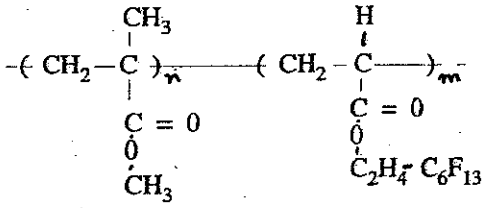


	M_n PMMA	M_n PMATRIFE
MF130	17000	11000

P(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de trifluoro-2,2,2-éthyle)

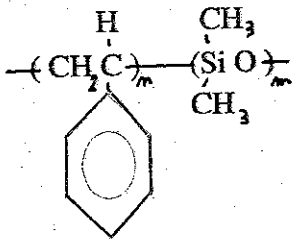
	M_n PMMA	M_n PMATRIFE
MF141	12000	2200
MF156	9000	5000

P(méthacrylate de méthyle-b-perfluorohexyl-2-éthyl-acrylate)



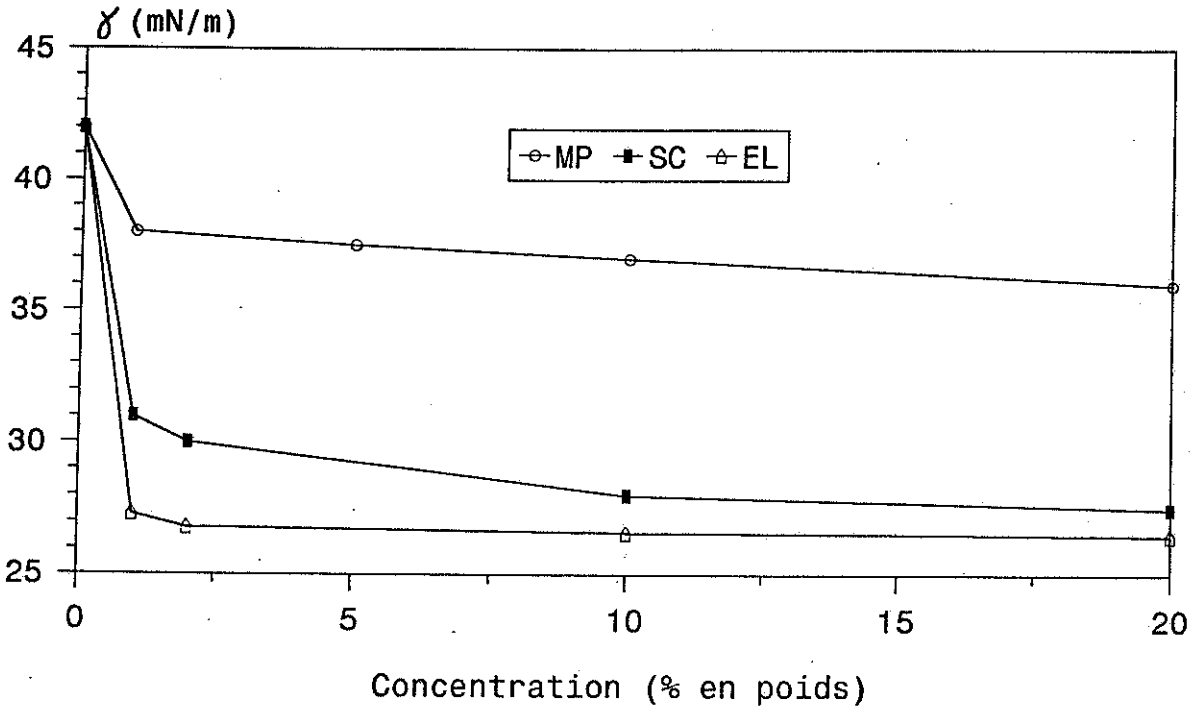
	M_n PMMA	M_n séq. fluorée
MF100	84000	59000
MF102	17000	38000
MF111	55000	25000

P(styrène-b-diméthylsiloxane)

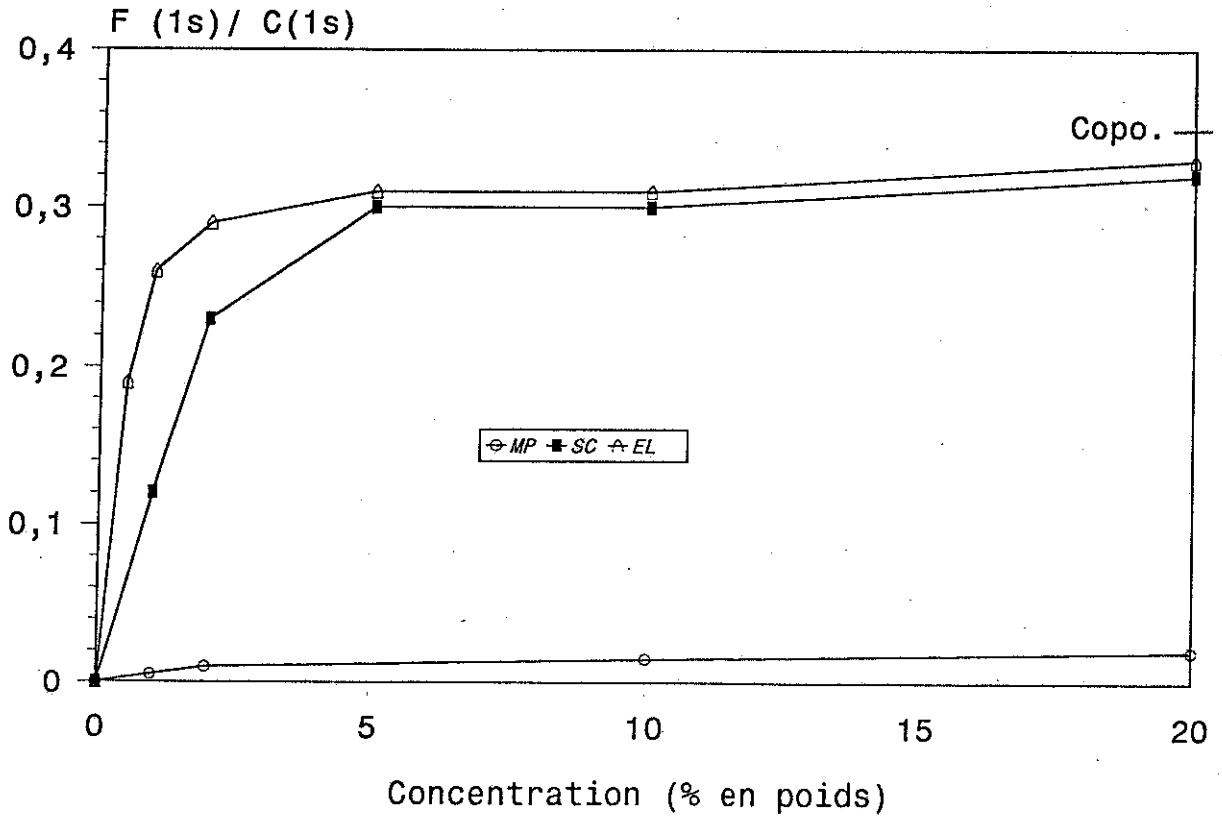


	M_n styréne	M_n DMS
SP67	5800	330

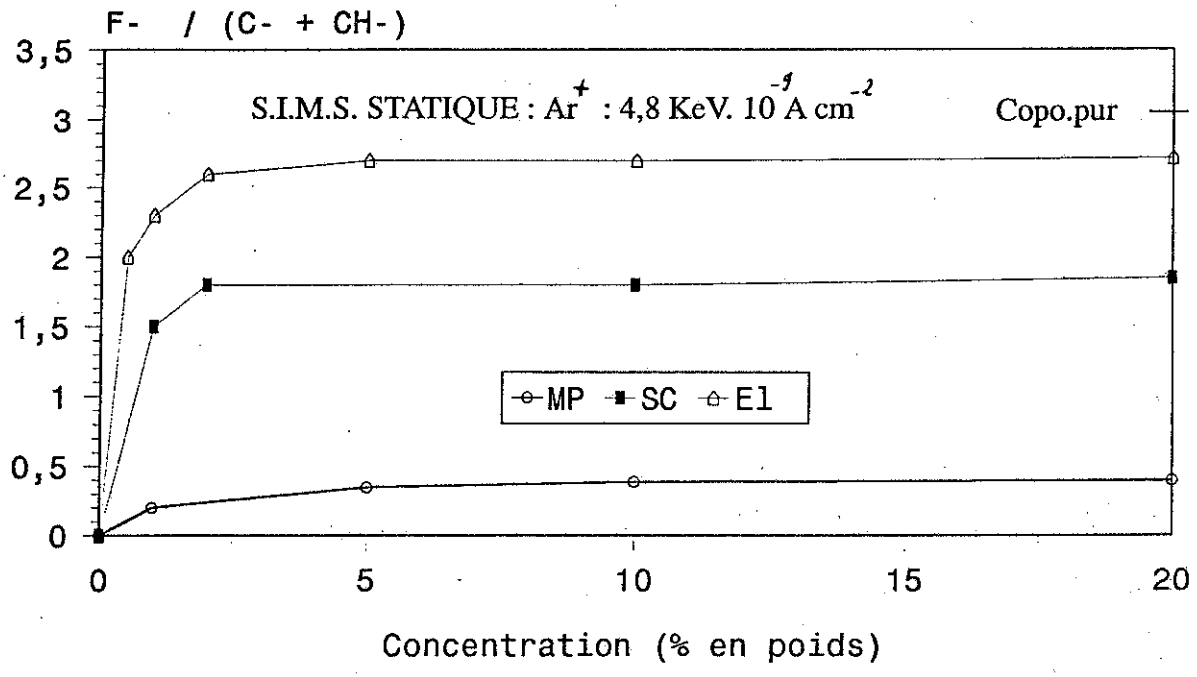
GRAPHIQUES



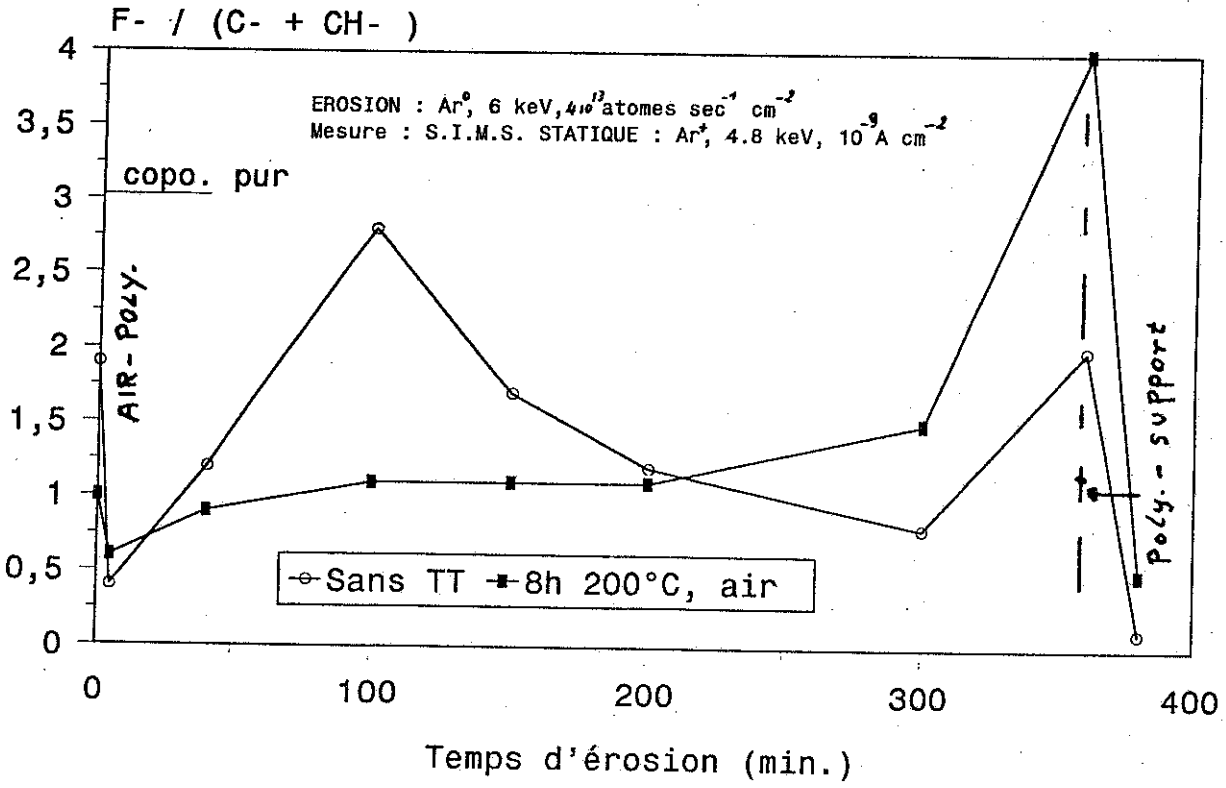
Graphique 1 :Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contact, en fonction de la concentration en MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Support de W.



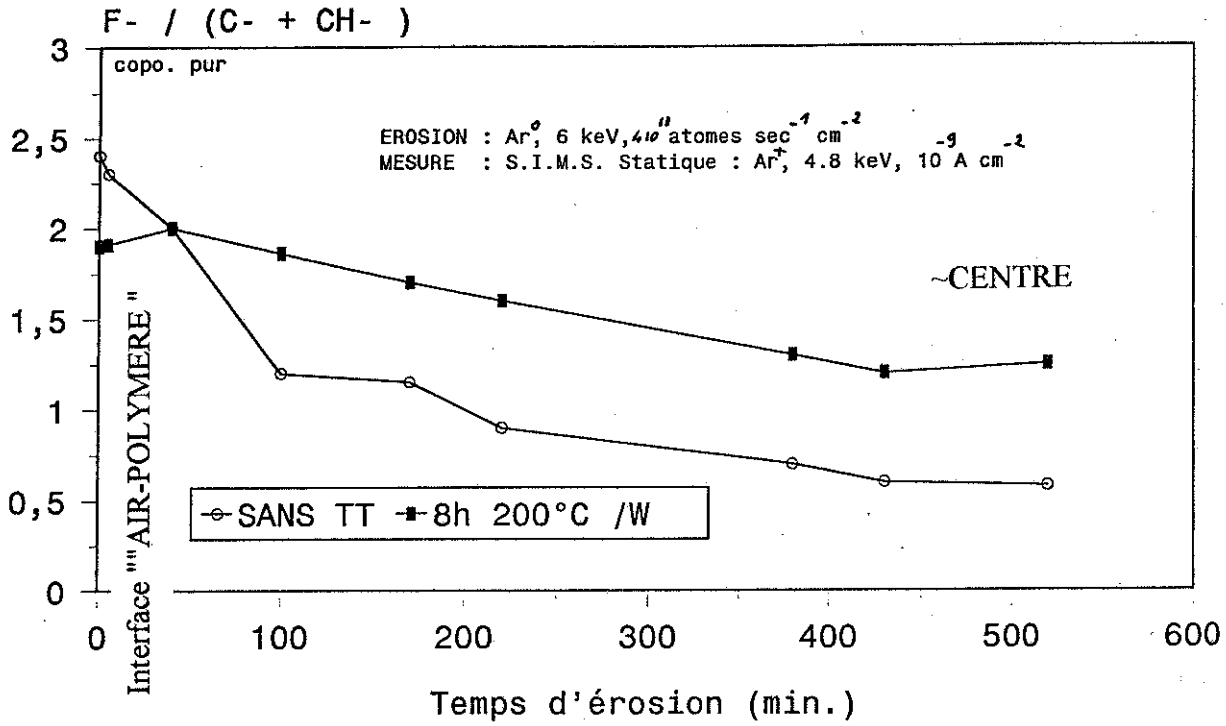
Graphique 2 : Rapport F/C, obtenu par E.S.C.A., en fonction de la concentration en MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Support en W



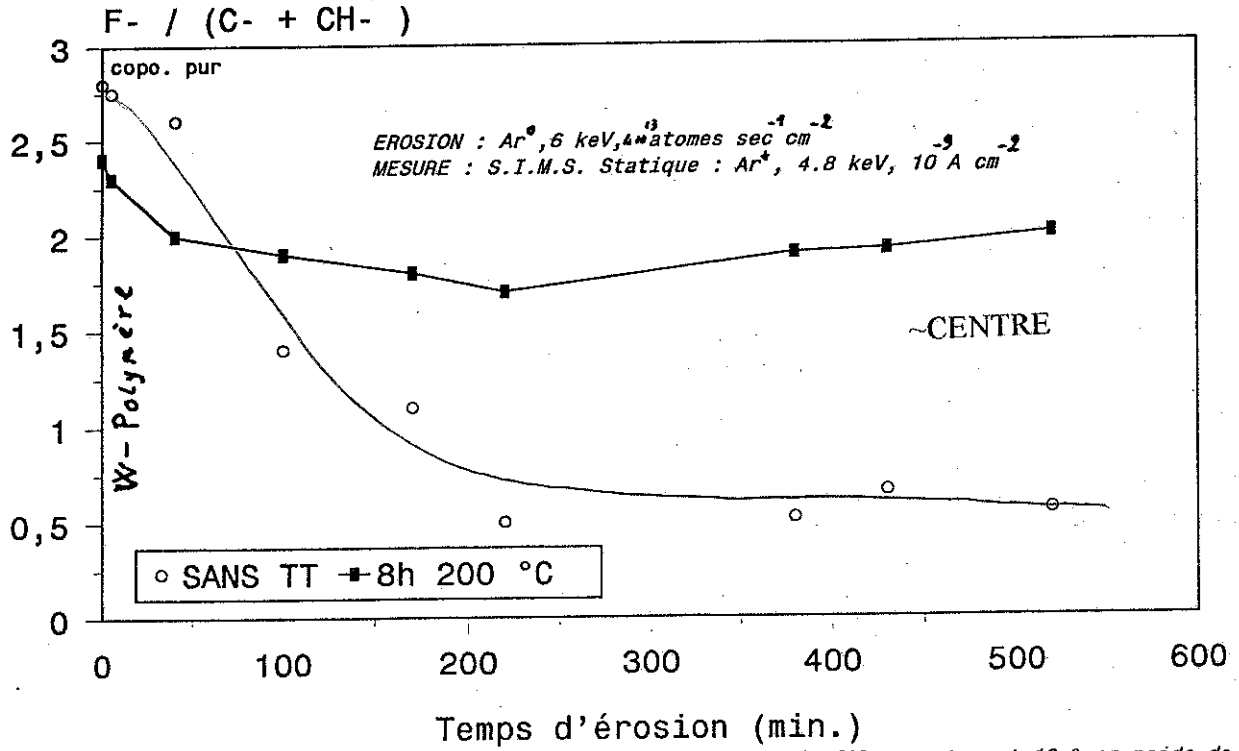
Graphique 3 : Rapport des intensités ioniques secondaires F^-, C^-, CH^- (intensité de F^- normalisée), en fonction de la concentration en MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Support de W.



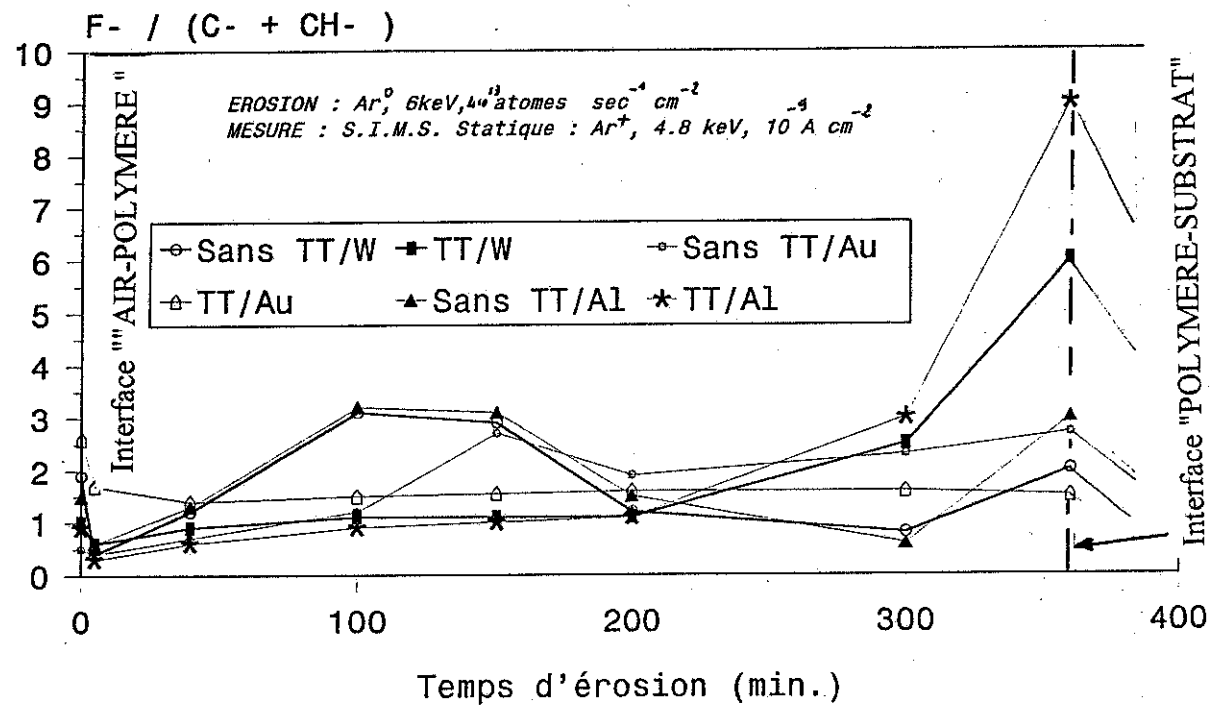
Graphique 4 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Films déposés par S.C. sur un support de W (solvant THF)



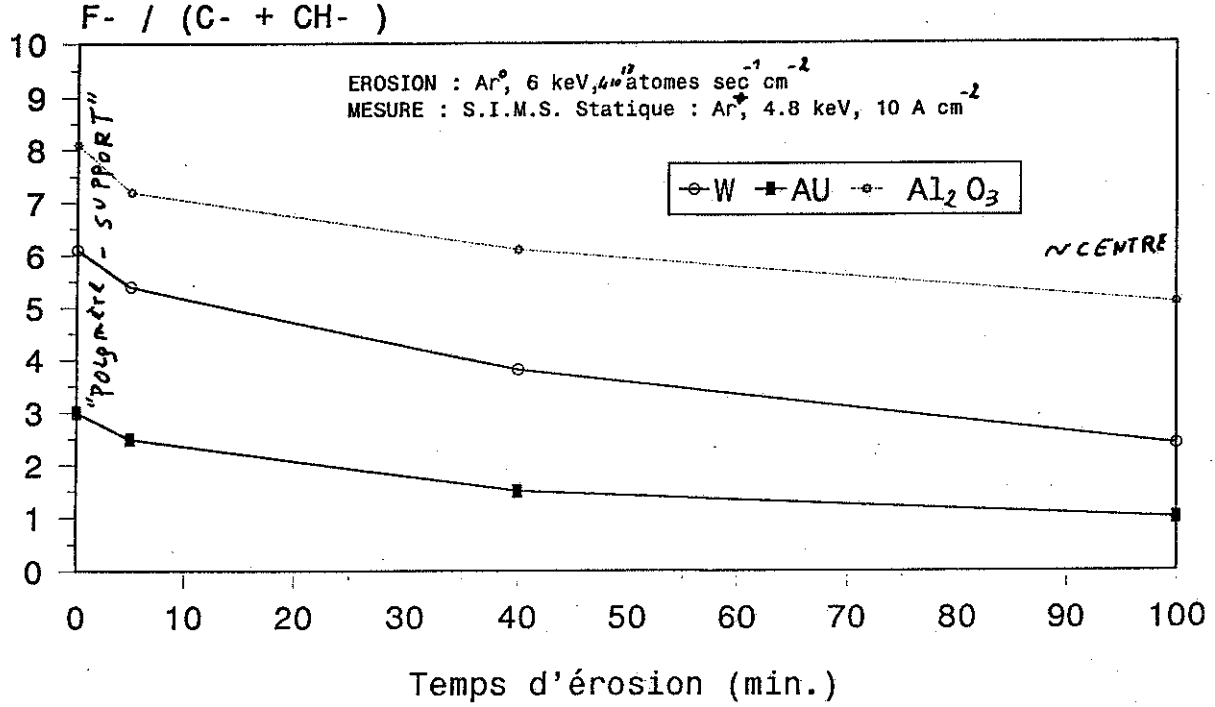
Graphique 5 : Profils de concentration semi-dynamiques de films contenant 10% en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Films déposés par E.L. sur un support de W (solvant : THF)



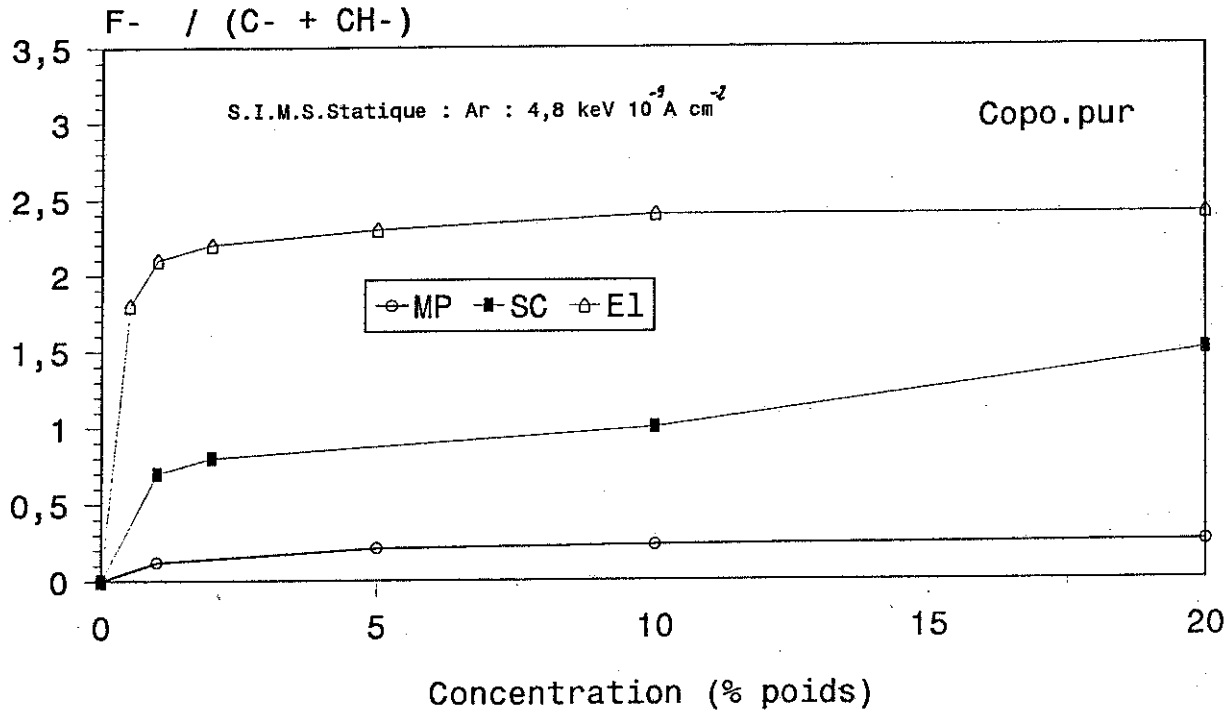
Graphique 6 : Profils de concentration semi-dynamiques de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Films déposés par E.L. sur un support de W (solvant : THF)



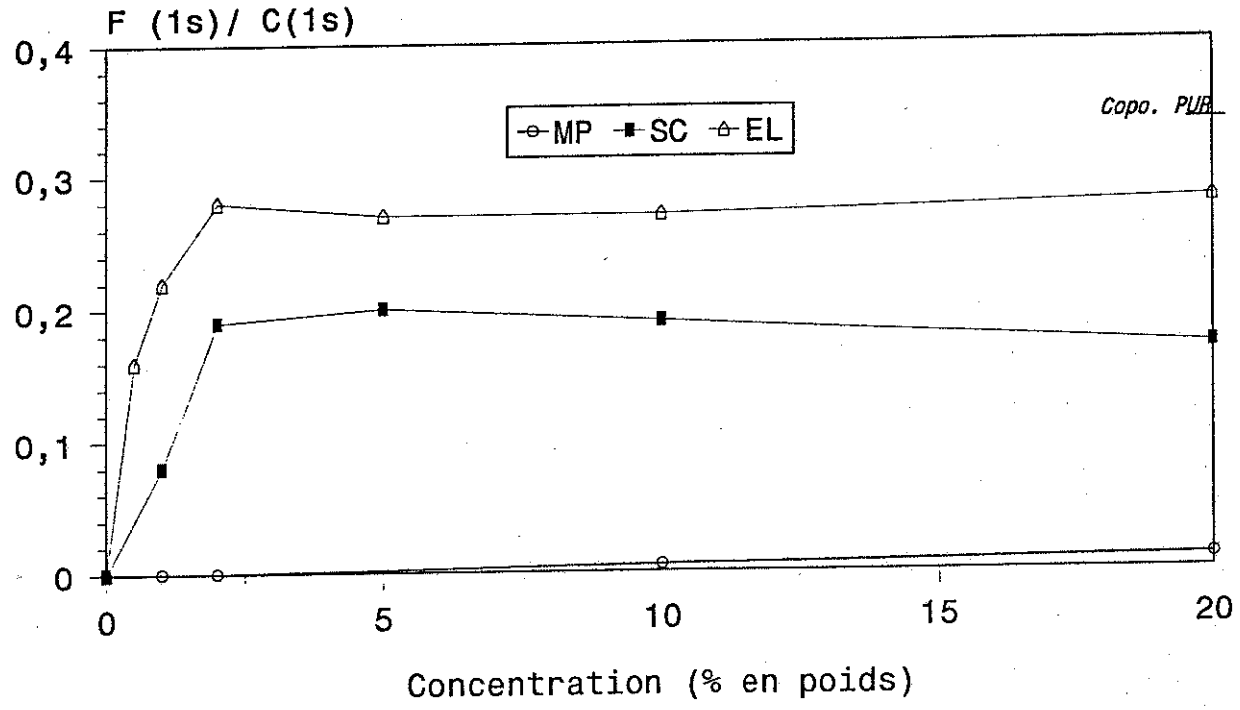
Graphique 7 : Influence de la nature du support et du traitement thermique à 200°C, à l'air pendant 8 heures sur des films S.C. contenant 10 % en poids de MF121 dans du PMMA. Profils de concentration semi-dynamiques.



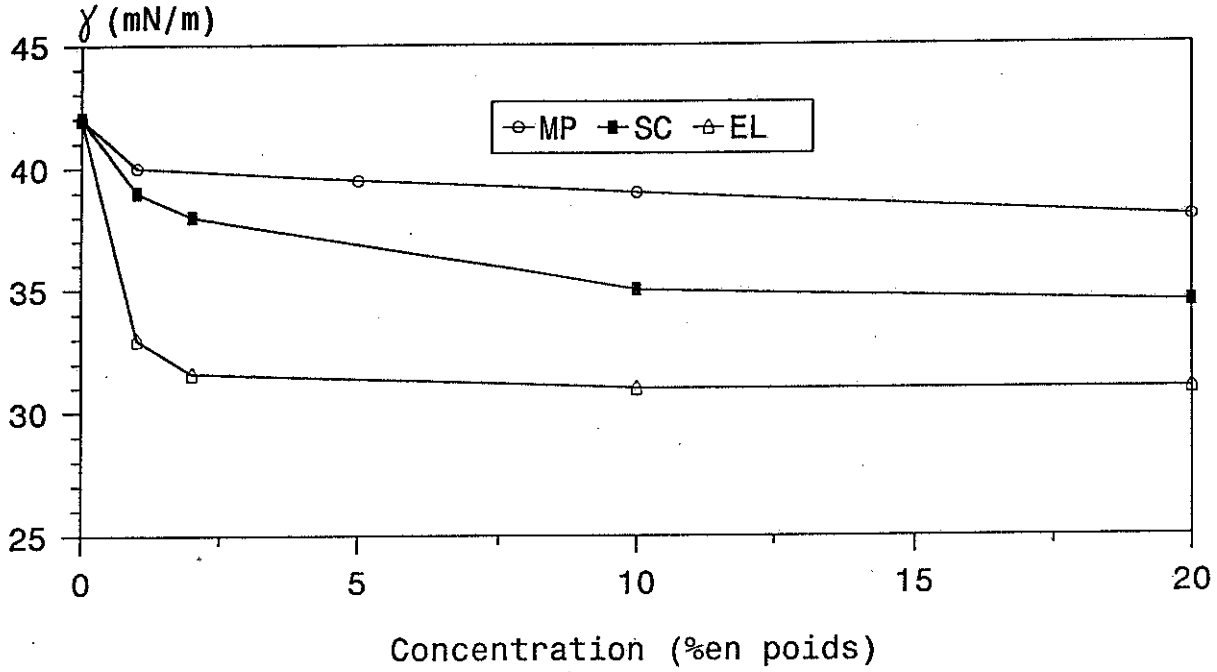
Graphique 8: Profils de concentration semi-dynamiques de films contenant 10 % en poids de MF121 dans une matrice de PMMA. Films déposés par E.L.



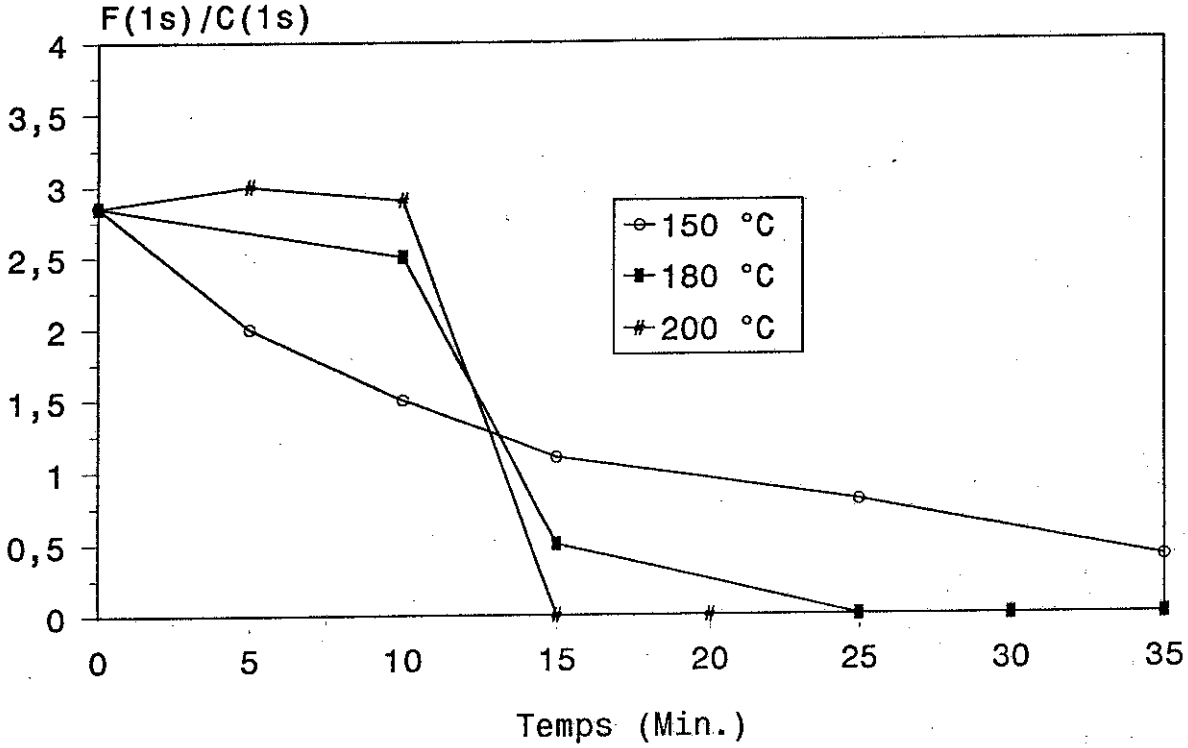
Graphique 9 : Rapport des intensités ioniques secondaires F⁻,C⁻,CH⁻ (intensité de F⁻ normalisée) à l'interface "air-polymère" en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Le film est soumis à un traitement thermique à 200°C pendant 8h dans une étuve à l'air.



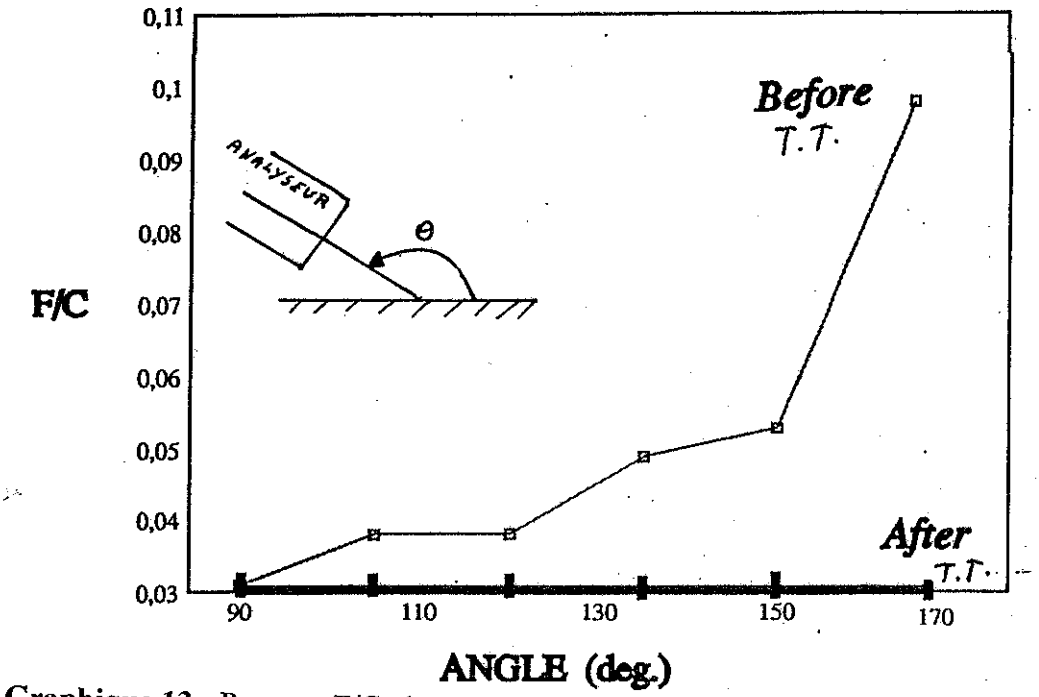
Graphique 10 : Rapport F/C mesuré à l'interface "air polymère", obtenu par E.S.C.A. en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA et d'un traitement thermique à 200°C pendant 8h dans une étuve à l'air.



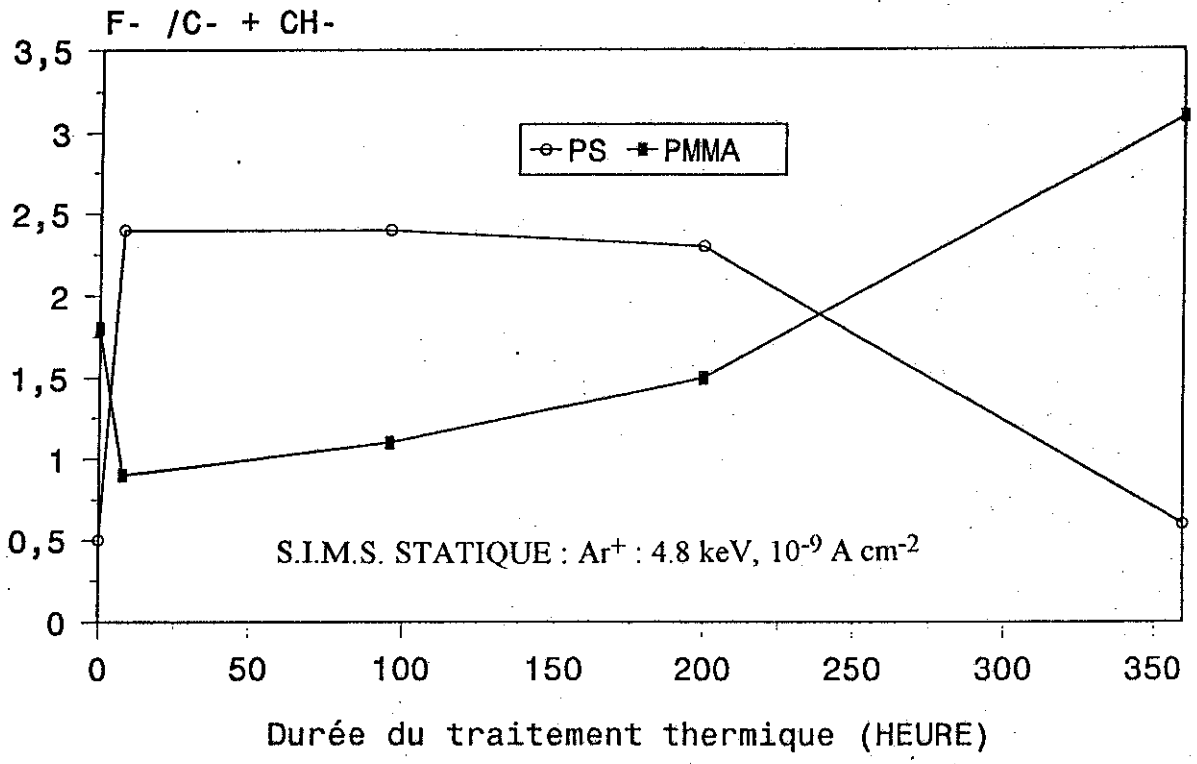
Graphique 11 : Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contact, en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Les échantillons sont soumis à un traitement thermique à 200°C pendant 8h. dans une étuve à air.



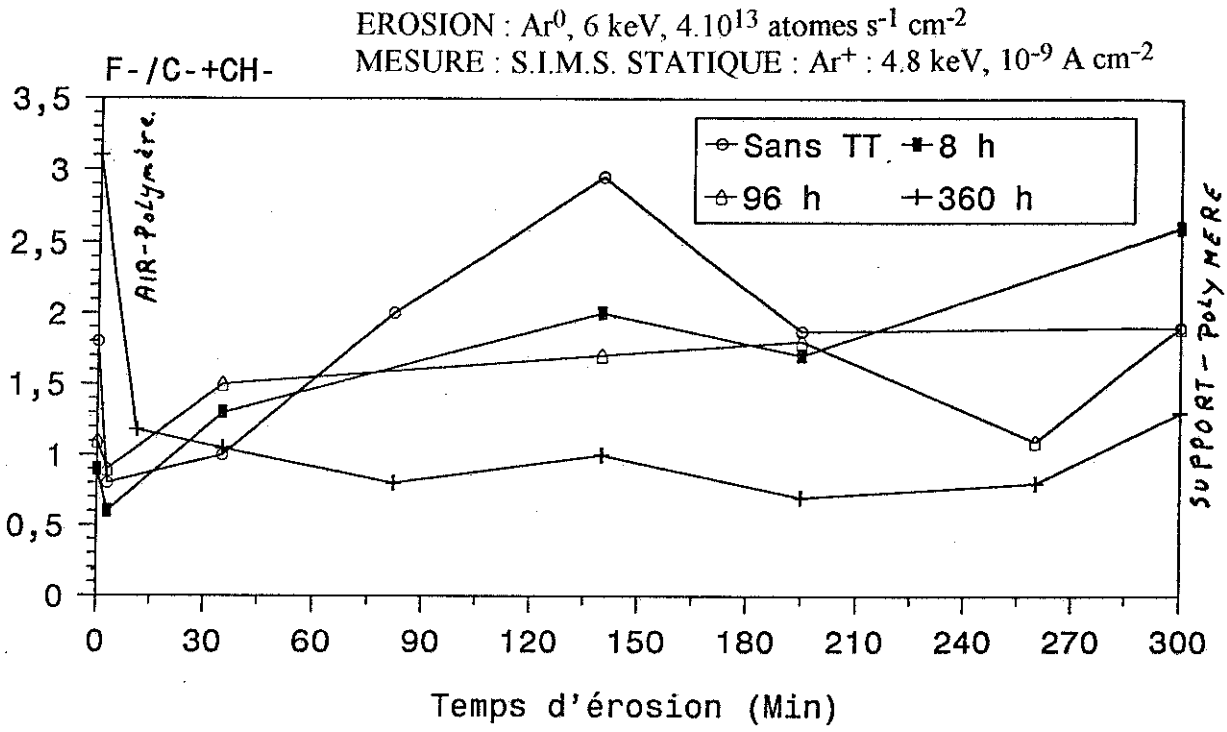
Graphique 12: Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. en fonction de la durée et de la température du traitement thermique, sur des films contenant 10 % en poids de MF121 dans une matrice de PMMA. Films déposés par S.C. sur un support de W



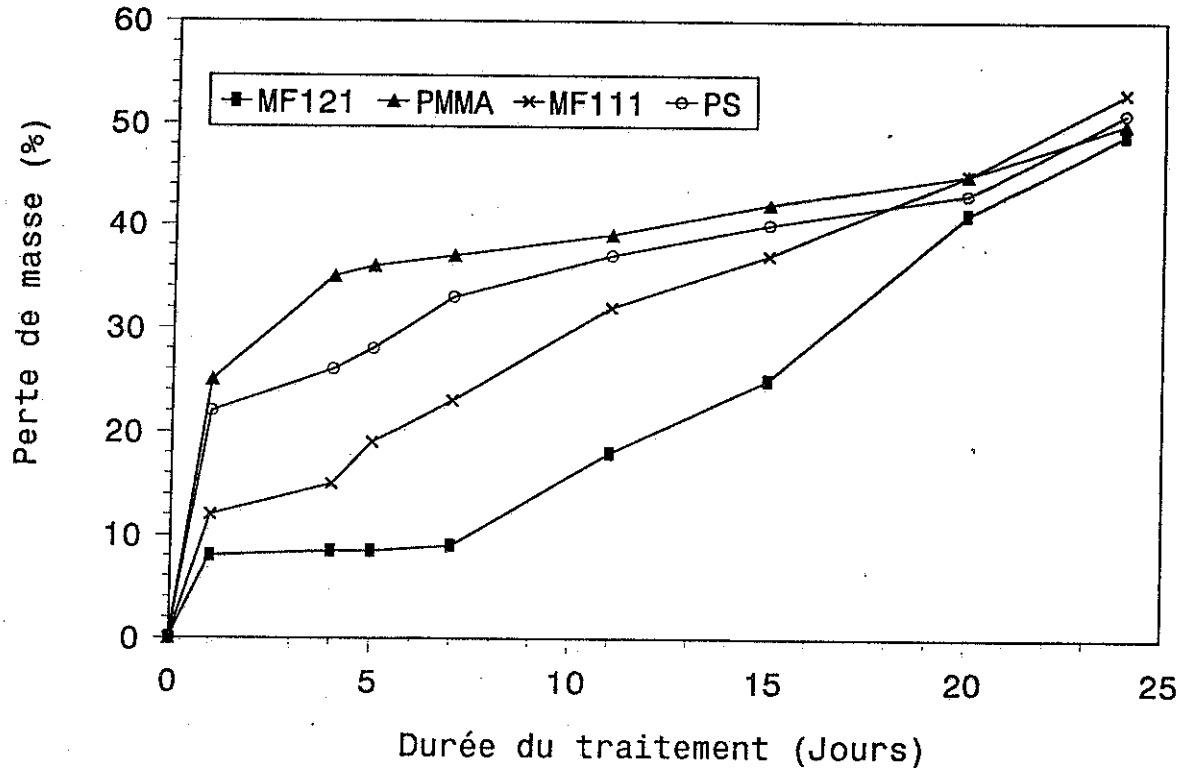
Graphique 13 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. en fonction de l'angle de mesure . Film formé par S.C. contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA et déposé sur un support de W.



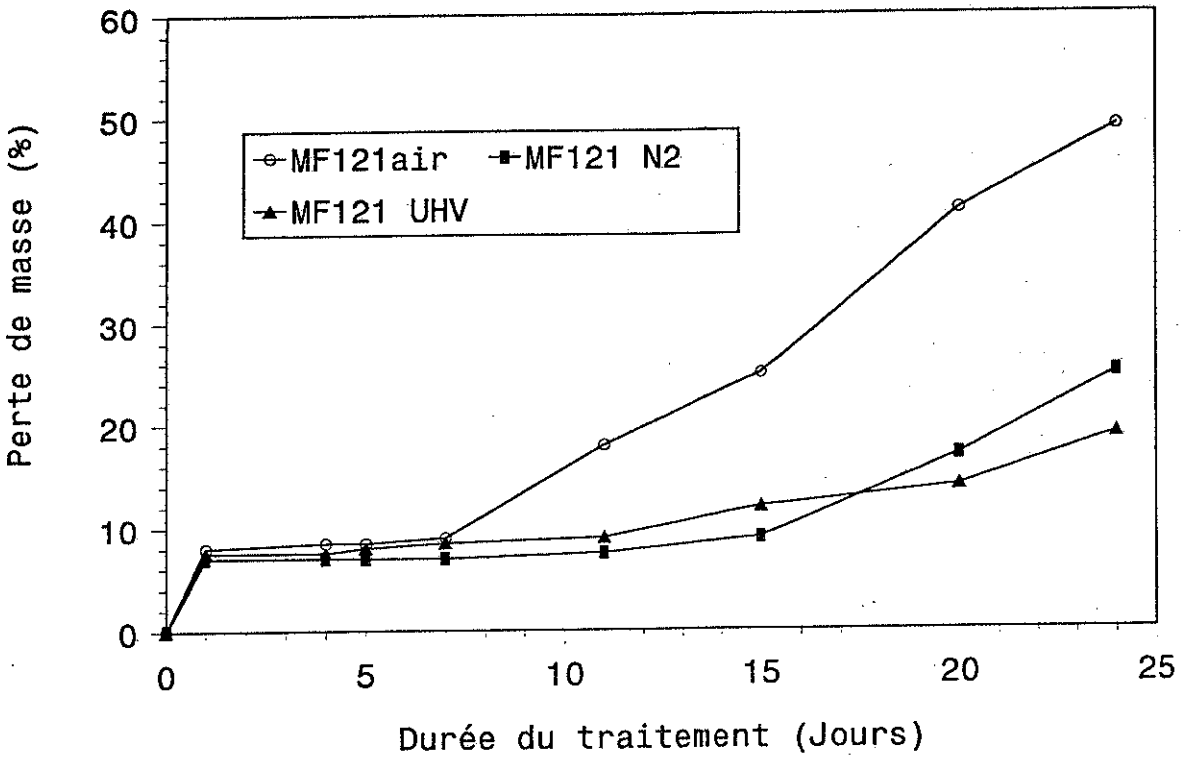
Graphique 14 : Rapport des intensités ioniques secondaires F^-, C^-, CH^- (intensité de F^- normalisée) en fonction de la durée du traitement thermique (200°C, air). Films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA ou de PS. Films déposés par S.C. Support W.



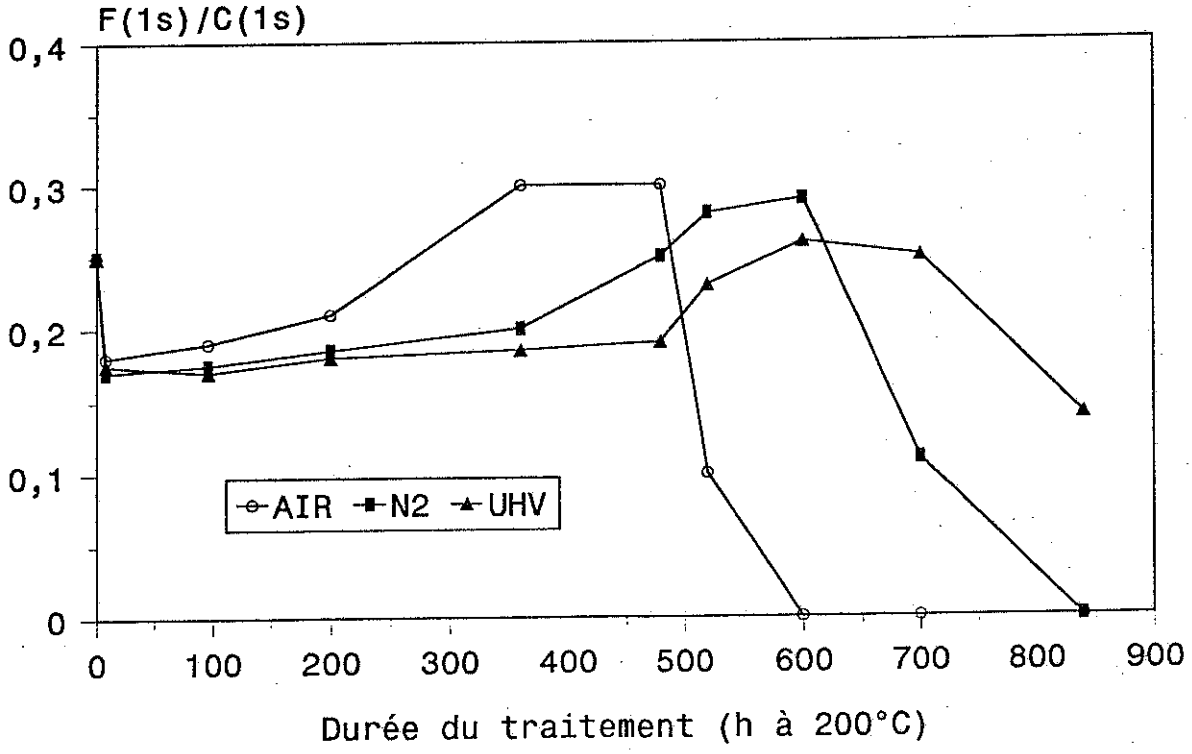
Graphique 15 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA . Films déposés par S.C sur un support de W. Influence de la durée du traitement thermique (200°C, air).



Graphique 16 : Thermogravimétrie à 200 °C en présence d'air

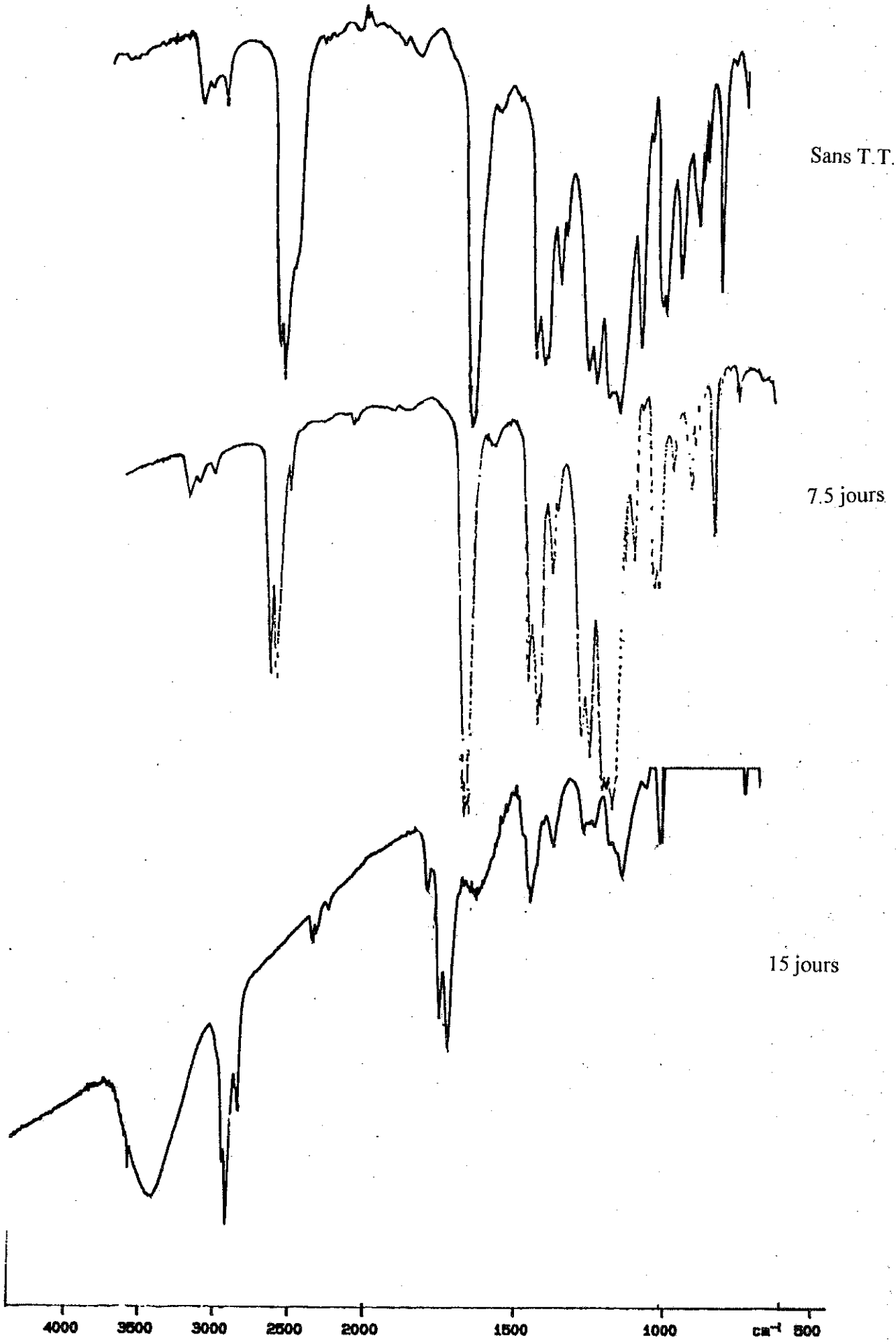


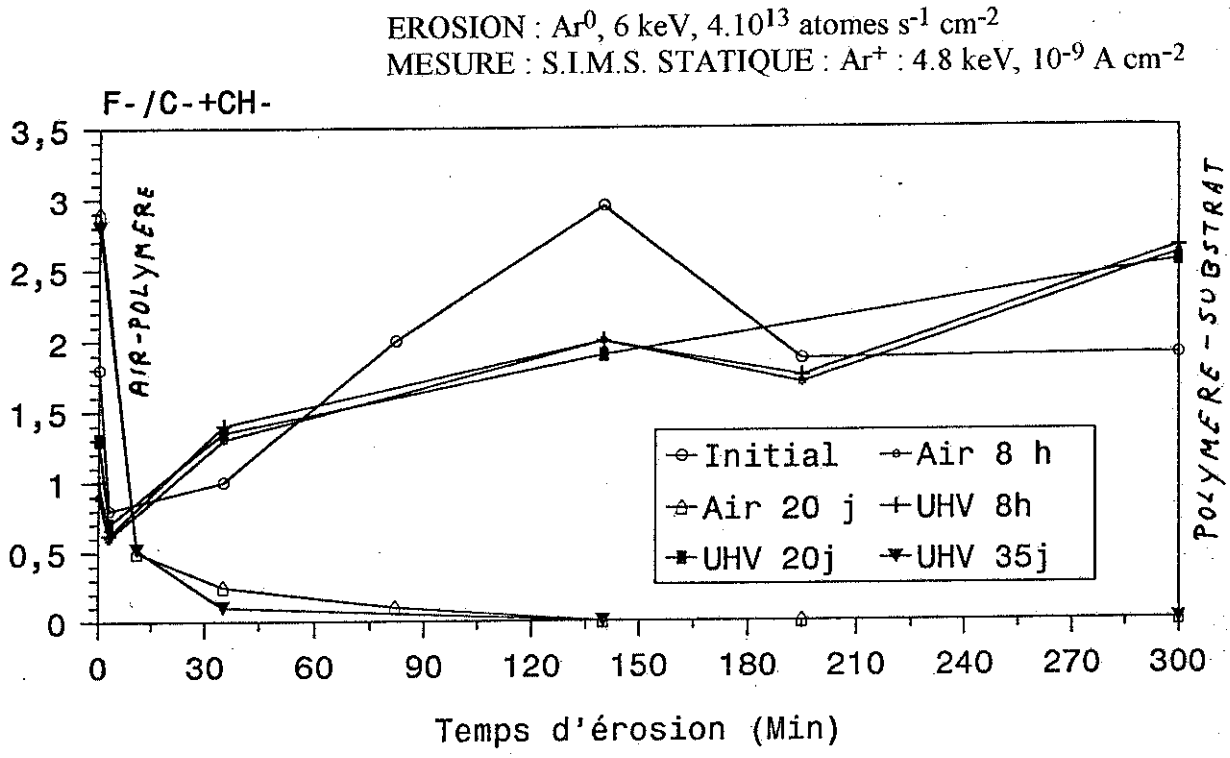
Graphique 17 : Thermogravimétrie à 200 °C



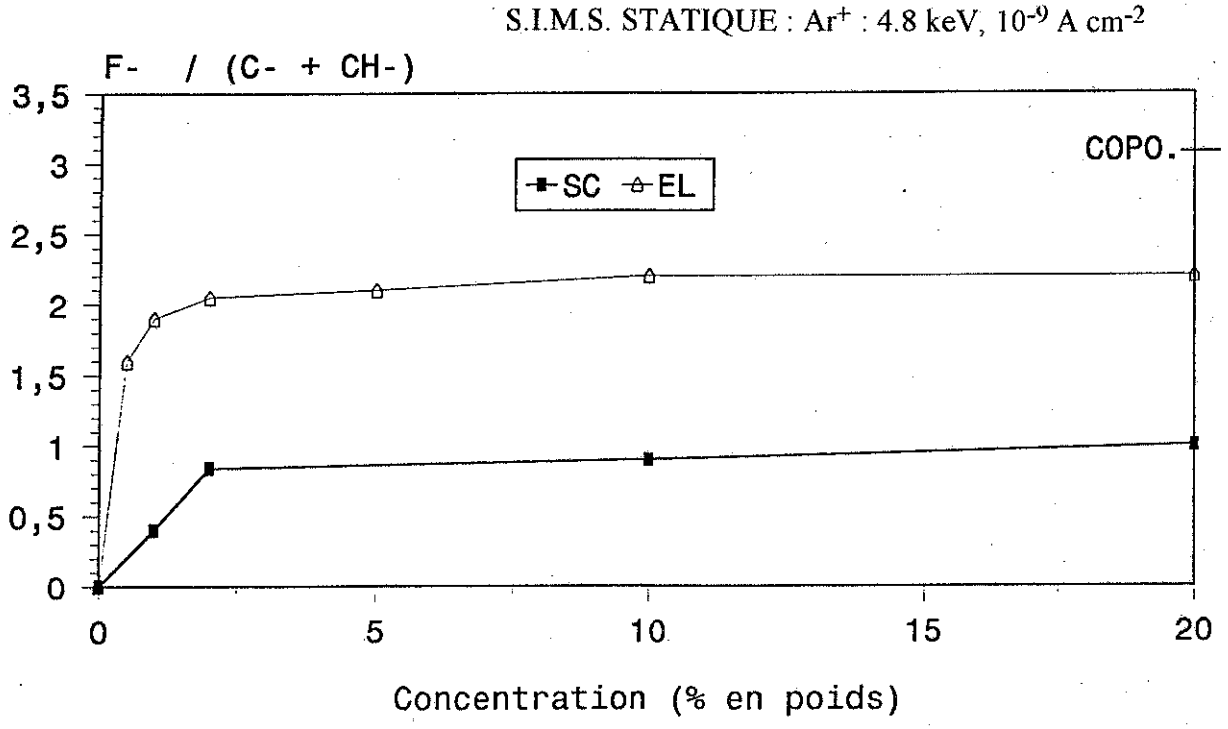
Graphique 19 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A., en fonction de la durée du traitement thermique. Films contenant 10% en poids de MF121 dans une matrice de PMMA. et déposés par S.C. sur un support de W. Influence de la nature de l'atmosphère.

Graphique 18 : Spectre I.R. du MF121 en fonction de la durée du traitement thermique (200°C, air)

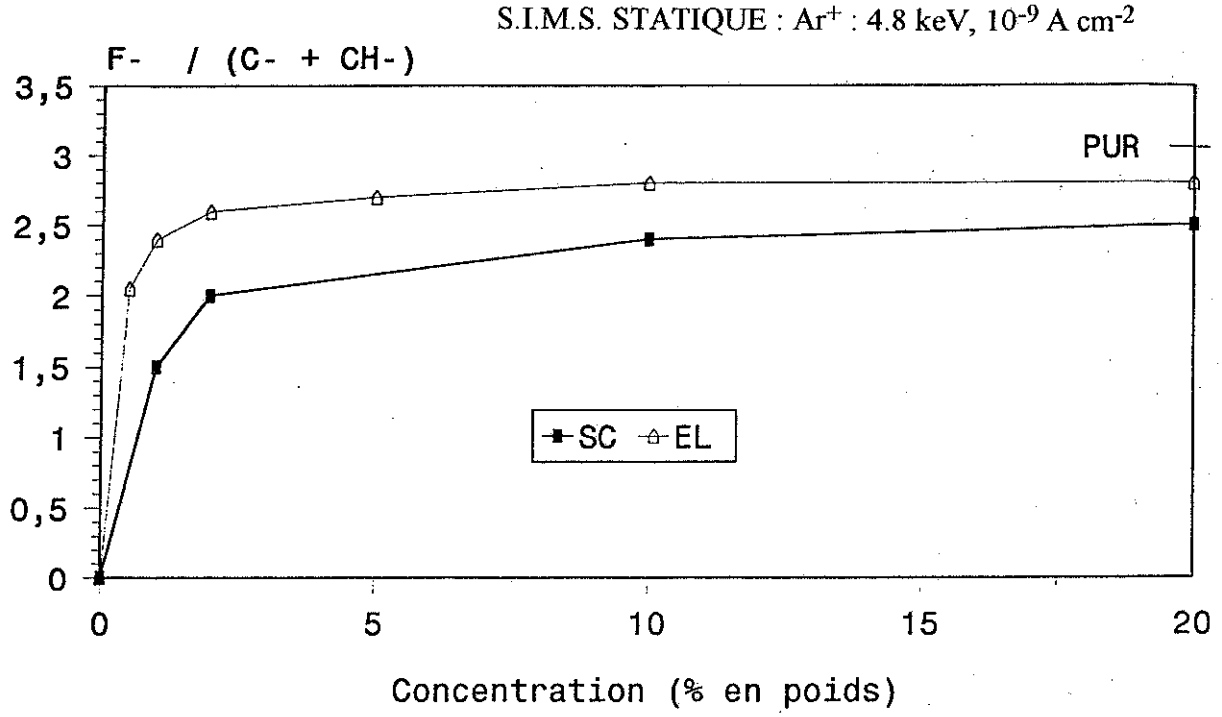




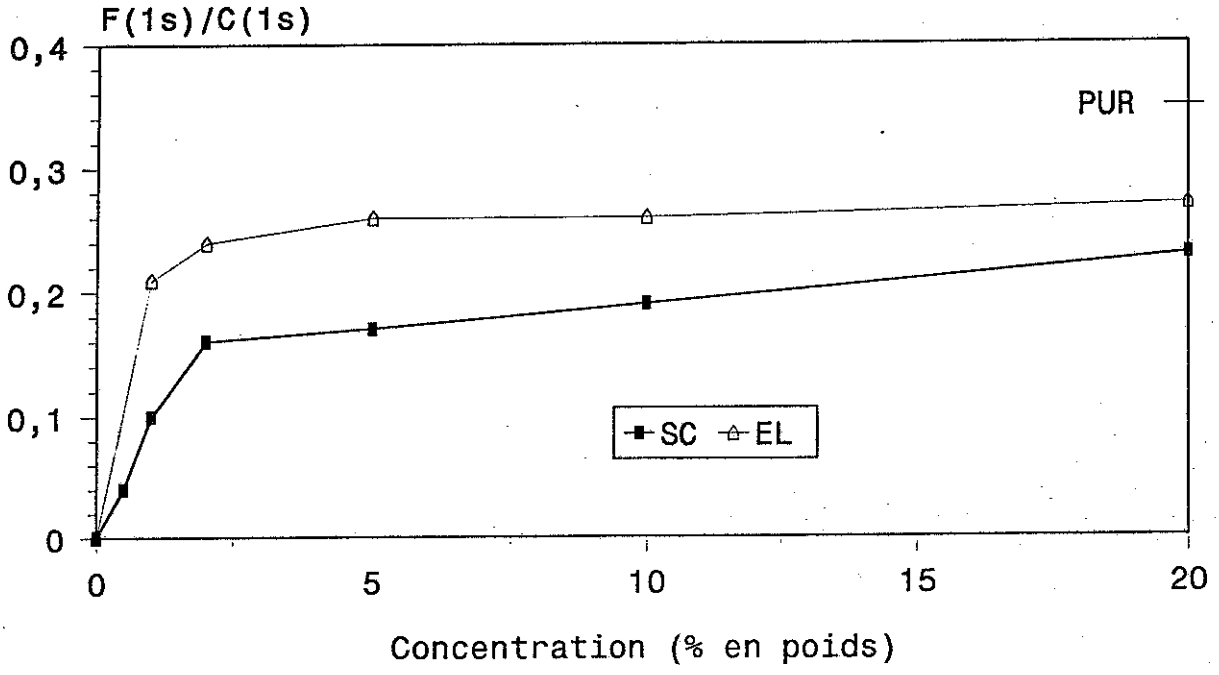
Graphique 20 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA . Films déposés par S.C sur un support de W. Influence de la durée et de l'atmosphère du traitement thermique (200°C).



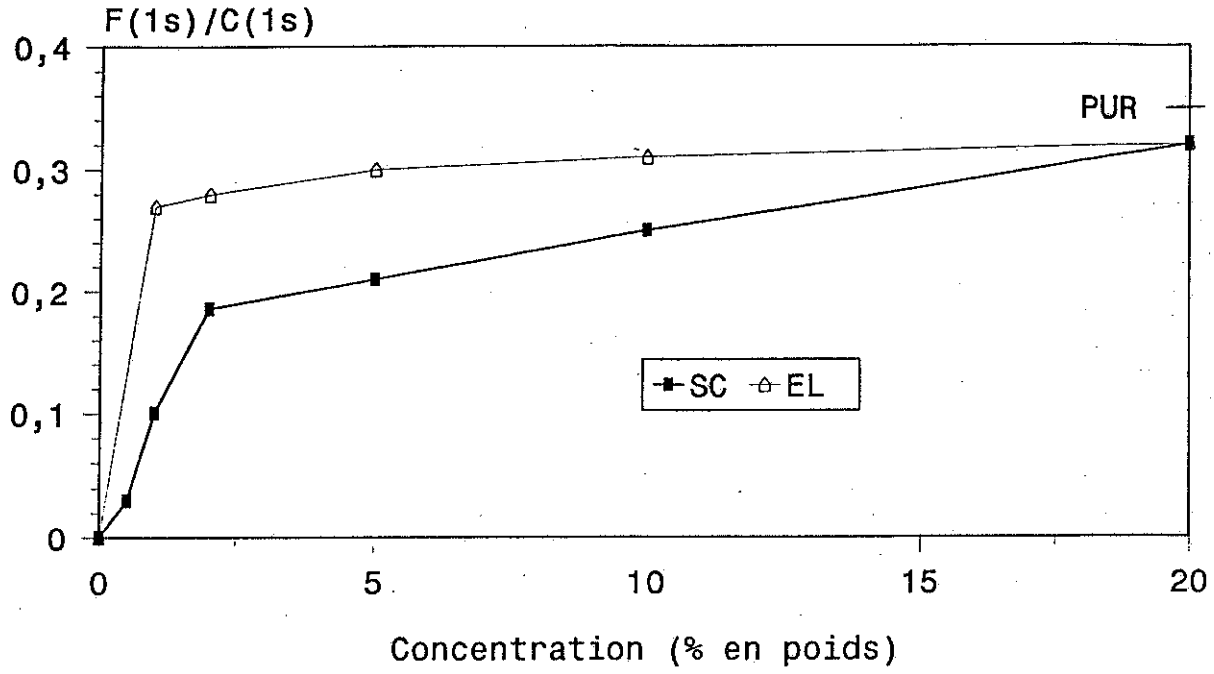
Graphique 21 : Rapport des intensités ioniques secondaires F^-, C^-, CH^- (intensité de F^- normalisée) à l'interface "air-polymère" en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PS.
Support W.



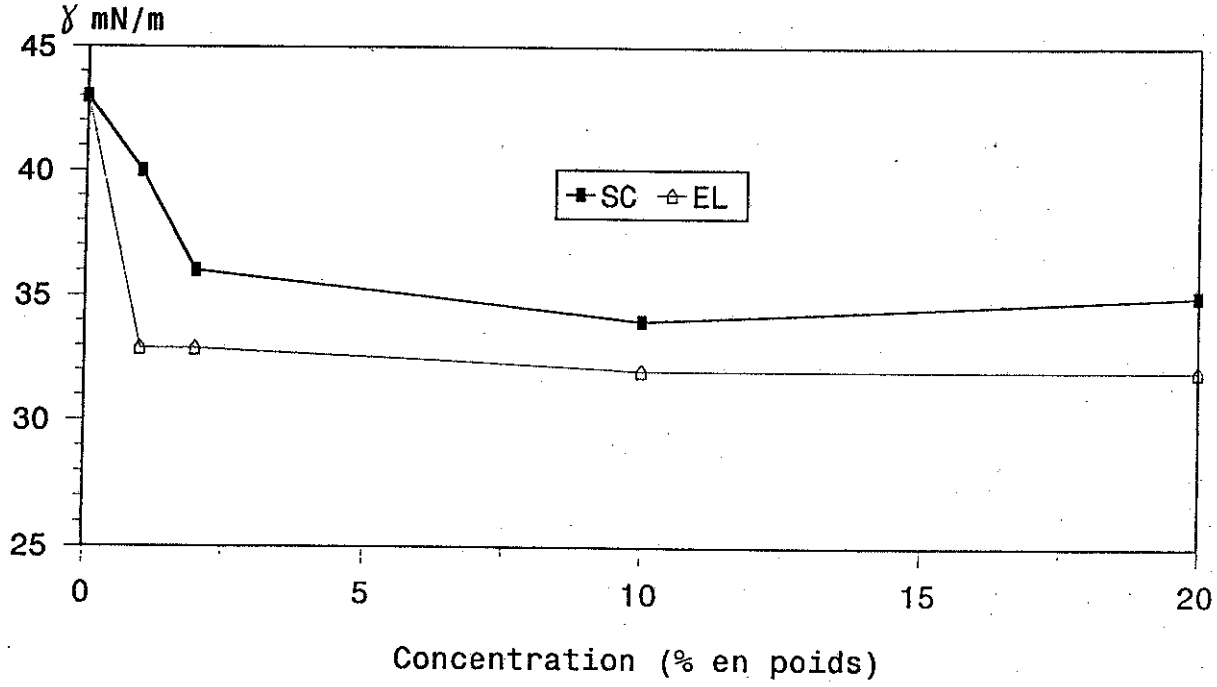
Graphique 22 : Rapport des intensités ioniques secondaires F^-, C^-, CH^- (intensité de F^- normalisée) à l'interface "air-polymère" en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PS. Le film est soumis à un traitement thermique (8 h, 200°C, air). Support W.



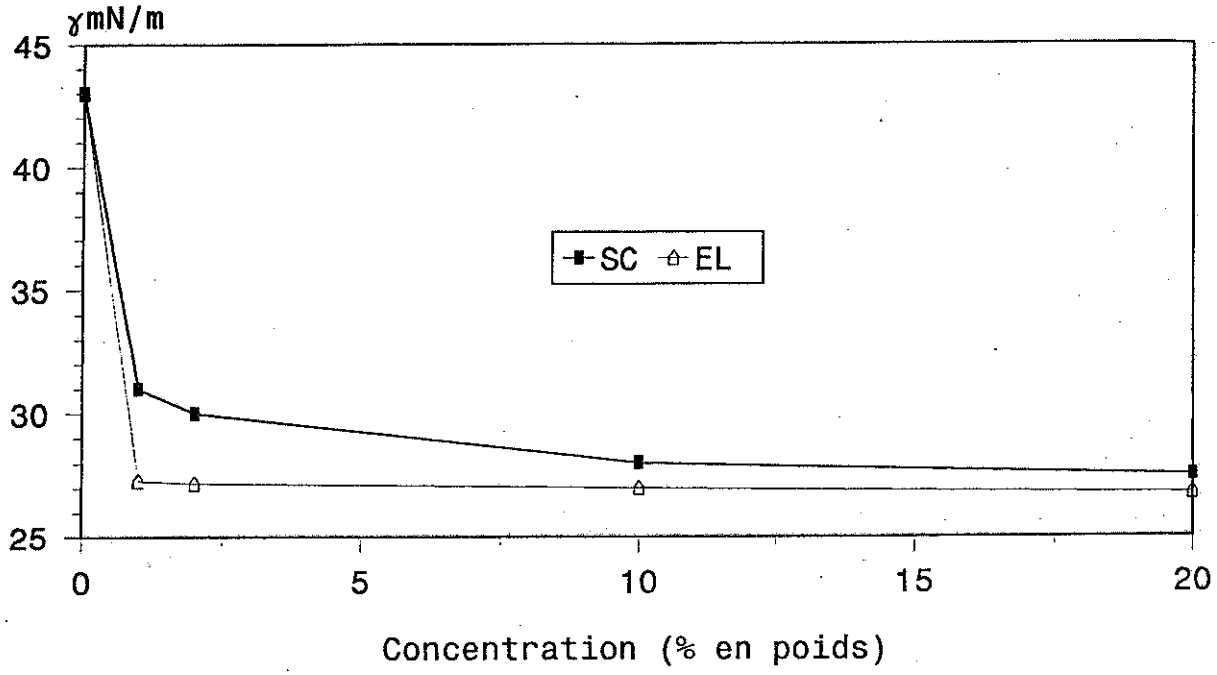
Graphique 23 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère" en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PS.



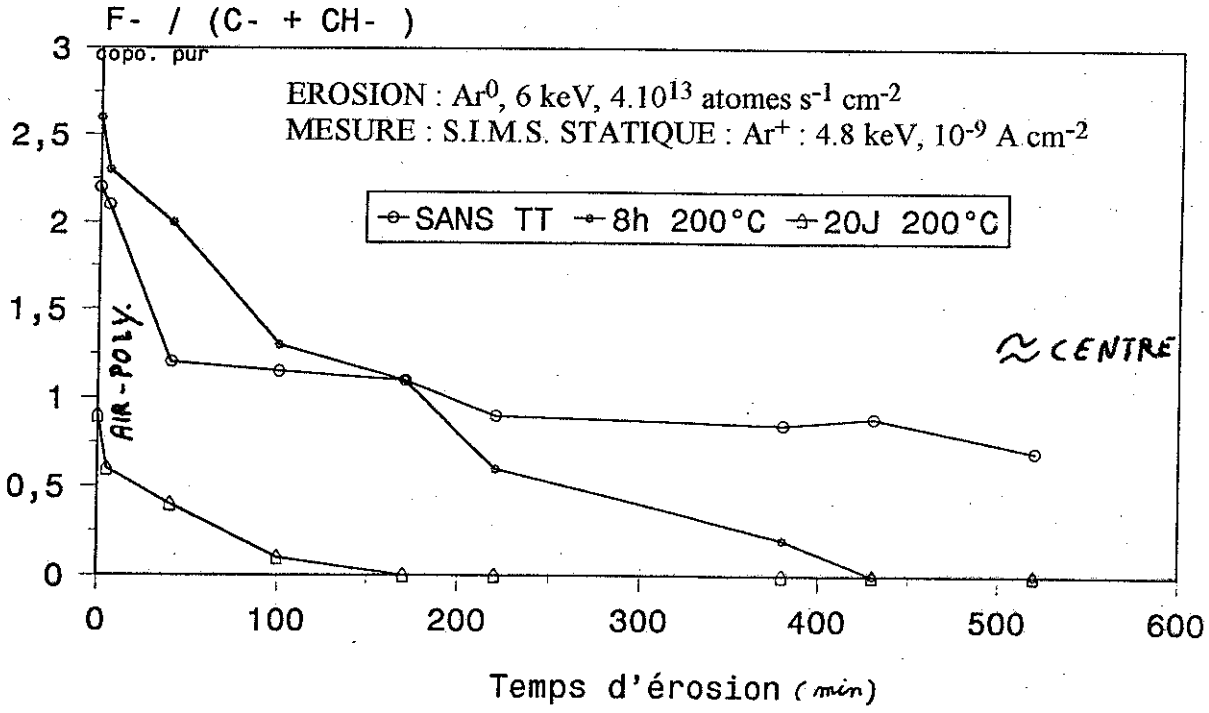
Graphique 24 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère" en fonction de la concentration de MF121 incorporé dans une matrice de PS. Le film est soumis à un traitement thermique (8 h, 200°C, air). Support W.



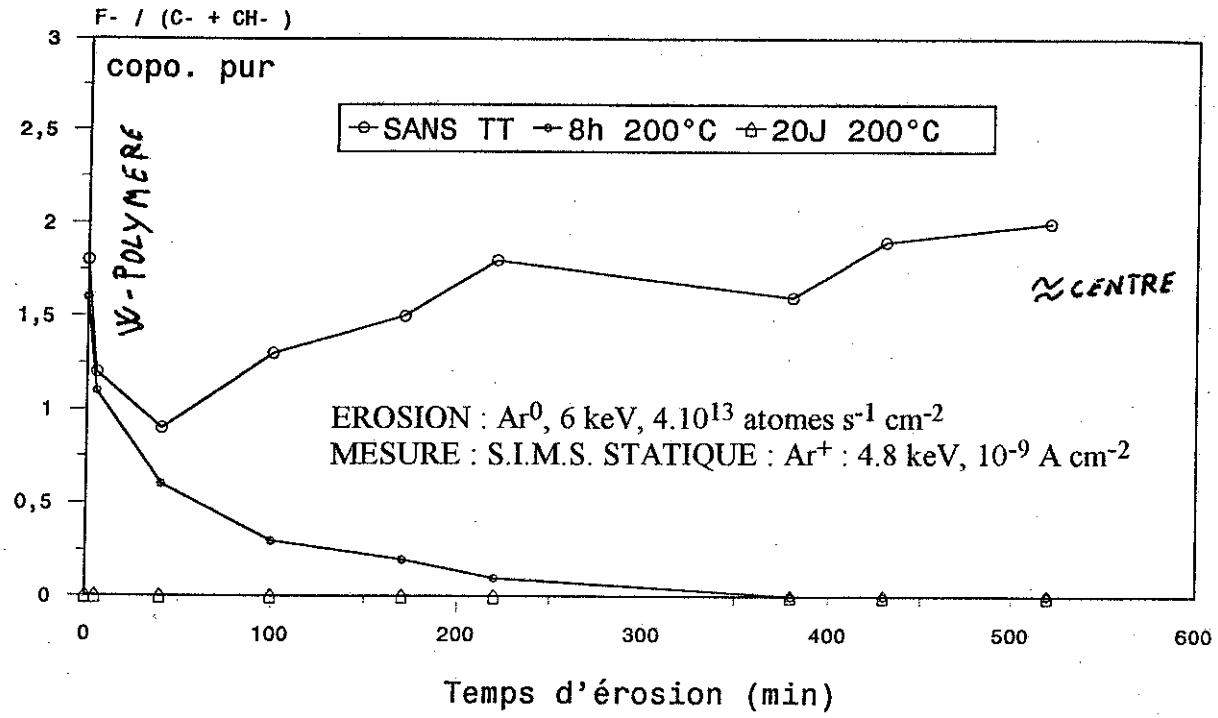
Graphique 25 : Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contacts, en fonction de la concentration en MF121 incorporée dans une matrice de PS. Support de W.



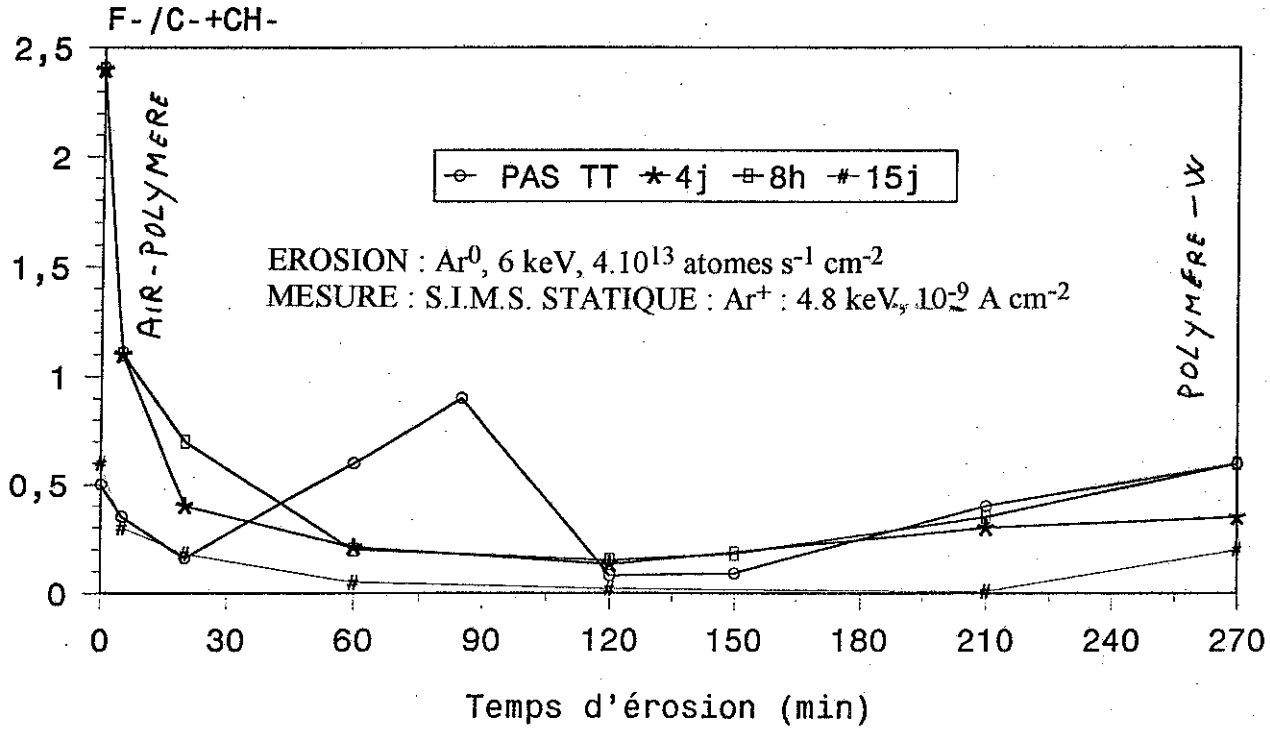
Graphique 26 : Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contacts, en fonction de la concentration en MF121 incorporée dans une matrice de PS. Support de W. Le film est soumis à un traitement thermique (8 h, 200°C, air).



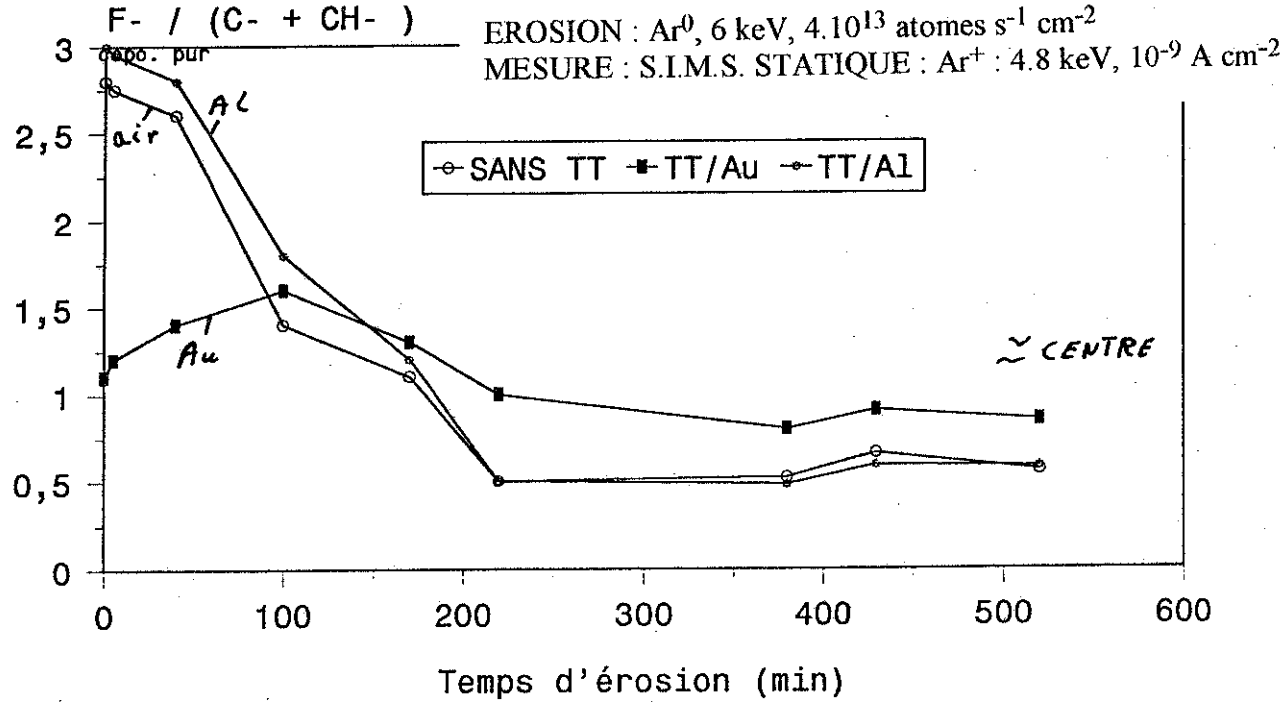
Graphique 27 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PS . Films déposés par E.L. sur un support de W. Influence de la durée du traitement thermique.



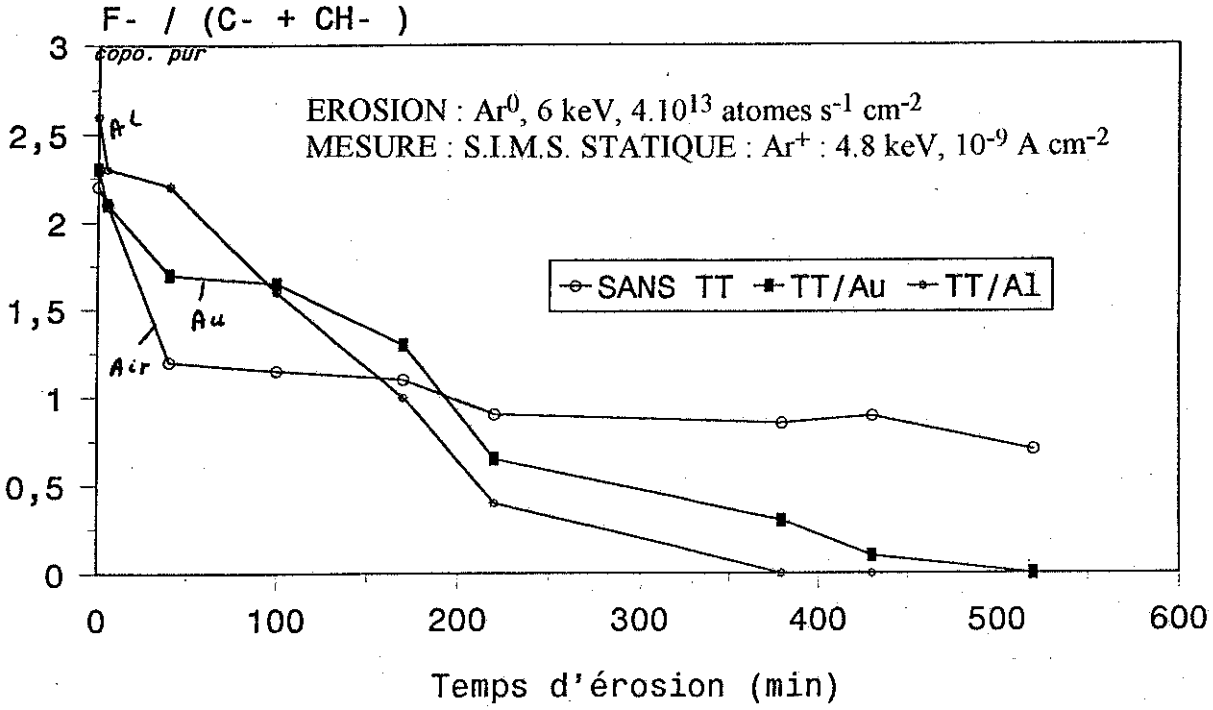
Graphique 28 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PS . Films déposés par E.L. sur un support de W. Influence de la durée du traitement thermique.



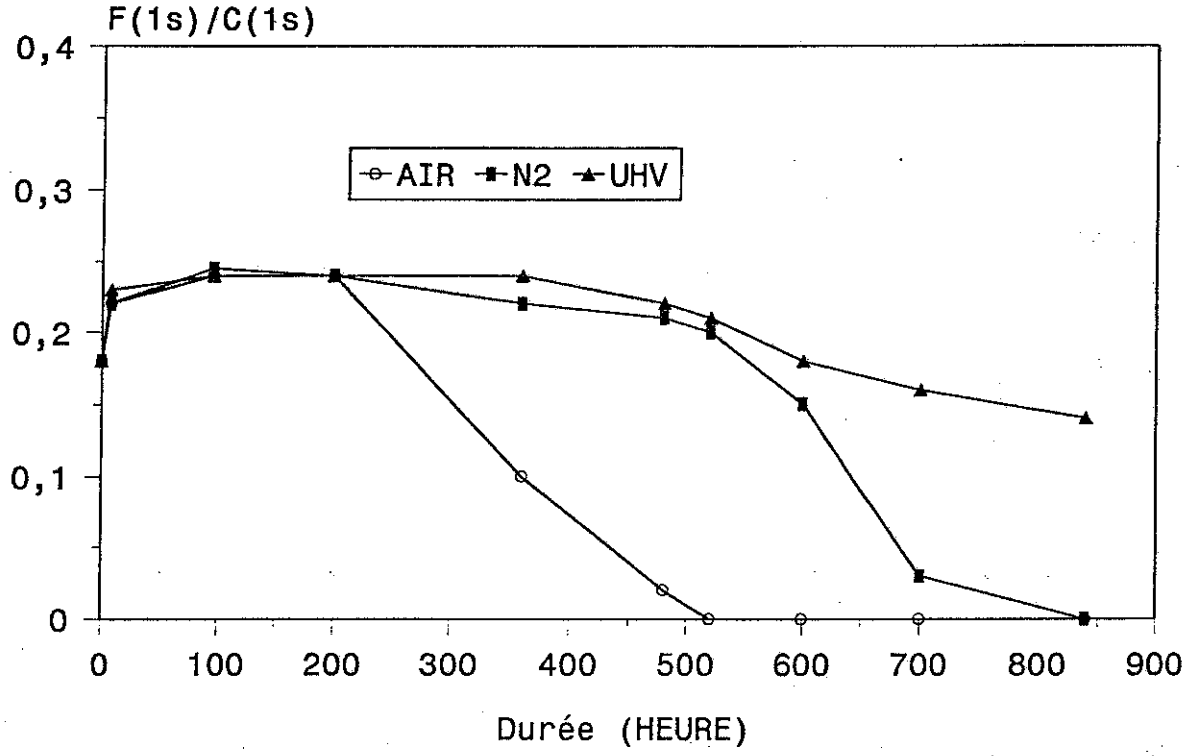
Graphique 29 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PS . Films déposés par S.C sur un support de W. Influence de la durée du traitement thermique.



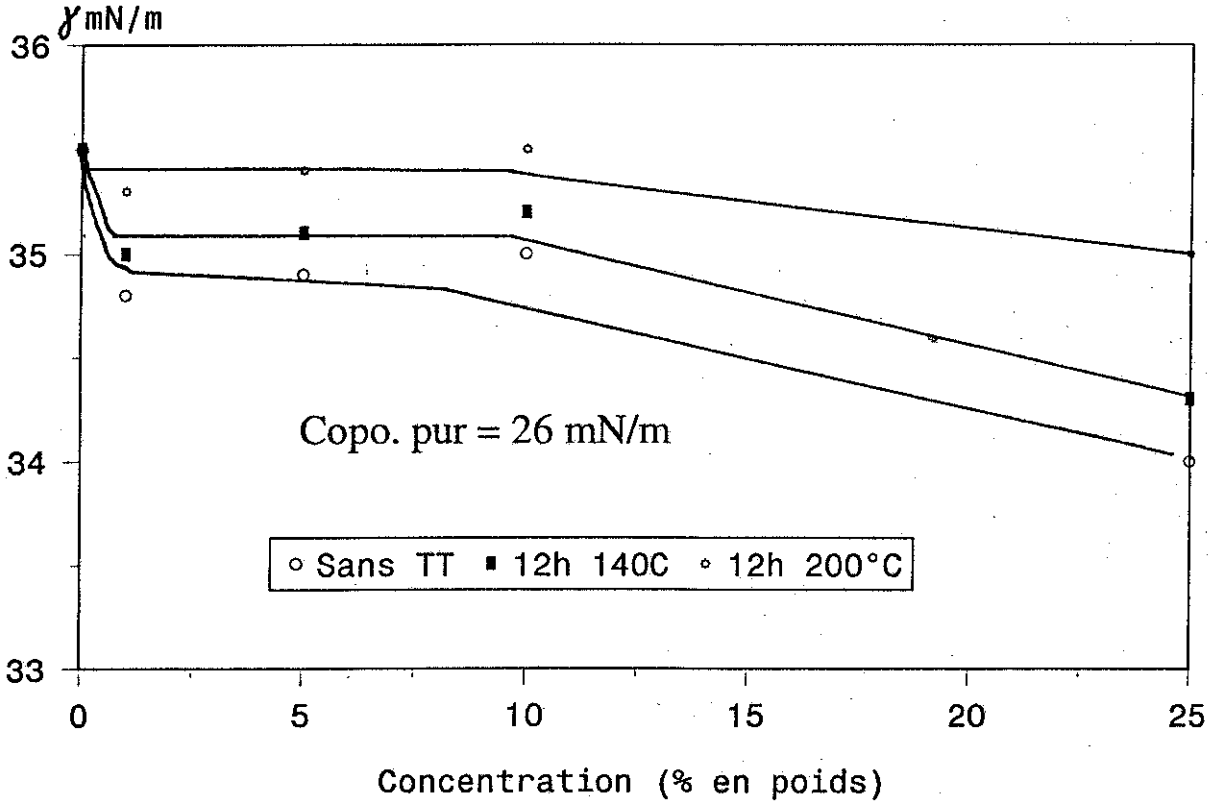
Graphique 30 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA . Films déposés par E.L. Influence du traitement thermique et de la nature du support.



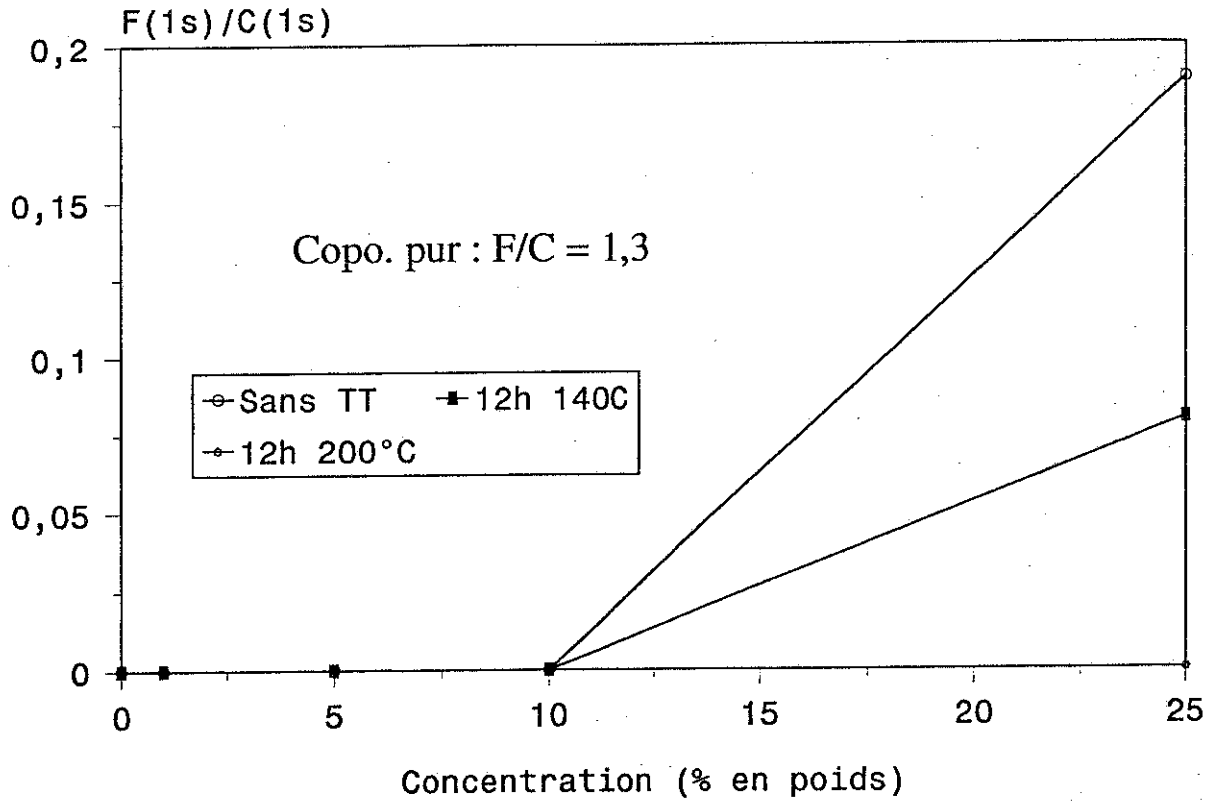
Graphique 31 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PS . Films déposés par E.L. Influence du traitement thermique et de la nature du support.



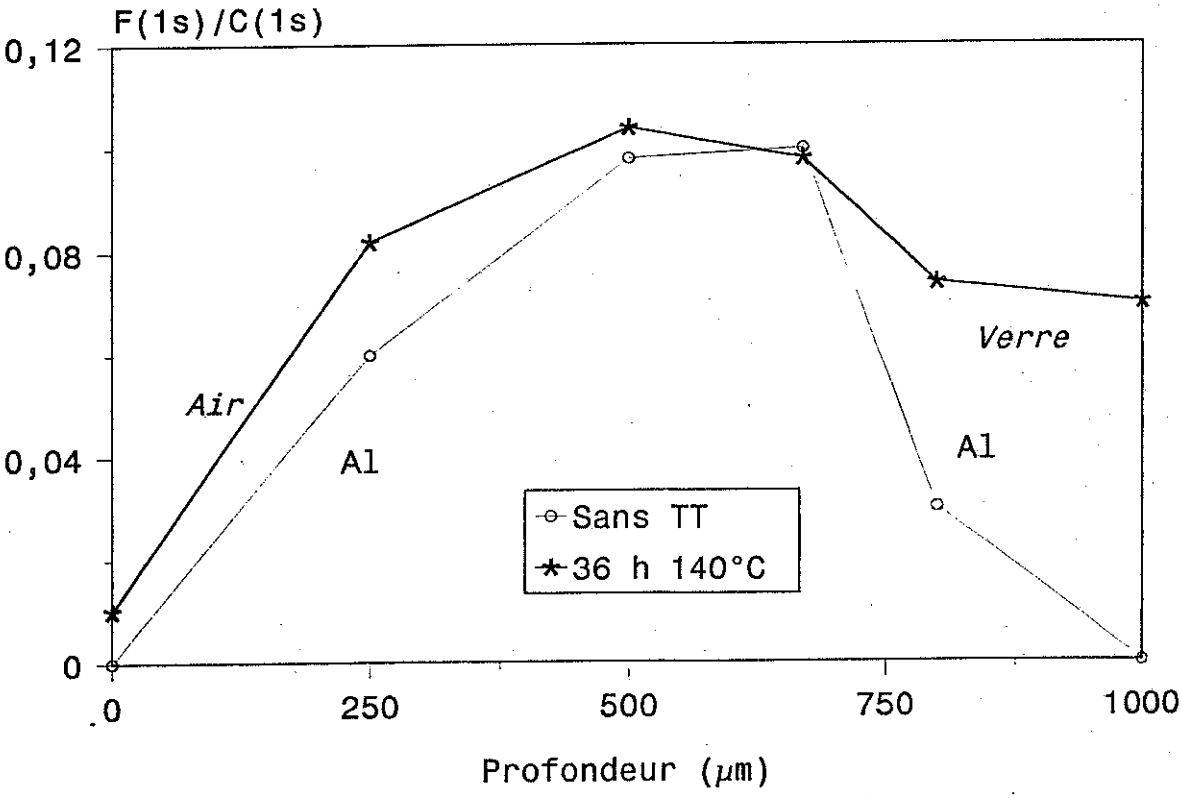
Graphique 32 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère" en fonction de la durée du traitement thermique (200°C). Films déposés par S.C., contenant 10 % poids de MF121 incorporé dans une matrice de PS. Support W.



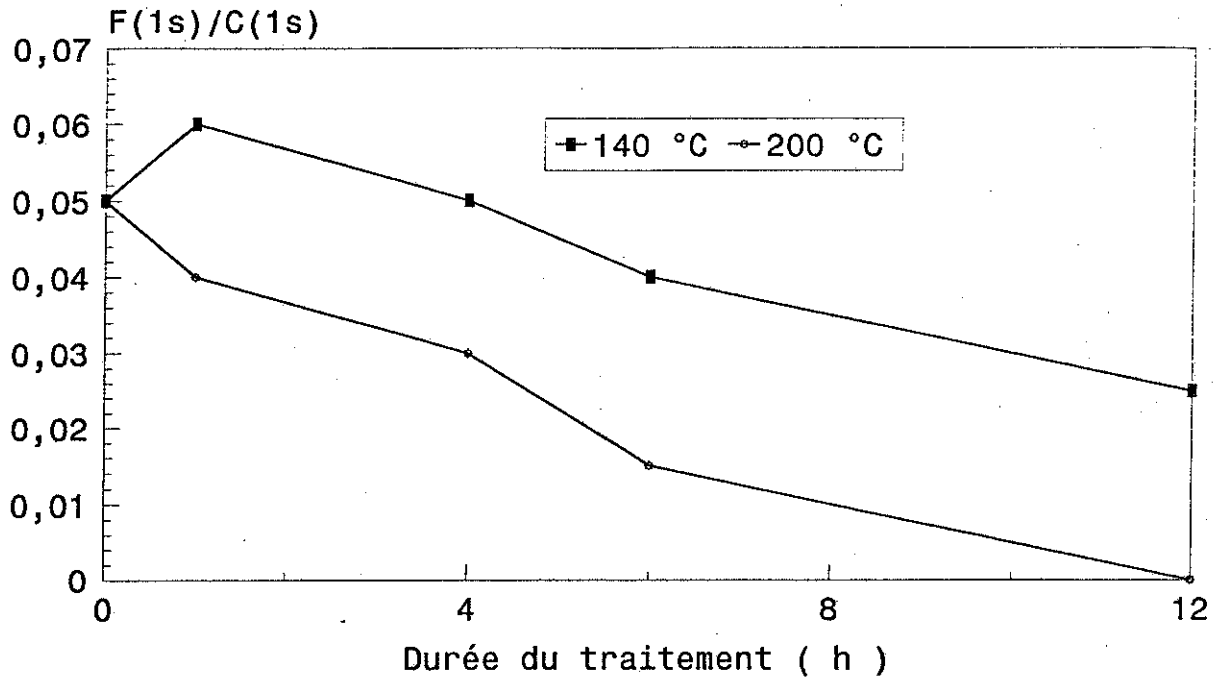
Graphique 33 : Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contacts, en fonction de la concentration en MF121 incorporée dans une matrice de PMMA. Plaques préparées par "malaxage-pressage". Influence du traitement thermique (air).



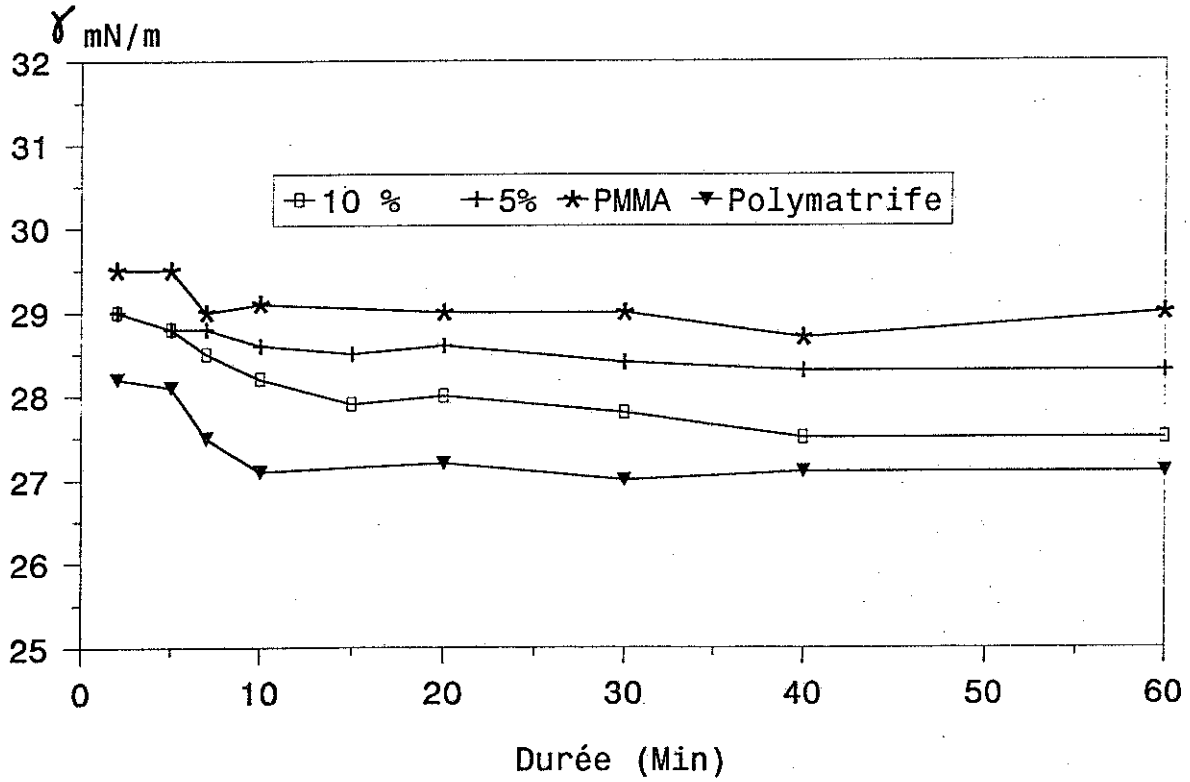
Graphique 34 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère" en fonction de la concentration en MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaques préparées par "malaxage-pressage". Influence du traitement thermique (air).



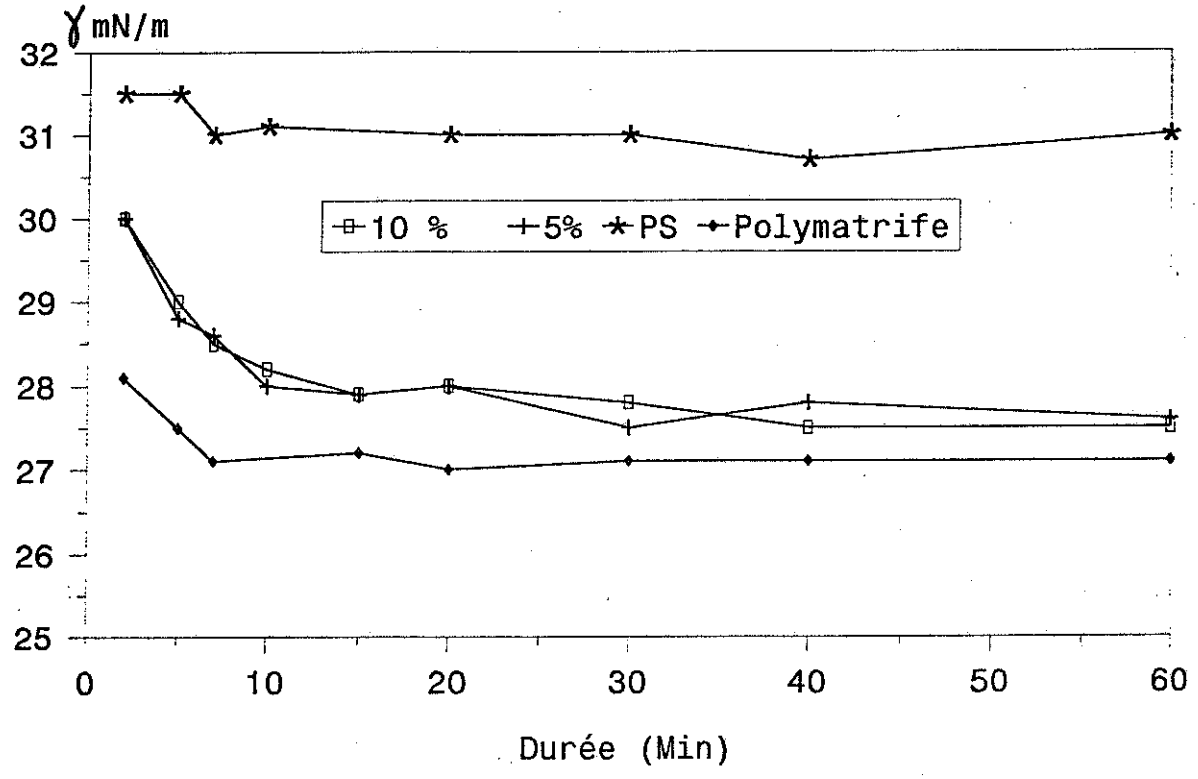
Graphique 35 : Profils de concentration "microtomie-E.S.C.A." de plaques contenant 10% de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA. Influence du traitement thermique (air)



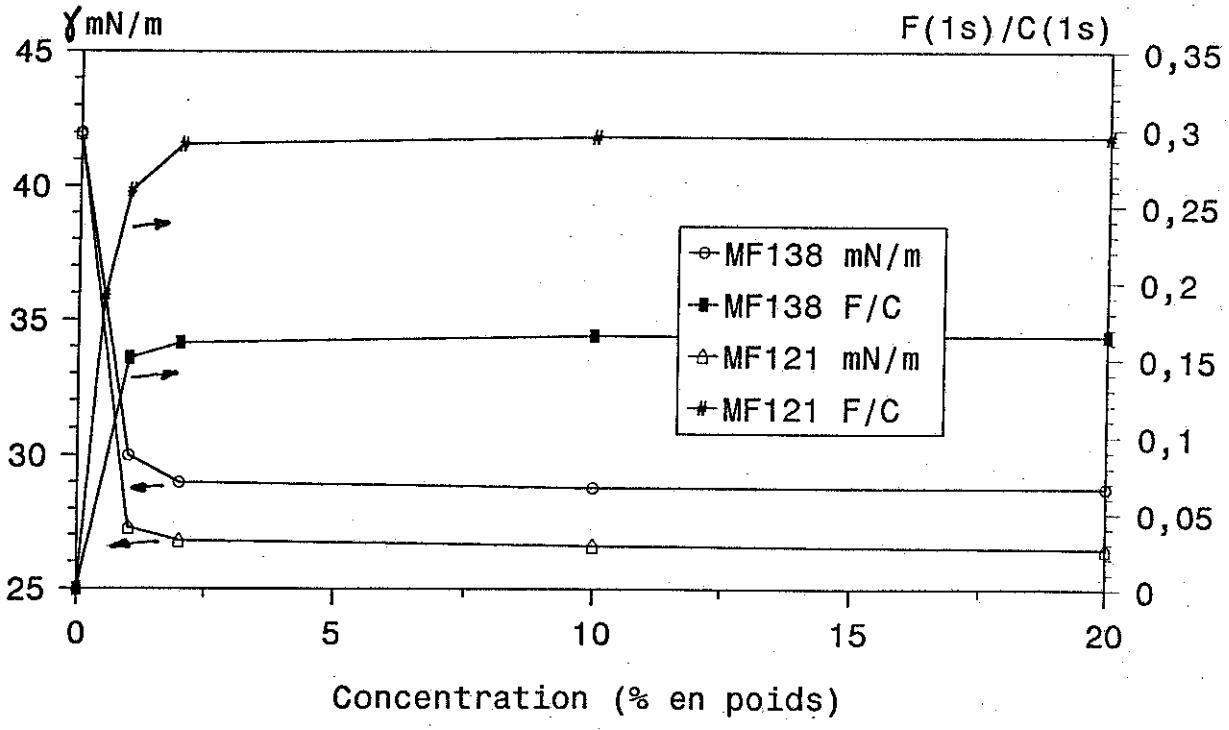
Graphique 36 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère" en fonction de la durée du traitement thermique (air). Plaques préparées par "malaxage-pressage" contenant 15 % en poids de MF121 incorporé dans une matrice de PMMA.



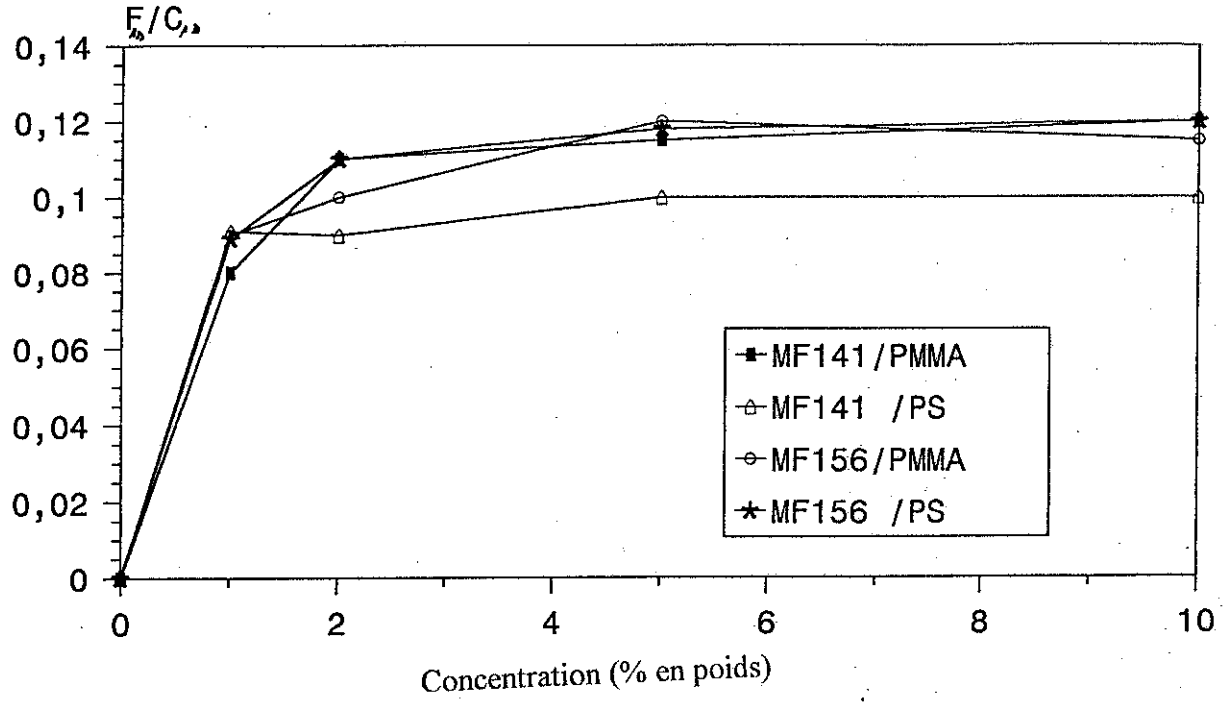
Graphique 37 : Tension superficielle à l'état fondu (200°C) déterminée par la méthode de la goutte pendante en fonction de la durée de la mesure.



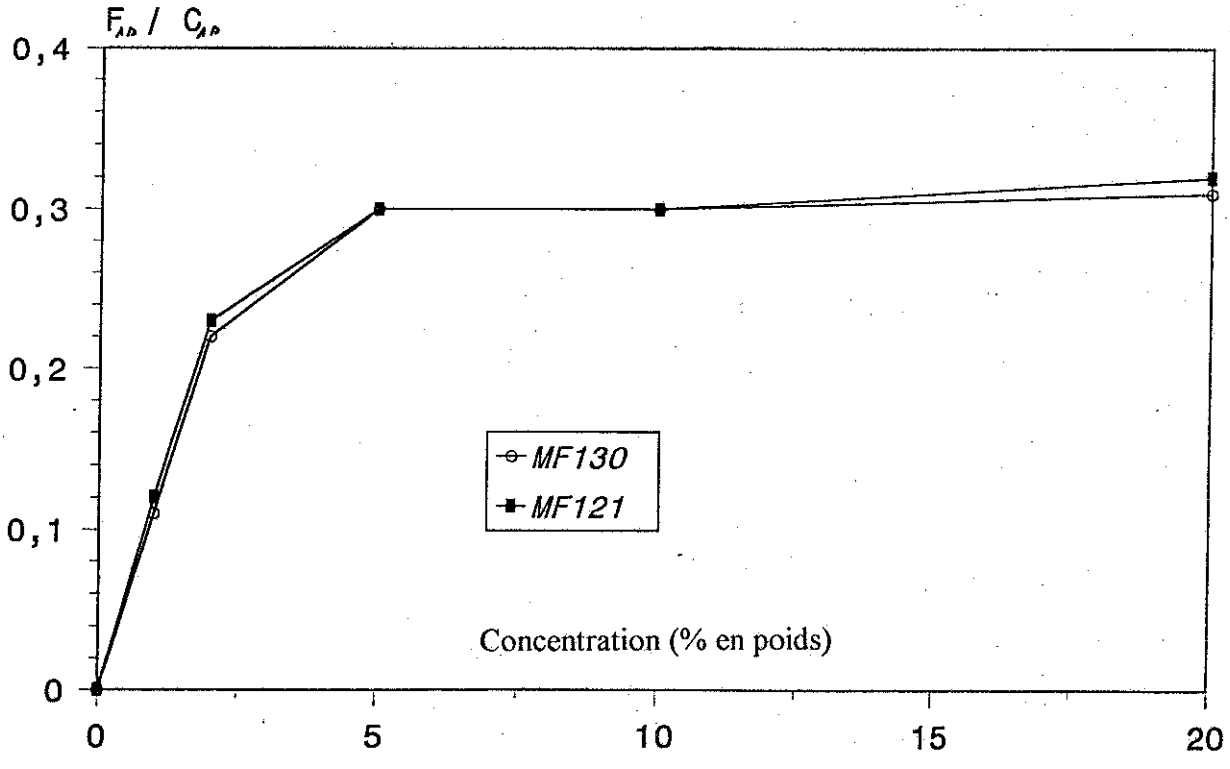
Graphique 38 : Tension superficielle à l'état fondu (200°C) déterminée par la méthode de la goutte pendante en fonction de la durée de la mesure.



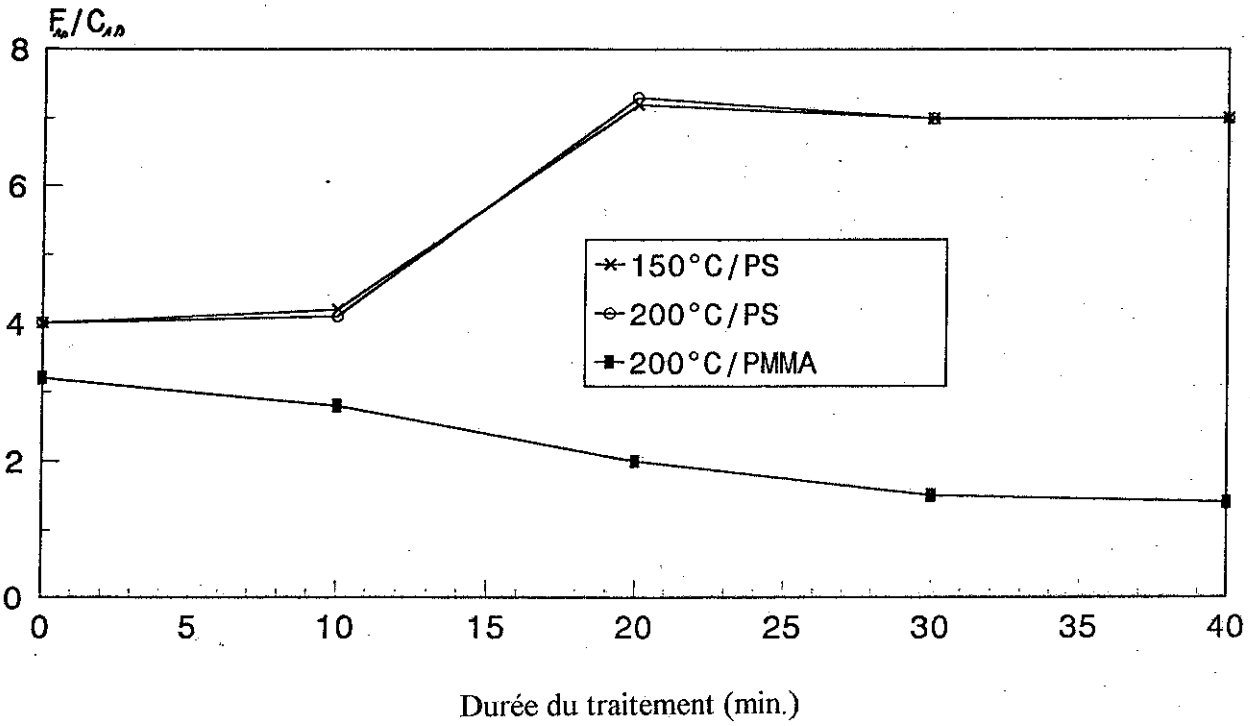
Graphique 39 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. et la tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contacts, en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans une matrice de PMMA. et déposés par E.L. sur un support de W.



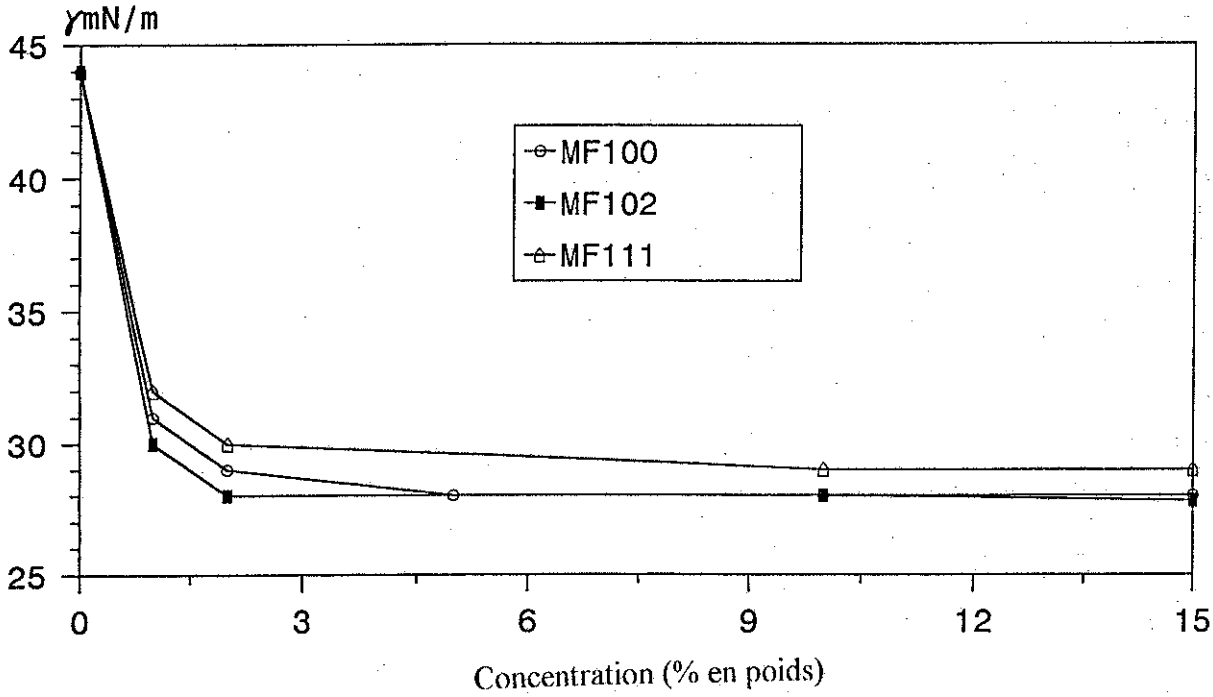
Graphique 40 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans la matrice et déposés par E.L. sur un support de W.



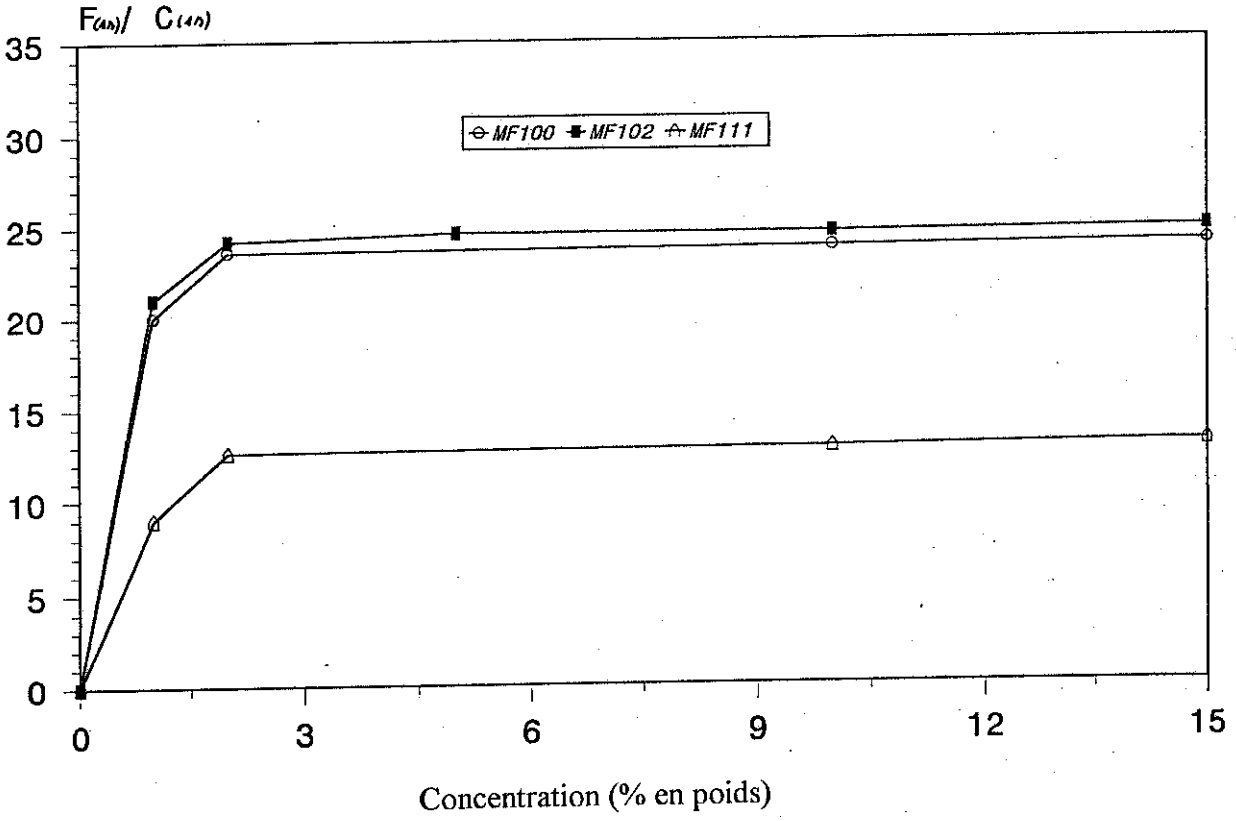
Graphique 41 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans la matrice de PMMA et déposés par S.C. sur un support de W.



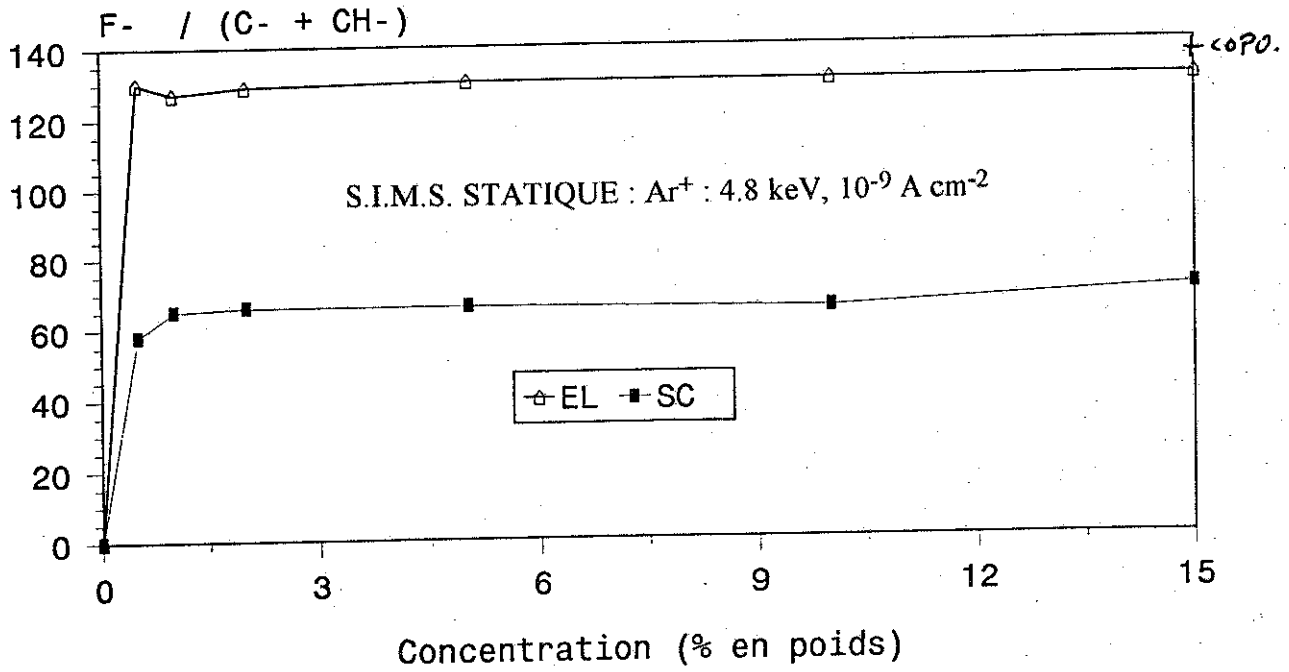
Graphique 42 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère" en fonction de la durée du traitement thermique. Films déposés par E.L., contenant 10 % poids d'homopolymatrife. Support W.



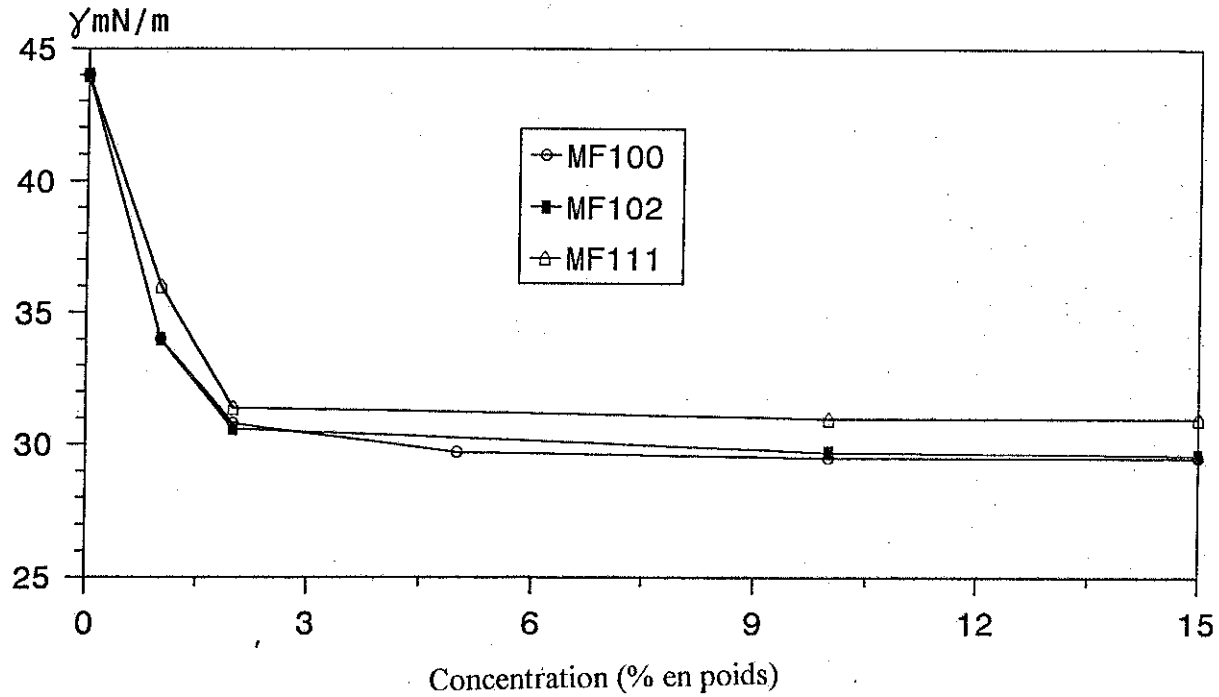
Graphique 43 : Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contacts, en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par E.L. sur un support de W.



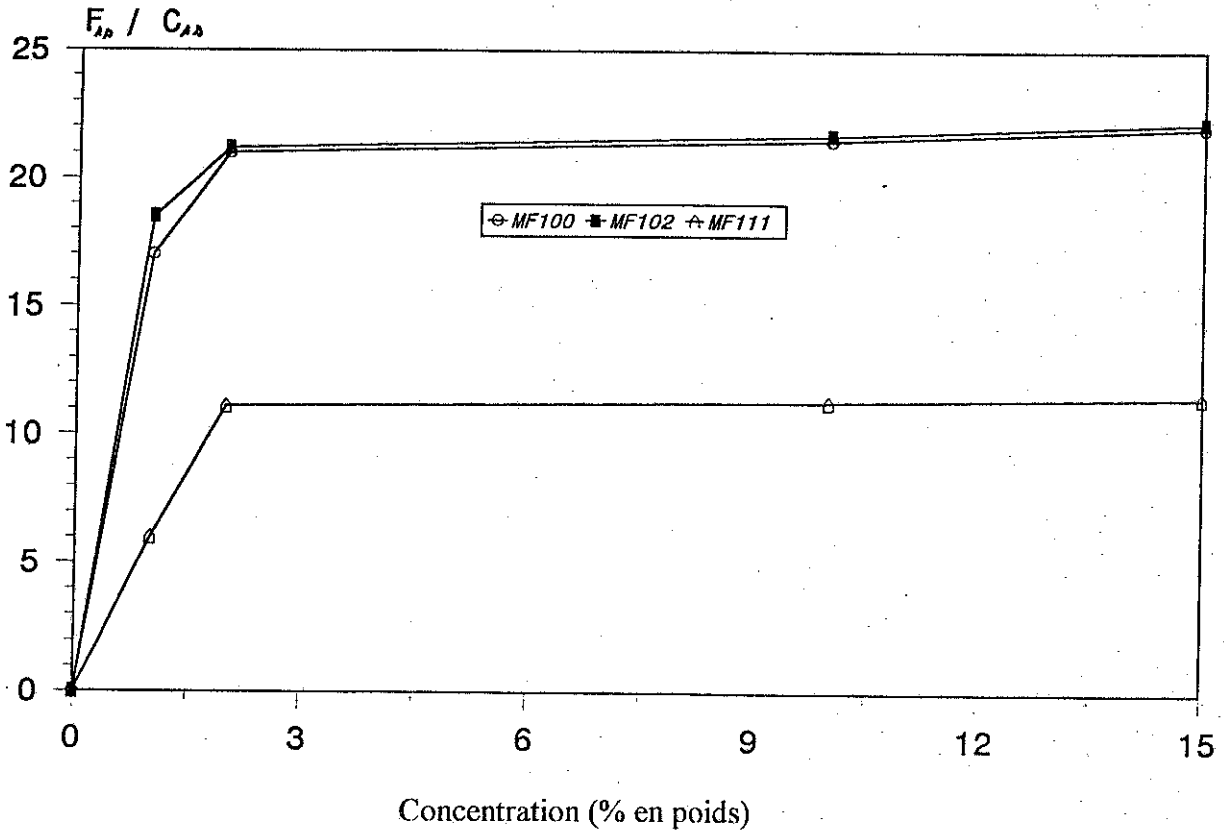
Graphique 44 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par E.L. sur un support de W.



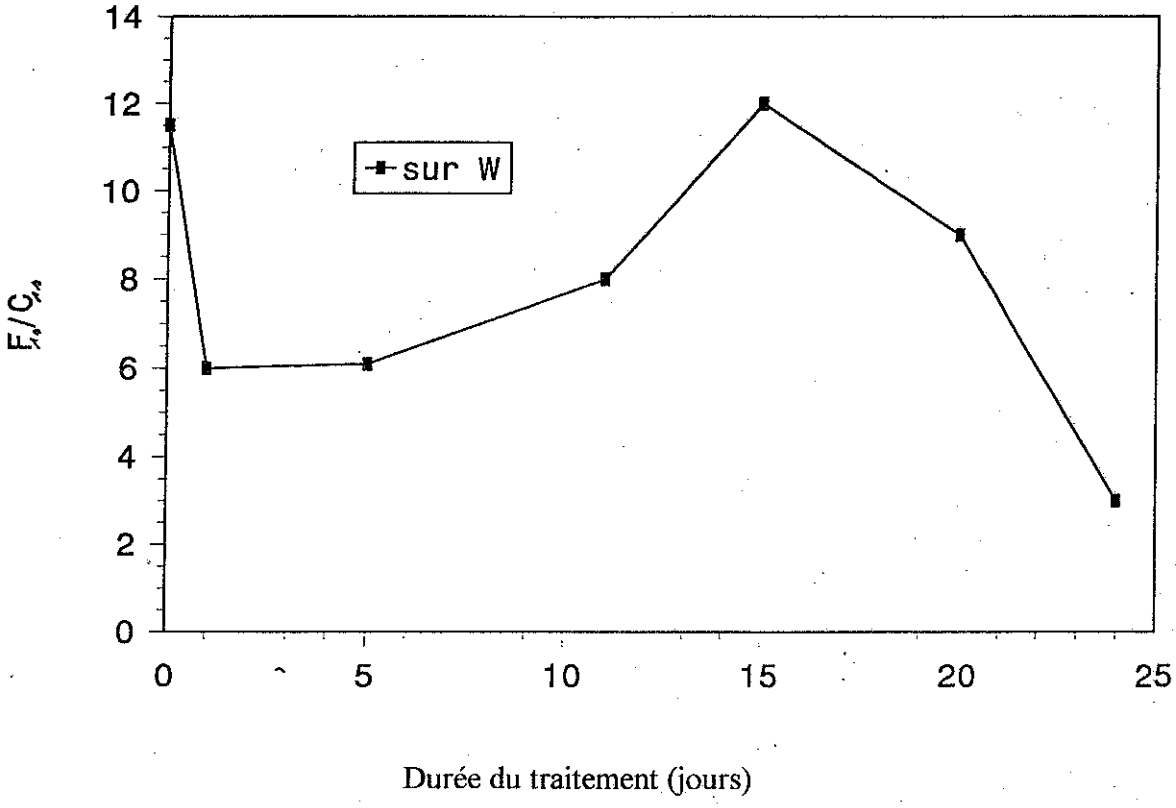
Graphique 45 : Rapport des intensités ioniques secondaires F^-, C^-, CH^- (intensité de F^- normalisée) à l'interface "air-polymère" , en fonction de la concentration en copolymère (a Fm) incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par E.L. sur un support de W.



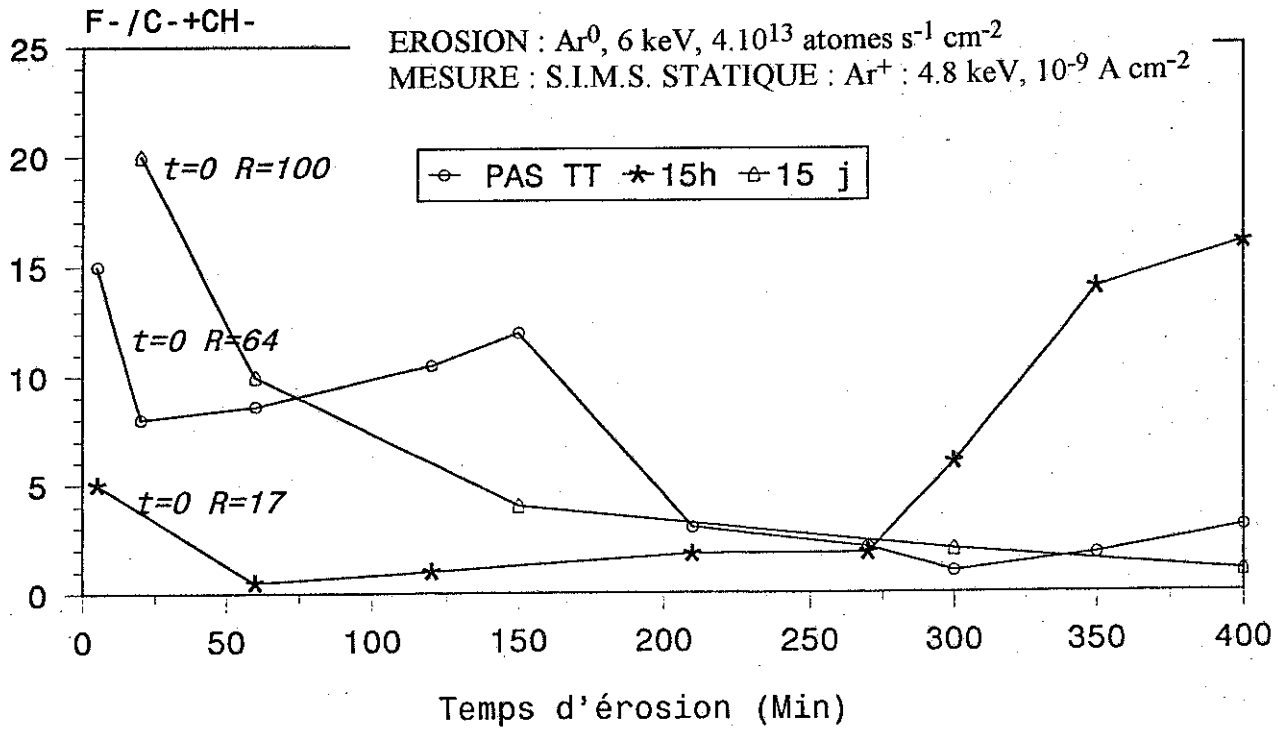
Graphique 46 : Tension superficielle obtenue par la méthode des angles de contacts, en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par S.C. sur un support de W.



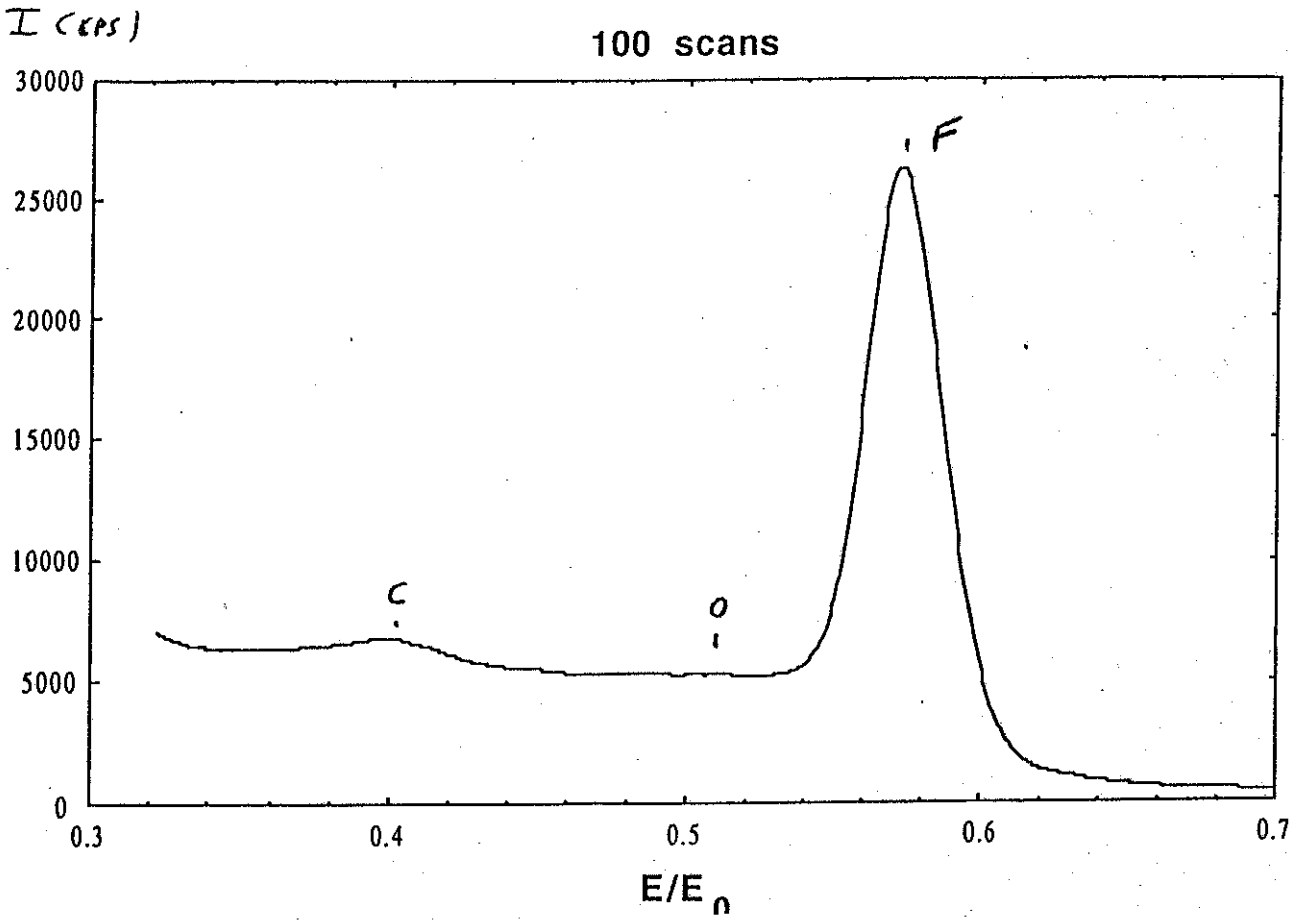
Graphique 47 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par S.C. sur un support de W.



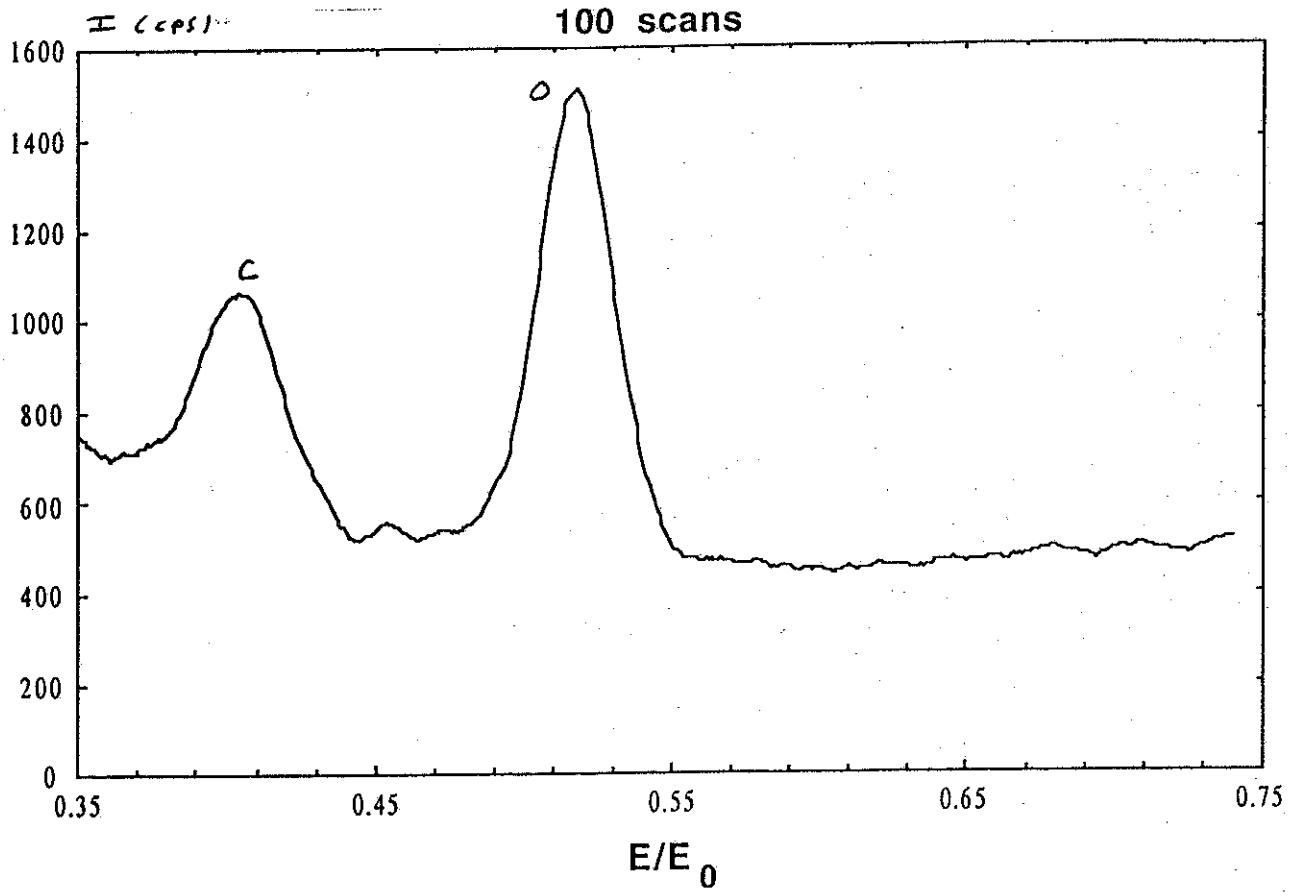
Graphique 48 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la durée du traitement thermique (200°C, air). Film contenant 10 % en poids de MF111 incorporé dans une matrice de PMMA et déposé par S.C. sur un support de W.



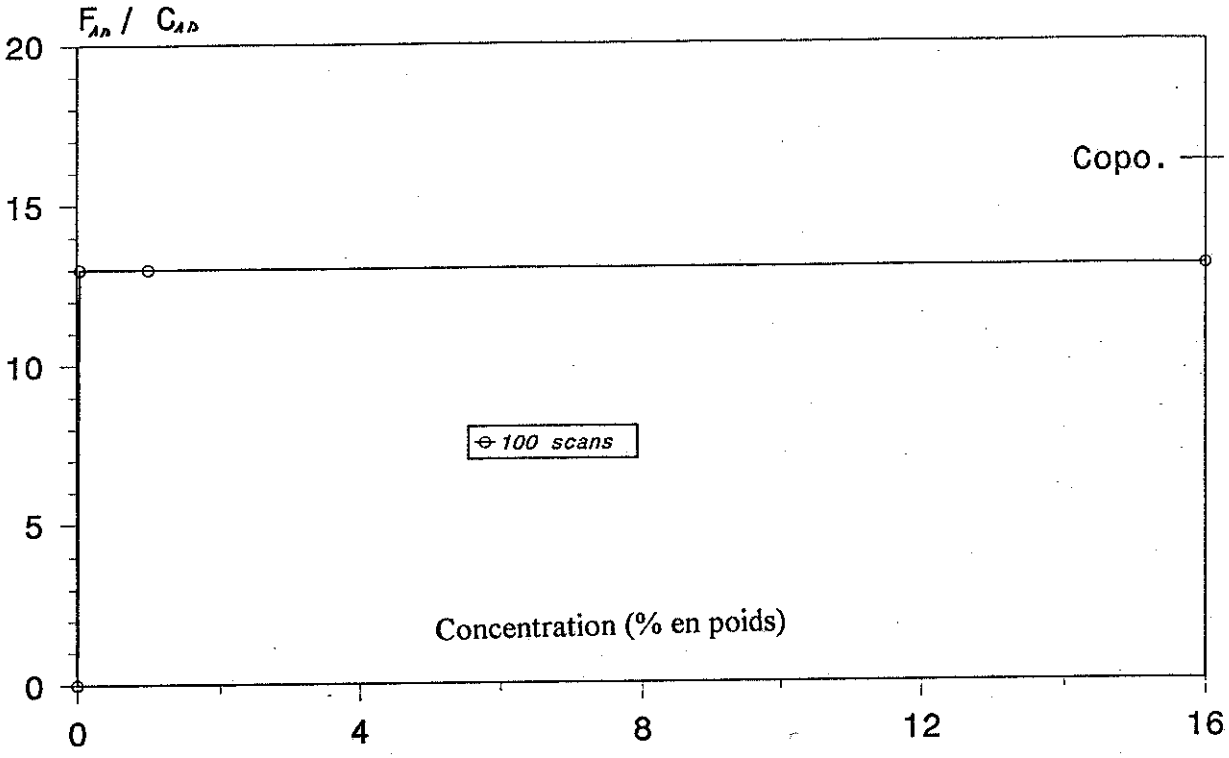
Graphique 49 : Profils de concentration semi-dynamiques, de films contenant 10 % en poids de MF111 incorporé dans une matrice de PMMA . Films déposés par S.C sur un support de W. Influence de la durée du traitement thermique (200°C, air).



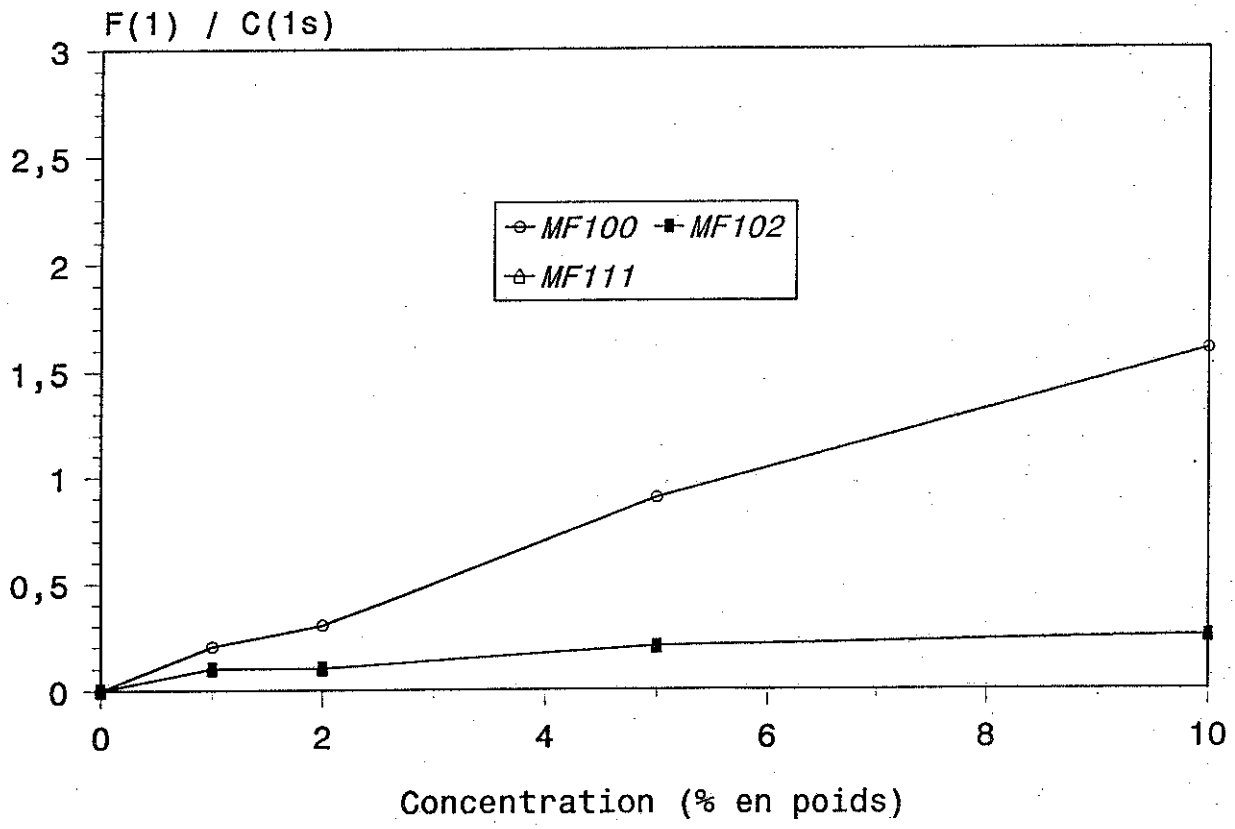
Graphique 50 : Spectre I.S.S. du copolymère MF111



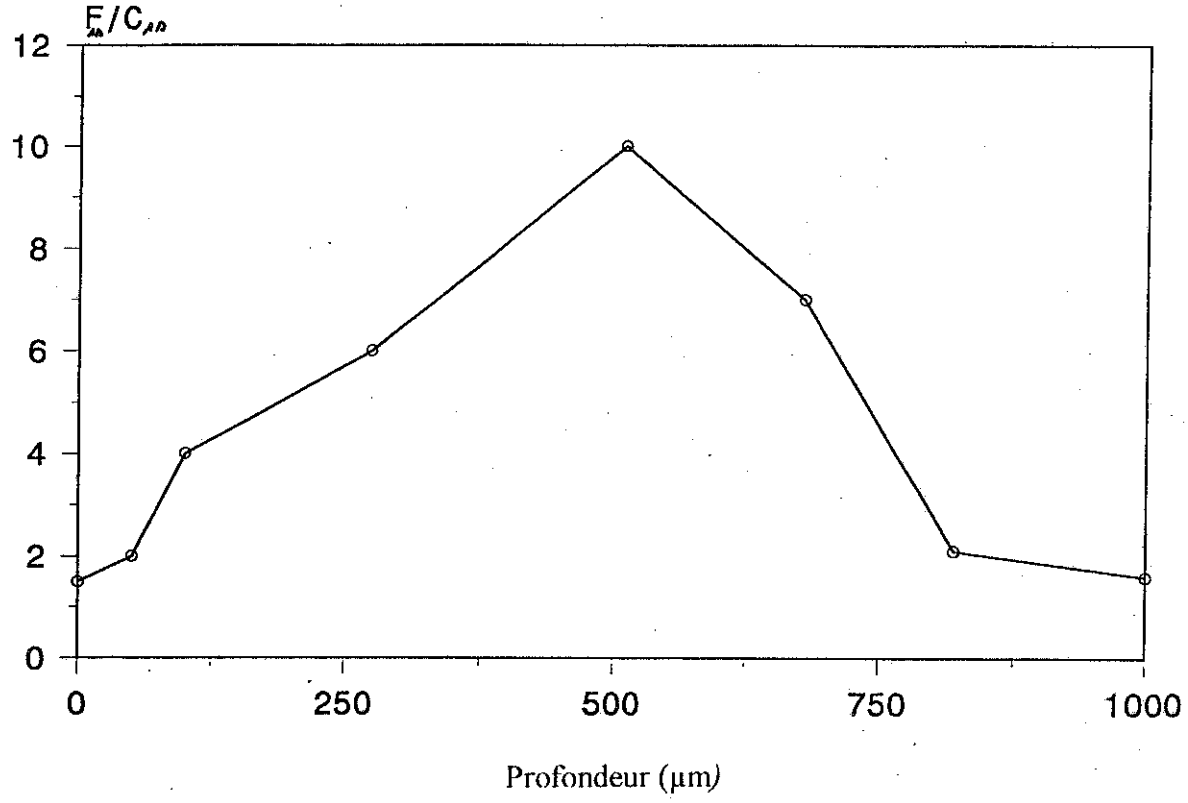
Graphique 51 : Spectre I.S.S. du PMMA



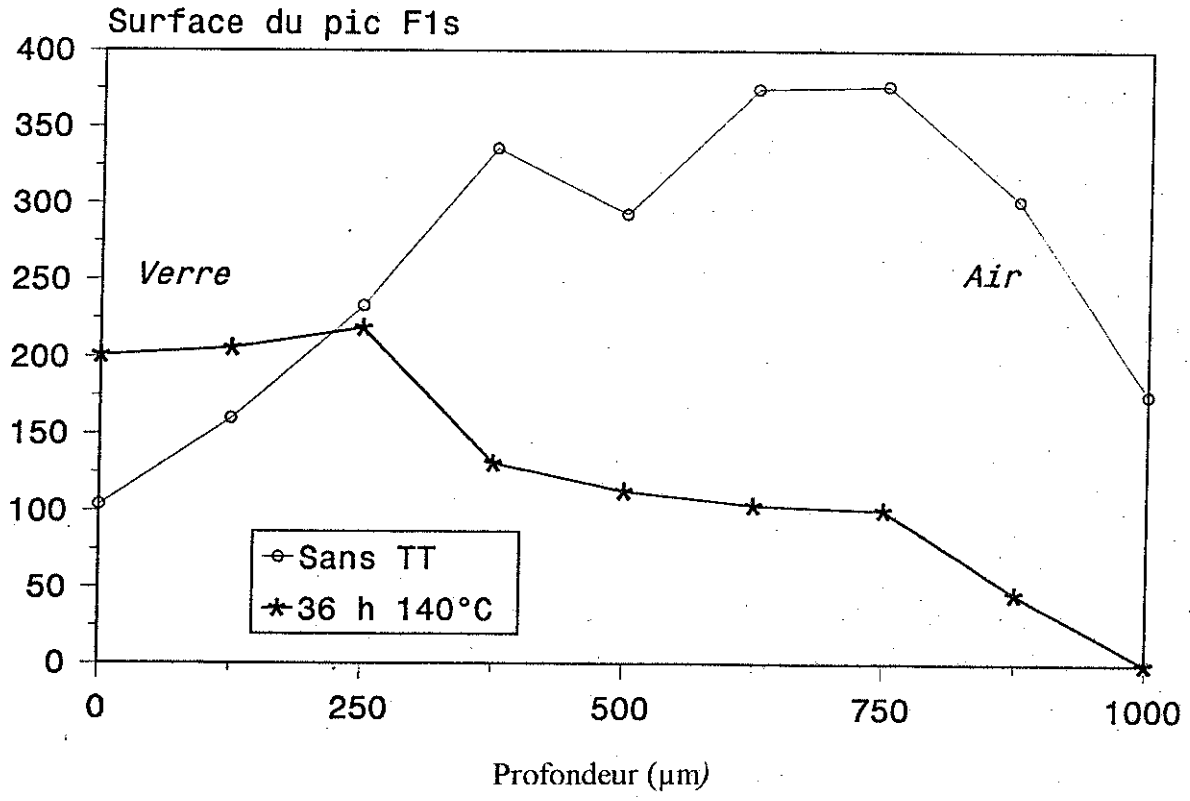
Graphique 52 : Rapport F/C obtenu par I.S.S. en fonction de la concentration en MF111 incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par E.L. sur un support de W.



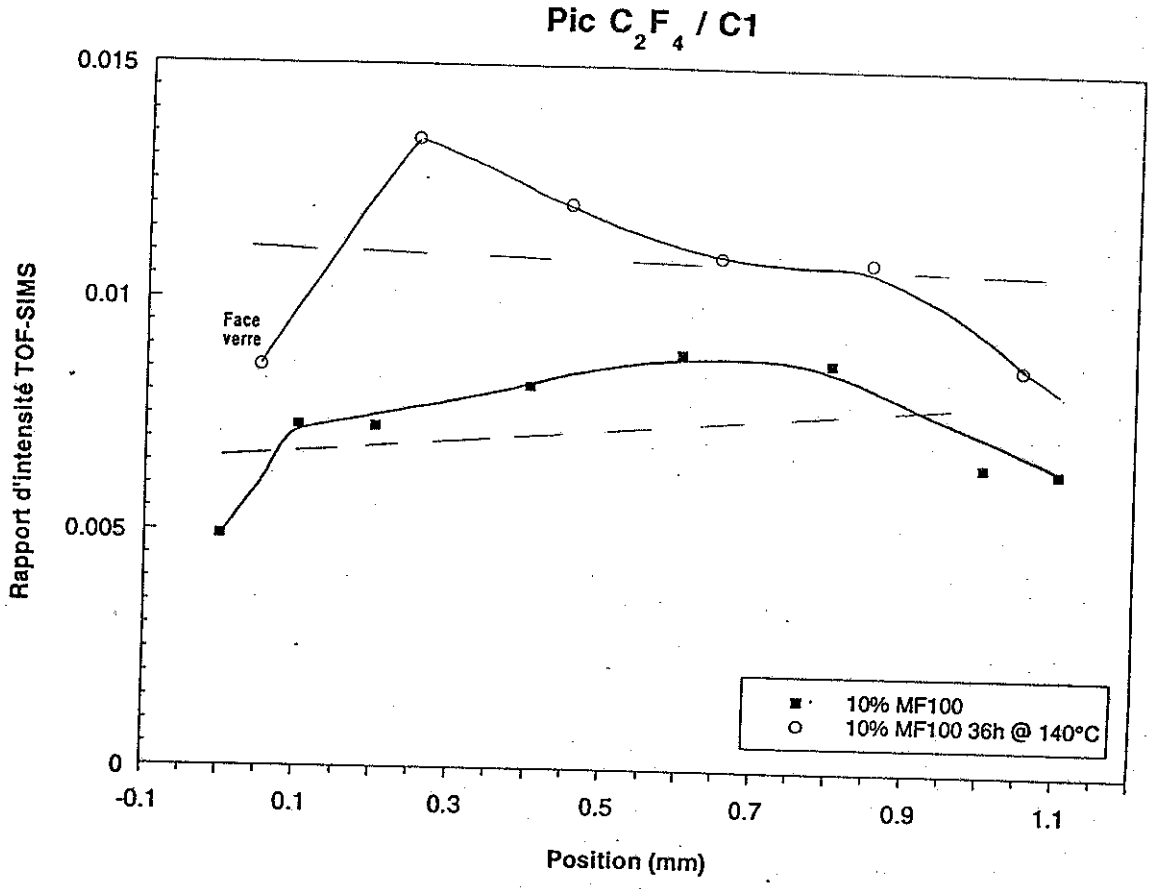
Graphique 53 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la concentration en copolymère incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage".



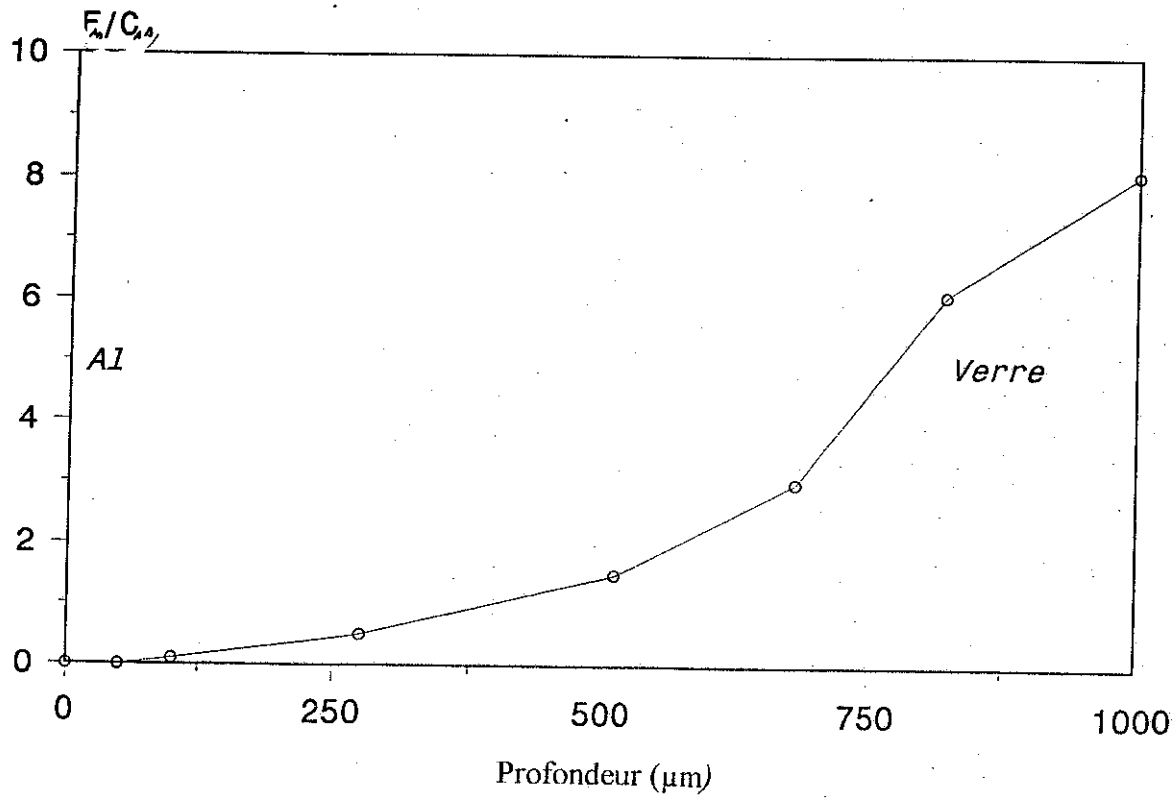
Graphique 54 : Profils de concentration "microtomie-E.S.C.A." de plaques contenant 10% de MF100 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage".



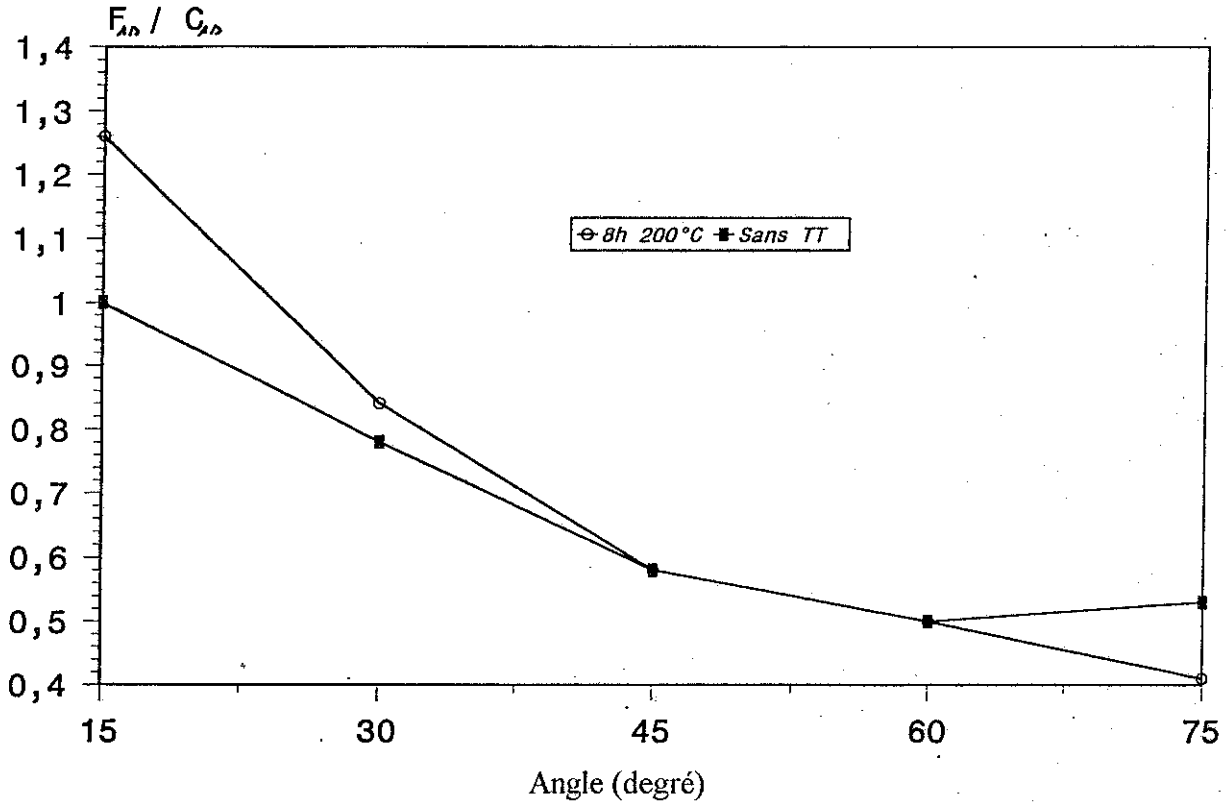
Graphique 55 : Profils de concentration "microtomie-E.S.C.A." de plaques contenant 10% de MF111 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage". Influence de la nature du support et du traitement thermique (air)



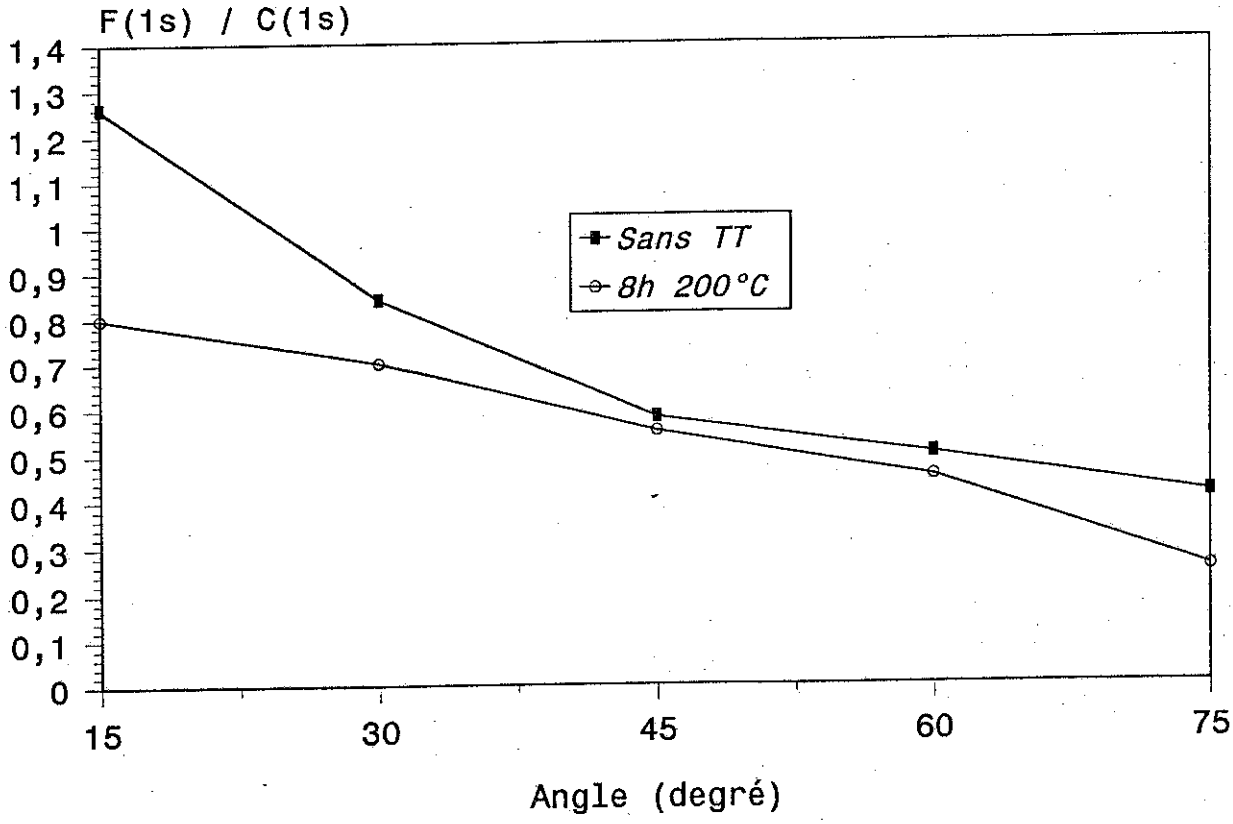
Graphique 56 : Profils de concentration par "line scan -T.O.F S.I.M.S." de plaques contenant 10% de MF100 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage". Influence du traitement thermique (air)



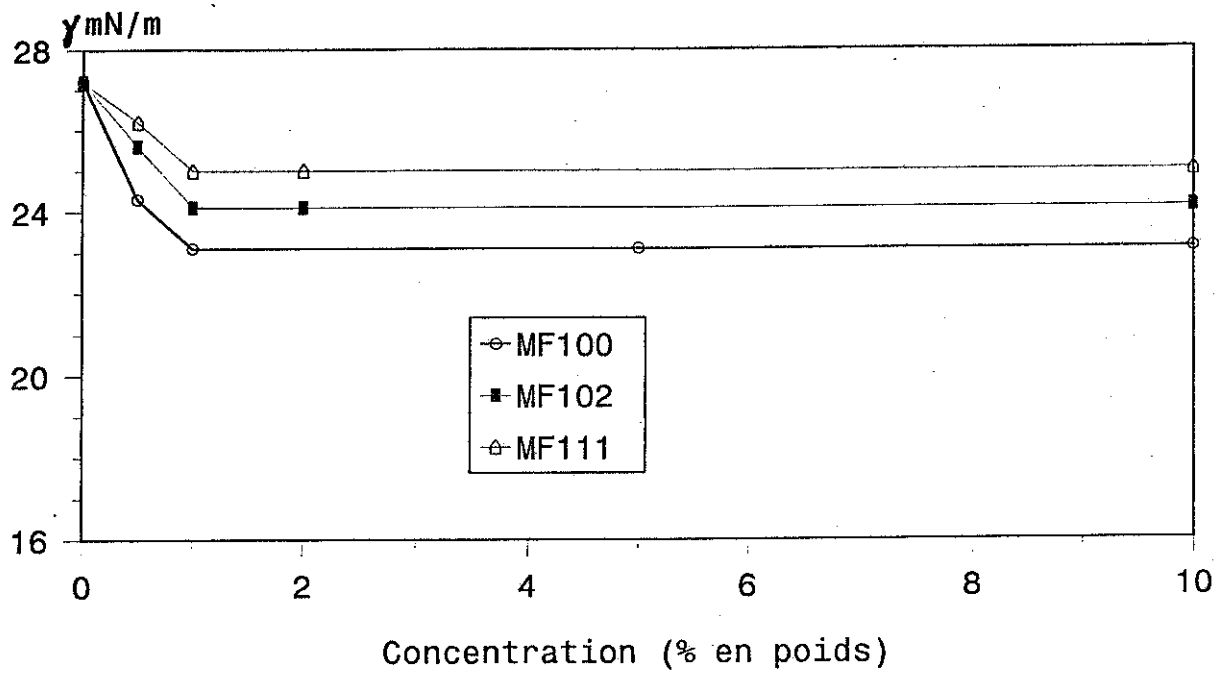
Graphique 57 : Profils de concentration "microtomie-E.S.C.A." de plaques contenant 10% de MF111 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage". Influence de la nature du support.



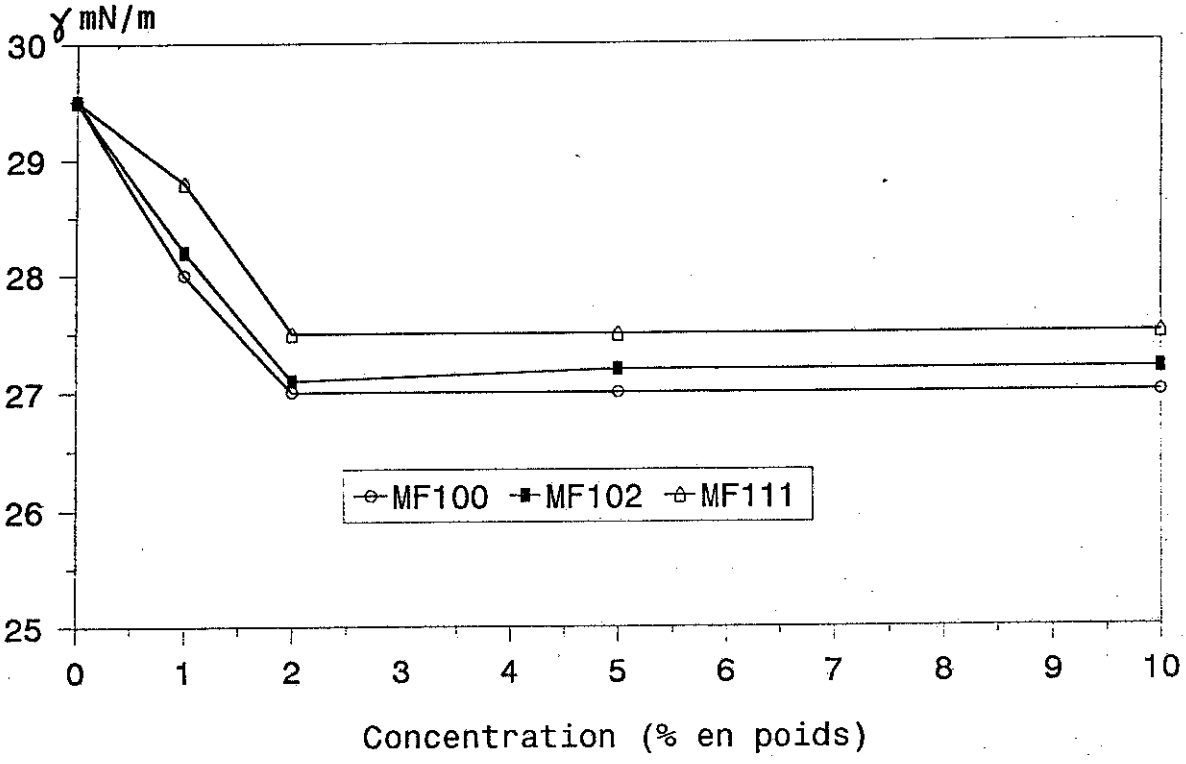
Graphique 58 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. en fonction de l'angle de mesure . Film formé par S.C. contenant 10 % en poids de MF111 incorporé dans une matrice de PS et déposé sur un support de W.



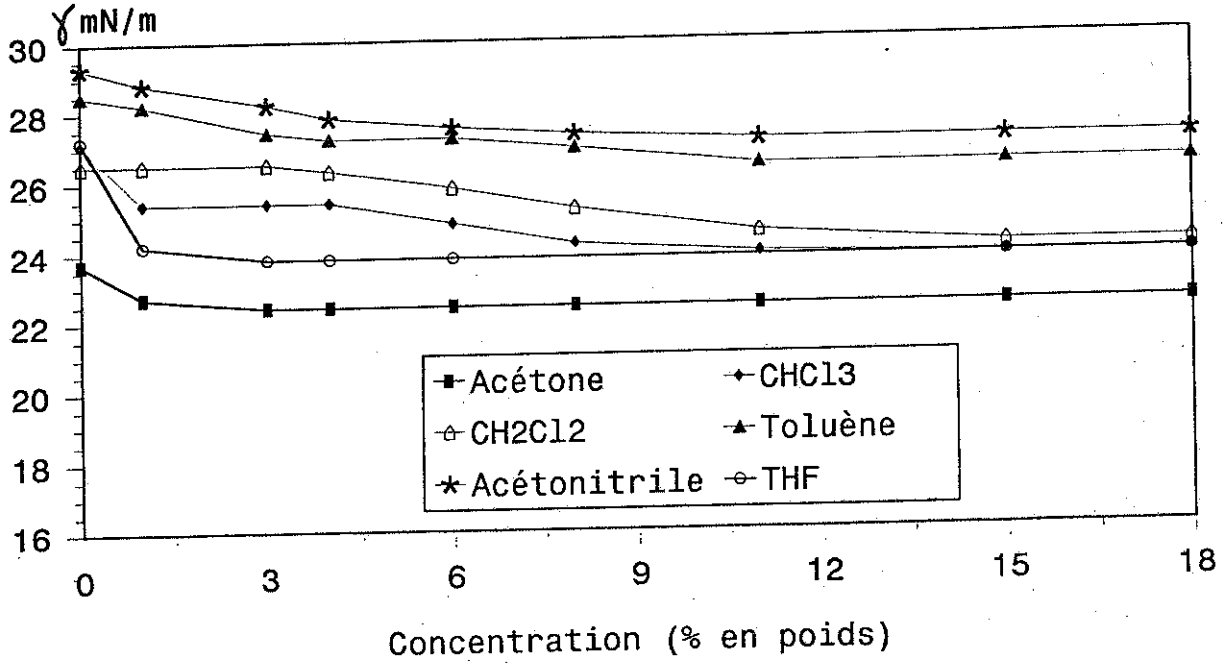
Graphique 59 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A. en fonction de l'angle de mesure . Film formé par S.C. contenant 10 % en poids de MF111 incorporé dans une matrice de PMMA et déposé sur un support de W.



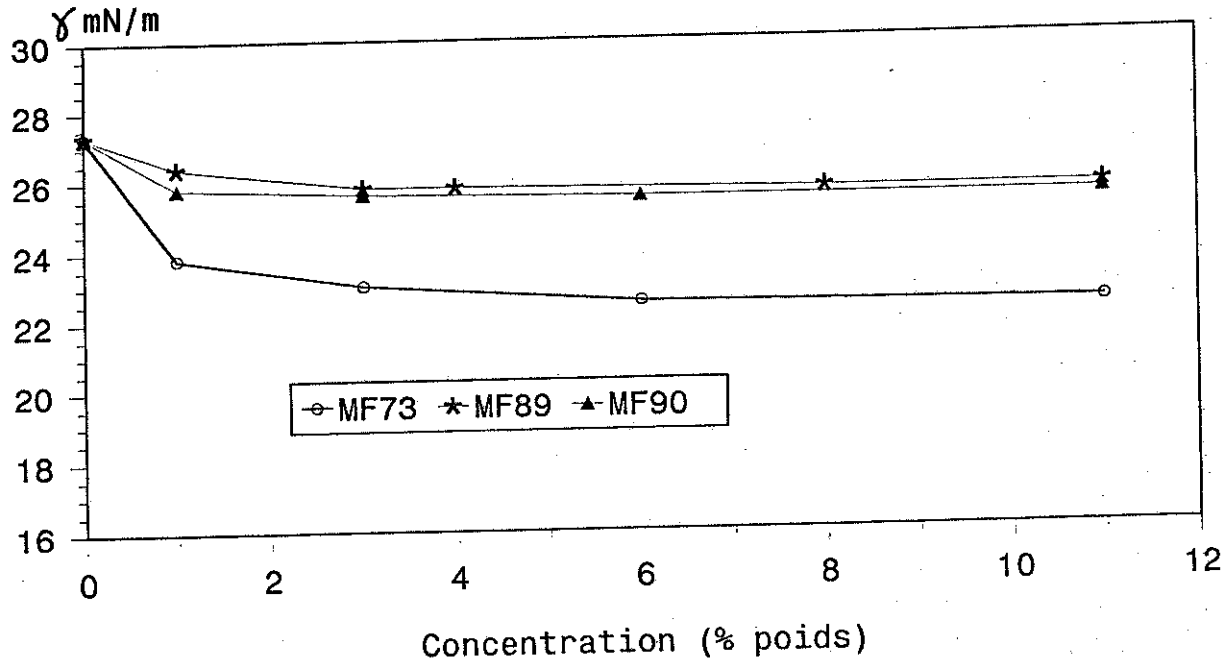
Graphique 60 : Tension superficielle (25°C) en solution obtenue par la méthode de la plaque de Wilhelmy en fonction de la concentration en copolymère en solution dans le THF.



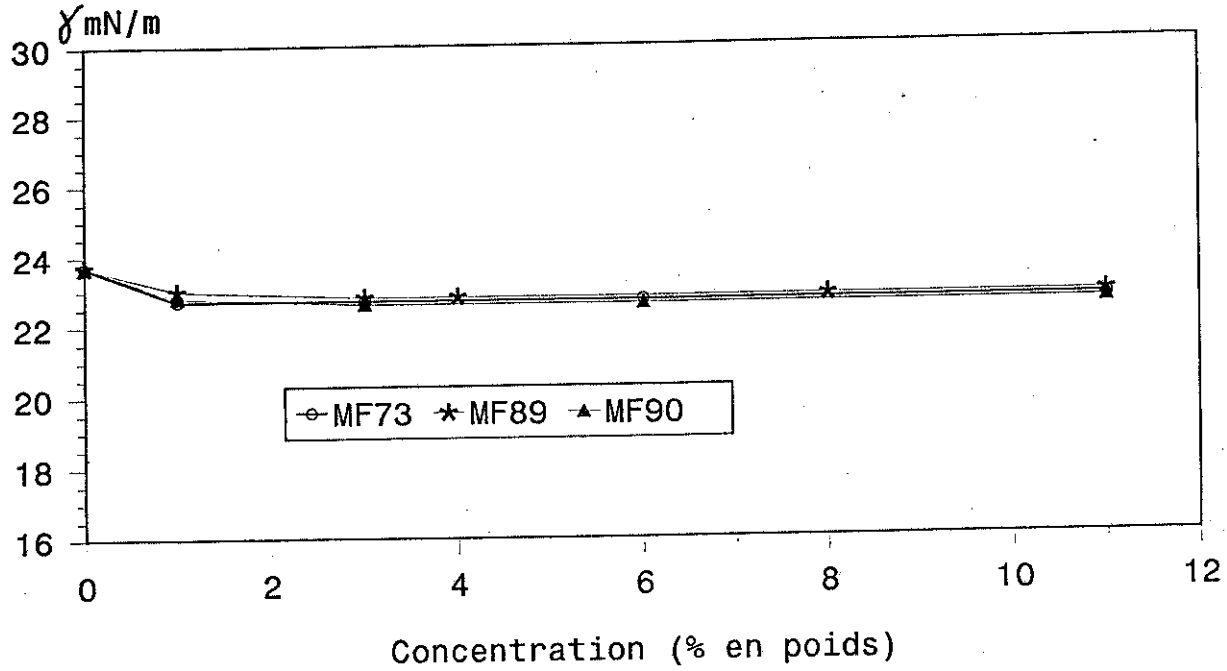
Graphique 61 : Tension superficielle à l'état fondu (200°C) déterminée par la méthode de la goutte pendante en fonction de la concentration en copolymère dans une matrice de PMMA



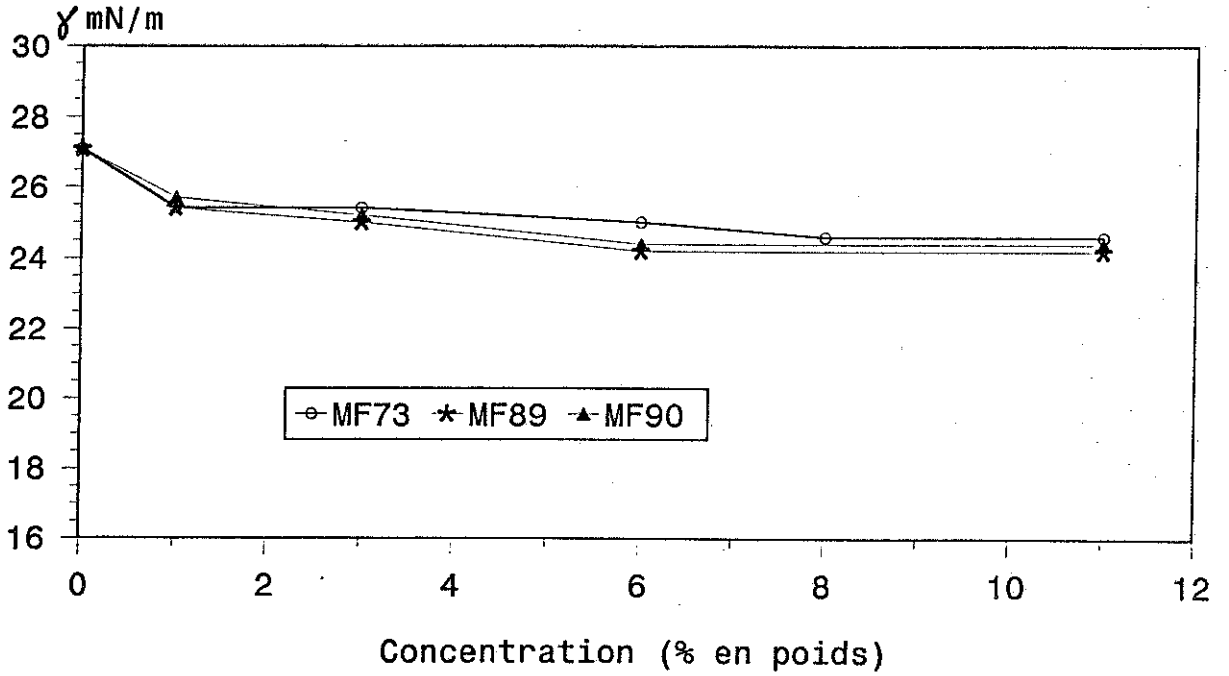
Graphique 62 : Tension superficielle (25°C) en solution obtenue par la méthode de la plaque de Wilhelmy en fonction de la concentration en MF73 en solution.



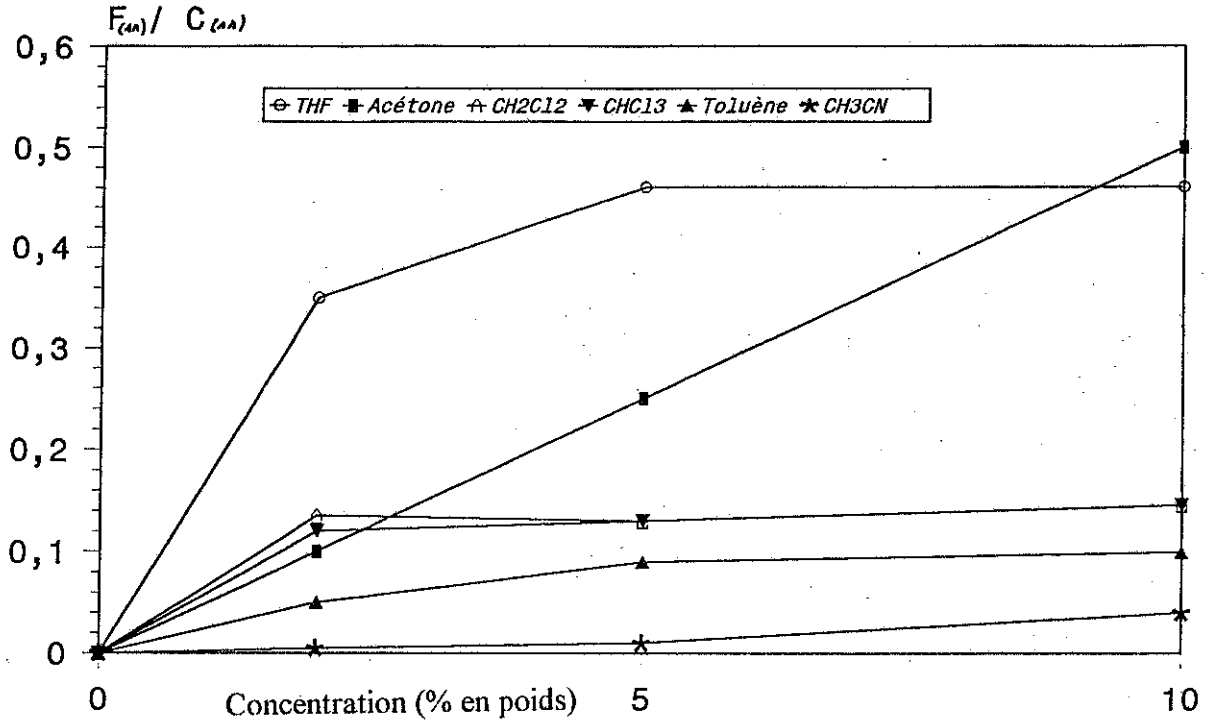
Graphique 63 : Tension superficielle (25°C) en solution obtenue par la méthode de la plaque de Wilhelmy en fonction de la concentration en polymère en solution dans le THF.



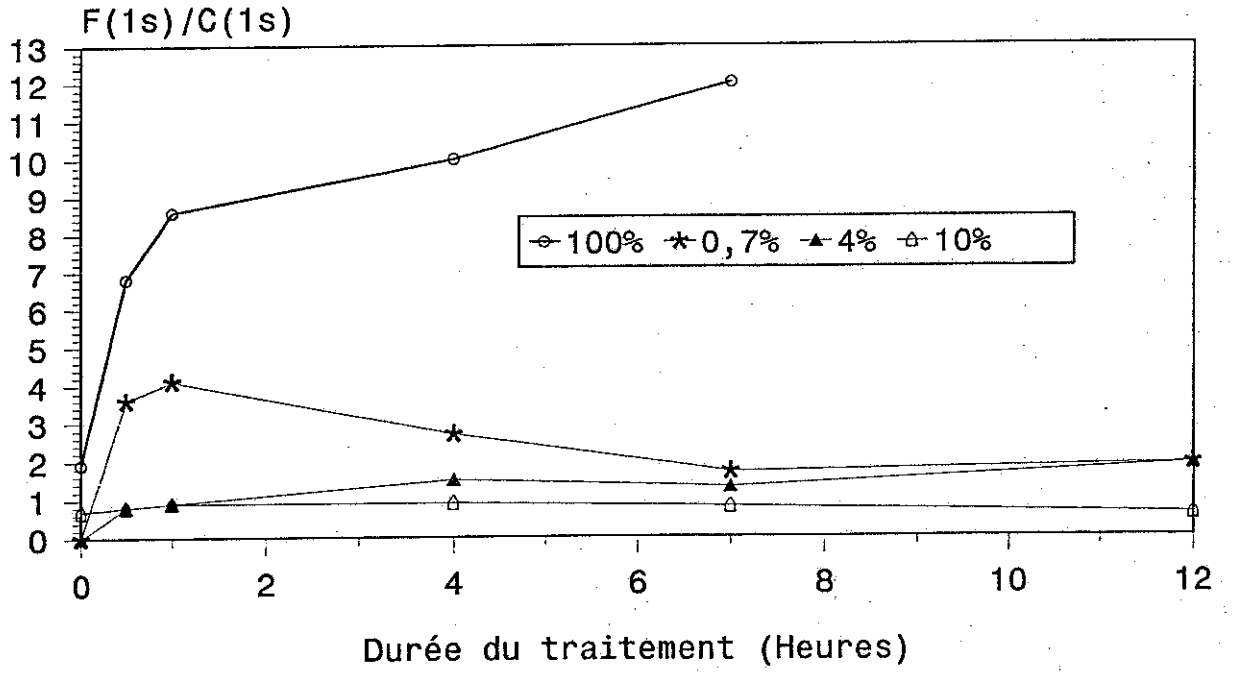
Graphique 64 : Tension superficielle (25°C) en solution obtenue par la méthode de la plaque de Wilhelmy en fonction de la concentration en polymère en solution dans l'acétone.



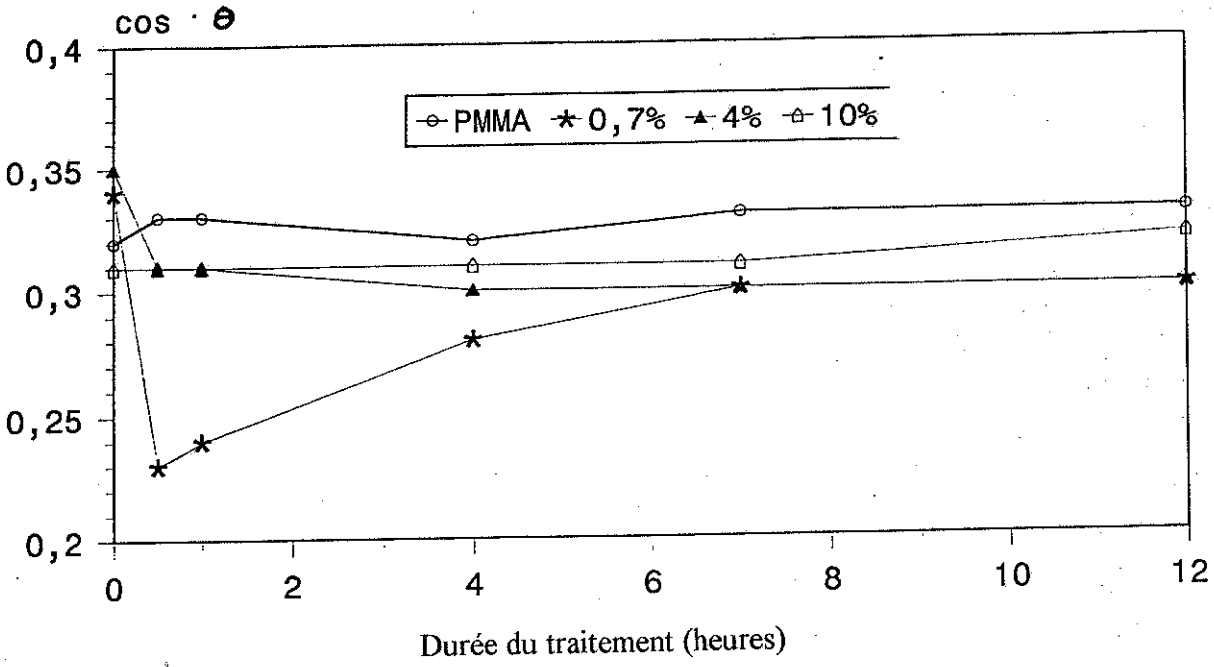
Graphique 65 : Tension superficielle (25°C) en solution obtenue par la méthode de la plaque de Wilhelmy en fonction de la concentration en polymère en solution dans le chloroforme.



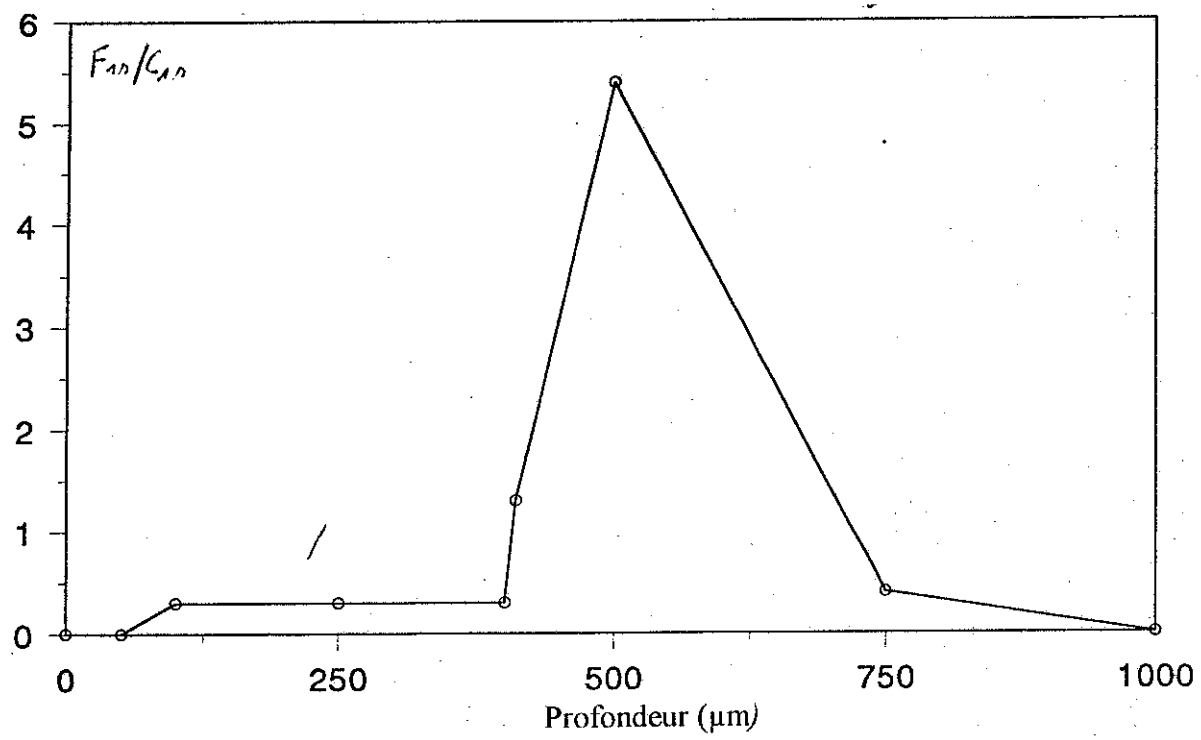
Graphique 66 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la concentration MF73 incorporé dans une matrice de PMMA. Film formé par E.L. sur un support de W.



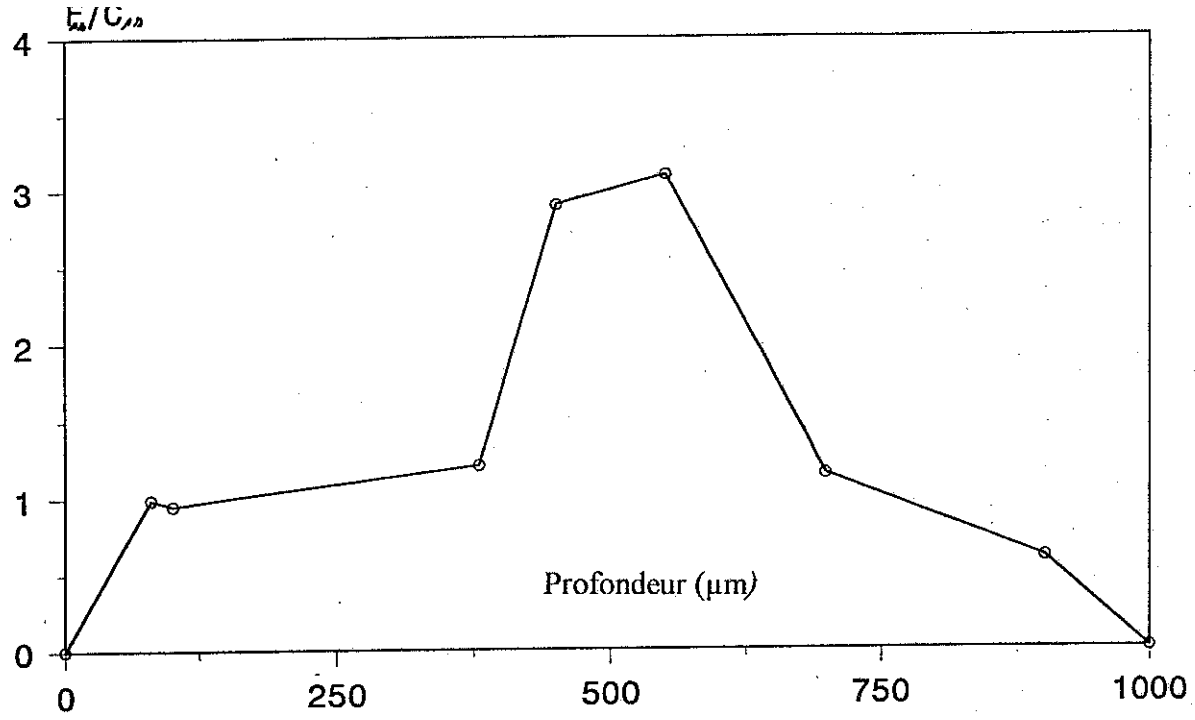
Graphique 67 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la durée du traitement thermique (200°C, air). Plaques contenant divers % de MF73 incorporé dans une matrice de PMMA et formées par "malaxage-pressage".



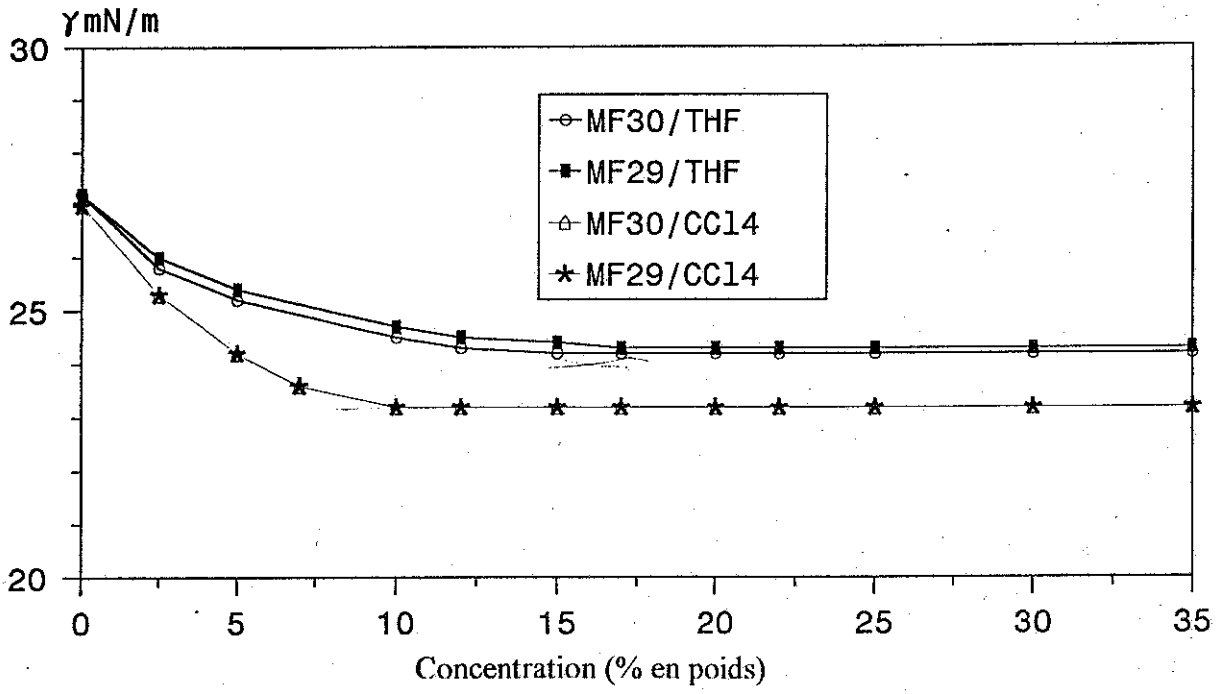
Graphique 68 : Angle de contact "eau-polymère" en fonction de la durée du traitement thermique (200°C, air). Plaques contenant divers % de MF73 incorporé dans une matrice de PMMA et formées par "malaxage-pressage".



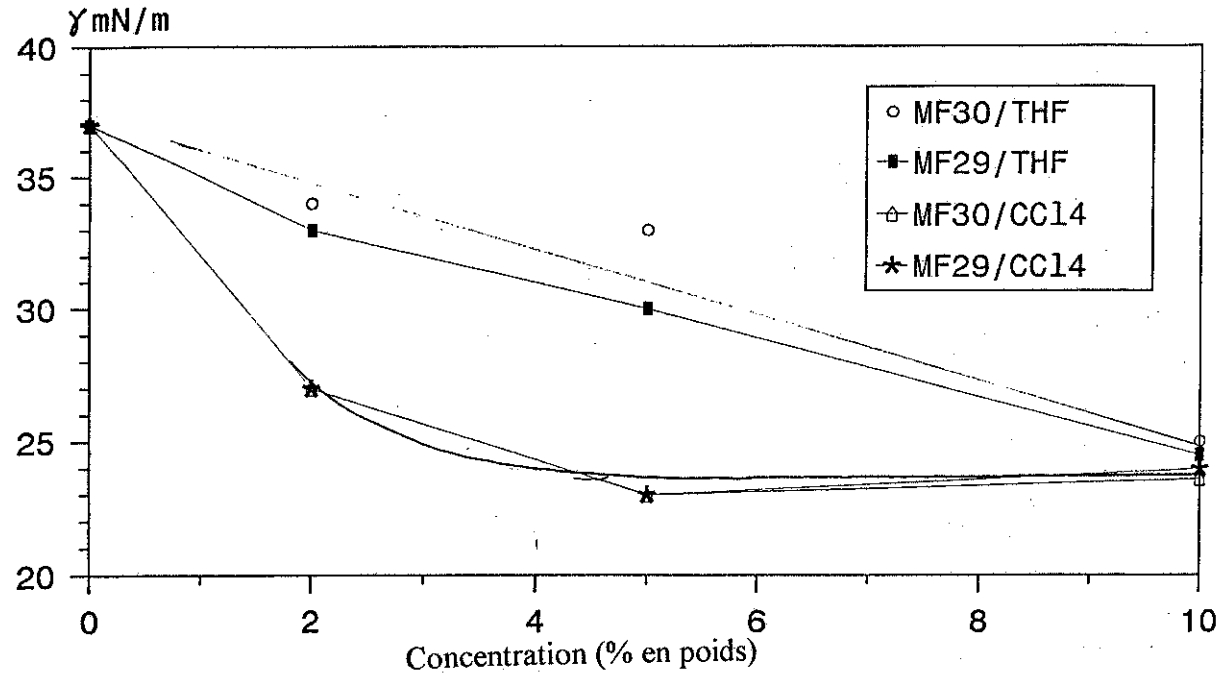
Graphique 69 : Profils de concentration "microtomie-E.S.C.A." de plaques contenant 10% de MF73 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage".



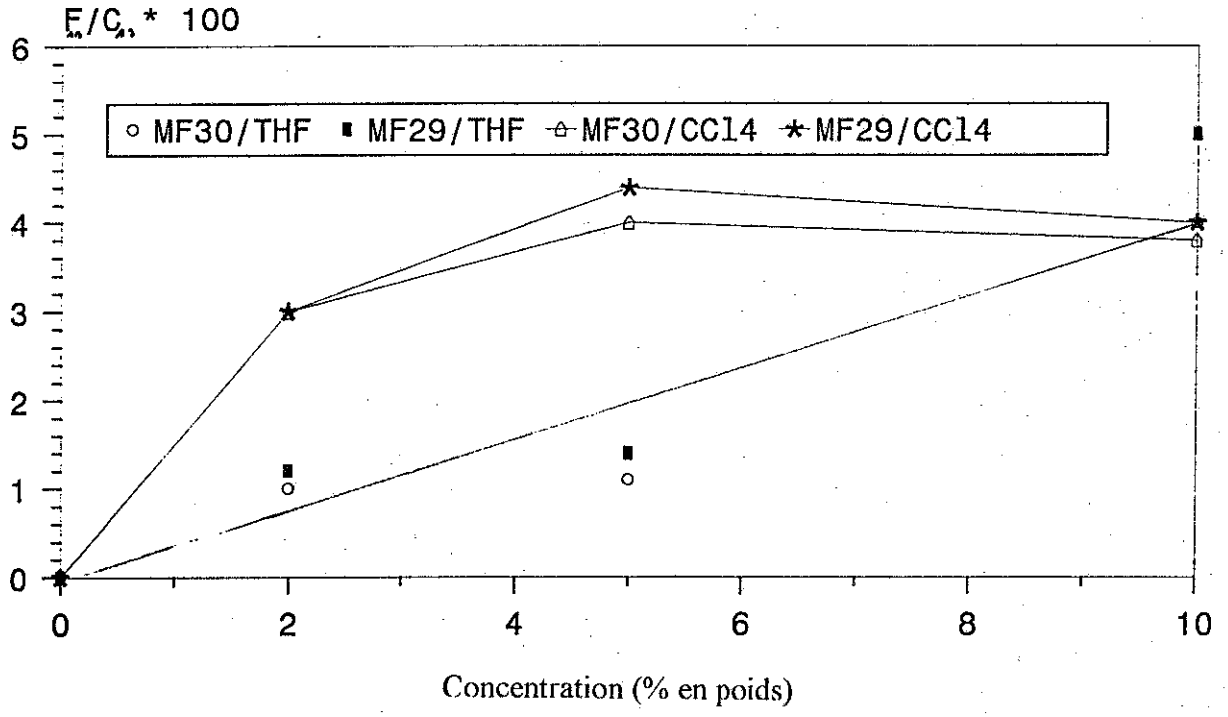
Graphique70 : Profils de concentration "microtomie-E.S.C.A." de plaques contenant 10% de MF28 incorporé dans une matrice de PMMA. Plaque formée par "malaxage-pressage".



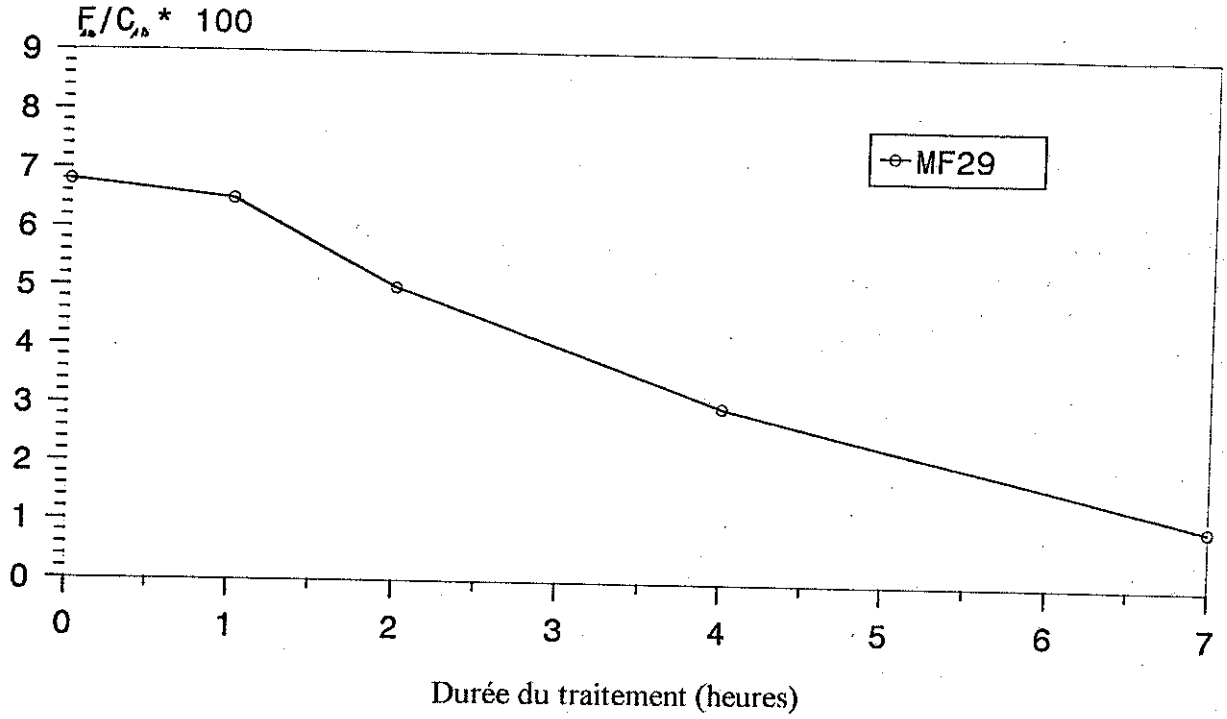
Graphique 71 : Tension superficielle (25°C) en solution obtenue par la méthode de la plaque de Wilhelmy en fonction de la concentration en polymère en solution.



Graphique 72 : Tension superficielle obtenue par la méthode des "cotons tiges" en fonction de la concentration en polymère incorporé dans une matrice de PS. Film formé par E.L. sur un support de W.



Graphique 73 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la concentration en polymère incorporé dans une matrice de PS. Film formé par E.L. sur un support de W.



Graphique 74 : Rapport F/C obtenu par E.S.C.A à l'interface "air-polymère", en fonction de la durée du traitement thermique (200°C, air). Plaques contenant 5% en poids de MF29 incorporé dans une matrice de PS. Plaque formée par "malaxage-pressage"