

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hadj Lakhdar de Batna
Faculté des Sciences

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER EN CHIMIE

Option : CHIMIE ORGANIQUE

Présenté par :

SOUKEHAL HANENE

***Photogreffage de l'acétate de vinyle
sur les films de polyéthylène basse
densité: Synthèse et caractérisation***

Soutenu le

devant la commission d'examen :

A. DIBI, Pr

Université de Batna

Président

T. BENDAIKHA, Pr

Université de Batna

Rapporteur

D. BENACHOUR, Pr

Université de Sétif

Examineur

T. SADOUN, Pr

Université de Béjaia

Examineur

S. BENFARHI, M.C

Université de Batna

Examineur

Année 2006

Je dédie ce travail

A tous ceux qui me sont chers

*A mes très chers **parents***

*A ma chère sœur **warda***

*A mes chers frères surtout **malik***

*A toute ma **famille***

*A mon amie **leila***

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie et de Photochimie Macromoléculaire sous la direction de Monsieur **Tahar BENDAIKHA** Professeur de Chimie à l'Université de BATNA.*

*Mes remerciements, avant tous, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.*

*A monsieur **Tahar BENDAIKHA** qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide au cours de ce travail, ses conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.*

*Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur **A. DIBI** qui a bien voulu présider le jury de ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.*

*Je tiens à remercier Messieurs : le Professeur **D.BENACHOUR** de l'Université de SETIF, le Professeur **T.SADOUN** de l'Université de BEJAIA et le Docteur **S. BENFARHI** de l'Université de BATNA qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.*

Je tiens également à remercier particulièrement : M^{elle} K.Oulmi, M^{elle} S. Dridi, M^{elle} H. Harkat et M^{elle} F. Bitam pour leurs conseils, aides et soutiens qu'ils m'ont apporté au cours de la réalisation de ce travail.

*Enfin je n'oublie pas d'adresser tous mes remerciements à mes copines : **ABLA**, **HABIBA**, **LYNDA**, **BIKA**, **FAIROUZ**, **SOUHILA**, **NADJET**, **HABIBA** pour leur gentillesse et l'ambiance qu'elles ont su créer au Laboratoire.*

Et à tout ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce Mémoire de Magister.

"ربي اشرح لي صدري ويسر

لي أمري"

Listes des abréviations

AA	Acide acrylique
AM	Acide méthacrylique
AV	Acétate de vinyle
BP	Benzophénone
CIS	Conversion inter système
FT-IR	Infra rouge à transformé de Fourier
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PAV	Poly (acétate de vinyle)
PVA	Poly (alcool vinylique)
PEBD-g-PAV	Polyéthylène-greffé-Poly (acétate de vinyle)
PEBD-g-PVA	Polyéthylène-greffé-Poly (alcool vinylique)
STY	Styrène
TXT	Thioxanthone
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolet

Table des matières

Page

<u>INTRODUCTION:</u>	1
<u>CHAPITRE I: GENERALITES SUR LA PHOTOPOLYMERISATION ET SUR LA MODIFICATION DES SURFACES DE POLYMERES</u>	5
1. Notions de photopolymérisation	6
1.1. Principe de base	6
1.2. Mécanismes réactionnels	6
1.2.1. Polymérisation cationique	6
1.2.2. Polymérisation radicalaire	7
1.2.2.1. Réaction de photoamorçage	7
1.2.2.2. Réaction de propagation	8
1.2.2.3. Réaction de terminaison	9
1.3. Détermination de la vitesse de la photopolymérisation	10
1.4. Rendement quantique de photopolymérisation	14
2. Processus de formation des radicaux libres	15
2.1. Formation de radicaux par fragmentation homolytique	17
2.2. Formation de radicaux par arrachement d'hydrogène	18

<i>3. Généralités sur la modification des surfaces de polymères</i>	21
<i>3.1. Traitement de surfaces par rayonnements</i>	22
<i>3.1.1. Activation par rayonnements ionisants</i>	23
<i>3.1.2. Activation par rayonnements lumineux</i>	24
<i>3.1.3. Activation par Plasma froid</i>	25
<i>3.2. Caractérisation des surfaces</i>	27
<u>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE</u>	28
<i>1. Produits utilisés</i>	29
<i>1.1. Film de base</i>	29
<i>1.2. Solvants</i>	29
<i>1.3. Monomères</i>	30
<i>1.4. Photoamorceurs</i>	31
<i>2. Préparation des échantillons</i>	32
<i>3. Hydrolyse des films greffés</i>	33
<i>3.1. Taux de gonflement</i>	33
<i>4. Irradiation</i>	34
<i>4.1. Techniques d'irradiation</i>	34
<i>4.2. Dispositif d'irradiation</i>	35
<i>5. Méthodes de mesure et d'analyse</i>	36

5.1. Gravimétrie	36
5.2. Spectroscopie IR	36
5.3. Spectroscopie UV-visible	36
5.4. Mesure de l'angle de contact	37

CHAPITRE III : ETUDE CINETIQUE DU PHOTOGREFFAGE DE L'ACETATE DE VINYLE SUR DES FILMS DE POLYETHYLENE BASSE DENSITE EN PHASE LIQUIDE

1. Greffage par photopolymérisation	40
2. Influence de l'atmosphère de réaction	44
3. Influence de la composition de la formulation	49
3.1. Influence de la nature du photoamorceur	49
3.2. Influence de la nature du solvant	54
3.3. Influence de la concentration du monomère	58
3.4. Influence de la nature du monomère	61
4. Propriétés de mouillage de surface des films de polyéthylène greffé	65
4.1. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie FT/IR	66
4.2. Détermination du taux de gonflement	69
4.3. Mesure de l'angle de contact	71

CONCLUSION:

74

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

78

INTRODUCTION

La chimie des réactions et de fonctionnalisation des polymères a suscité une grande curiosité pendant les deux dernières décennies [1,2]. Récemment, une attention particulière a été consacrée à la modification des surfaces de polymère, la surface du matériau est parfois plus importante que la phase en “bloc” ou interne du polymère [3,4]. Le polyéthylène et les autres polymères aliphatiques sont largement répandus dans divers champs d'application, en raison de leurs excellentes propriétés telles que l'élasticité et l'isolation [5,6]. Ainsi, certains matériaux polymères ne possèdent pas toujours les propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation finale dans différents domaines. Le problème est lié essentiellement au caractère hydrophobe et apolaire, c'est à dire, à la surface chimiquement inerte, à la faible tension superficielle, et à l'angle de contact élevé avec l'eau et d'autres liquides polaires [7-10], qui les empêchent d'être appliqués à beaucoup de nouveaux champs. Donc, les surfaces apolaires non traitées ont souvent des problèmes défavorables dans l'adhérence, l'enduction, la teinture, la coloration, les techniques séparatives et l'emballage [11-13]. Pour cette raison, la modification chimique des polymères est devenue un secteur important de recherche dans l'industrie de polymère [14,15]. Aujourd'hui, la modification contrôlée des propriétés des polymères induite par l'interaction des faisceaux de particules énergétiques, des photons et les plasmas sont devenue un champ d'une importance technologique considérable [16-19]. Il peut être utilisé pour améliorer les propriétés d'adhésion des revêtements aussi bien que la mouillabilité, l'impression des polymères par un changement de morphologie et de propriétés chimiques de surface [20]. Par ailleurs, il est souhaitable que la plupart des matériaux polymères soient fonctionnalisés ou ayant une surface hydrophile ; cette réaction chimique qui implique l'incorporation soit : des éléments spéciaux (oxygène, azote, fluor, etc.), ou des groupes (hydroxyle, carbonyle, carboxylate, etc.) et le greffage de

monomères spéciaux est réalisé par les procédés de modification de surface [21]. La fonctionnalisation permet de créer à la surface du support des fonctions chimiques réactives, qui permettent la fixation par liaison covalente d'une autre molécule ou augmenter la cohésion par liaison d'hydrogène entre les substrats et les adhésifs [16].

Depuis les travaux d'Oster et coll dans les années 50 [22,23], seul quelques chercheurs se sont rendus compte de l'importance de la méthode de modification de surface par photogreffage. Au contraire, la plupart des chercheurs ont concentré leur effort principalement sur la polymérisation de greffons par rayons γ [24,25].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés en premier lieu aux réactions de greffage en surface par irradiation ultraviolette; c'est une méthode simple, efficace et rapide. Ces réactions sont limitées à la surface des polymères sans affecter les propriétés en masse, et elles donnent une couche mince de polymère greffé qui peut être utilisé comme une membrane échangeuse d'ions avec des propriétés spécifiques de surface telles que la mouillabilité, la solubilité, l'affinité pour les colorants [7,26].

L'objectif de cette étude est de synthétiser une membrane par le processus de greffage photochimique de l'acétate de vinyle (AV) sur la surface du film de polyéthylène basse densité (PEBD) par une technique d'irradiation directe à travers le film en contact avec la solution de monomère vinylique et d'évaluer l'importance des différents facteurs sur la réaction de greffage de ce dernier dans une première étape. Ensuite, hydrolyser les chaînes greffées pour convertir la fonction acétate (OCOCH_3) en fonction alcool (OH) et rendre la surface du polymère plus hydrophile. Enfin, étudier l'effet de cette transformation sur le gonflement et l'angle de contact des films hydrolysés.

Ce mémoire est divisé en trois parties séparées : dans la première partie, nous avons rappelé les principes fondamentaux de la photopolymérisation et les principales méthodes pour la modification de surfaces des polymères. La deuxième partie est consacrée à la description du protocole expérimental utilisé dans cette étude à la méthode employée pour l'évaluation du taux de greffage au cours du temps d'irradiation et le taux de gonflement des films greffés. Enfin, la dernière partie de ce travail est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de l'étude de la cinétique de photogreffage de l'acétate de vinyle sur les films de polyéthylène basse densité et les effets des différents paramètres sur la réaction de greffage de ce monomère, et les propriétés de mouillabilité des films hydrolysés contenant des chaînes greffées de poly (alcoolvinylique).

CHAPITRE I

*Généralités sur la
photopolymérisation et sur la
modification des surfaces de
polymères*

1. Notions de photopolymérisation

1.1. Principe de base

Une réaction de photopolymérisation est, par définition, une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Une fois la réaction amorcée, le monomère fluide est alors transformé en un solide. Afin d'amorcer la réaction, on ajoute un ou plusieurs photoamorceurs à la formulation. Ensuite les étapes de la réaction sont les mêmes que pour une polymérisation conventionnelle : propagation puis terminaison.

Ces systèmes sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme le séchage des adhésifs, des encres d'imprimerie, des résines dentaires et des revêtements protecteurs ou encore la fabrication de plaques d'impression ou de circuits imprimés en microélectronique [27-29]. La rapidité du processus de séchage ou du durcissement, l'absence de solvant dans les formulations, la faible consommation d'énergie et la possibilité de choisir avec précision les zones que l'on veut irradier sont là ses principaux avantages [27].

1.2. Mécanismes réactionnels

On distingue deux principaux mécanismes de photopolymérisation : cationique ou radicalaire.

1.2.1. Polymérisation cationique

La photopolymérisation cationique présente l'avantage de ne pas être sensible à l'oxygène de l'air. De plus, lorsqu'on arrête l'irradiation, la polymérisation continue car la réaction de terminaison n'a lieu qu'en présence d'impuretés. De plus, ce type de polymérisation permet d'obtenir

une meilleure adhésion sur le support recouvert par la résine. Les monomères concernés sont les époxydes et les éthers vinyliques [27,30].

1.2.2. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est la plus répandue. Dans le cas particulier des rayonnements ultraviolets, elle concerne les molécules comportant des insaturations vinyliques tels que les acrylates, l'acétate de vinyle, les méthacrylates ou les polyesters insaturés. Les acétates sont parmi les monomères les plus réactifs polymérisant par voie radicalaire. L'inconvénient majeur de ce mécanisme de polymérisation est la forte inhibition par l'oxygène de l'air qui désactive les états excités ou capte les espèces réactives et empêche le démarrage de la polymérisation.

Une réaction de polymérisation radicalaire d'un monomère en présence d'un photoamorceur fait intervenir comme espèces actives des radicaux libres produits d'une réaction photochimique. Ce processus de polymérisation se déroule en trois étapes successives [27,31-34] :

- ★ Réaction de photoamorçage
- ★ Réaction de propagation
- ★ Réaction de terminaison

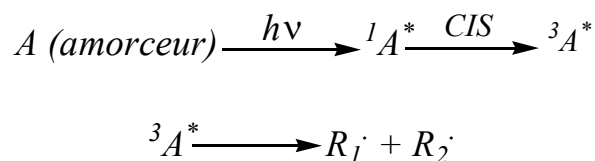
1.2.2.1. Réaction de photoamorçage

Cette réaction est également appelée photoinitiation résultant d'un processus photochimique. Elle comprend deux étapes :

A. Génération des radicaux primaires

L'action de la lumière UV ou visible sur des photoamorceurs génère la production de radicaux libres ou primaires $R^\bullet$ qui résultent de la rupture

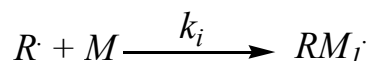
homolytique de la liaison covalente, du transfert d'électrons ou du complexe de transfert de charge.



${}^3A^*$: état triplet T_1

B. Amorçage

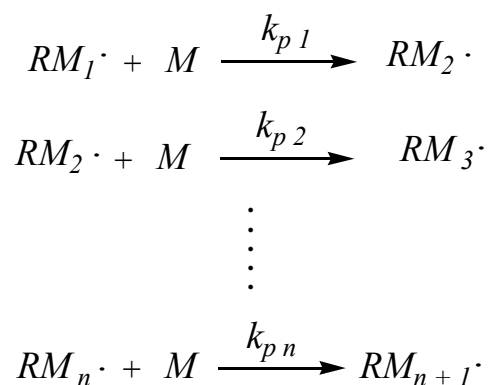
Le radical primaire formé se fixe sur la double liaison du monomère M en donnant un radical alkyl capable de propager la réaction de polymérisation en chaîne.



k_i : la constante de vitesse d'amorçage.

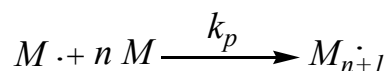
1.2.2.2. Réaction de propagation

La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par addition successive d'unités monomères sur le « macroradical » :



$k_{P1}, k_{P2}, \dots, k_{Pn}$: constantes de vitesse de propagation

Pour des taux de conversion faibles, la réactivité des macroradicaux est indépendante de la longueur de la chaîne qui les porte, ce qui simplifie l'équation chimique de propagation qui peut se mettre sous la forme :



avec : $k_p = k_{p1} = k_{p2} = \dots = k_{pn}$

La vitesse de propagation V_p qui exprime la variation de la concentration du monomère au cours de l'avancement de la réaction est donnée par la relation :

$$V_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M \cdot] \quad (1)$$

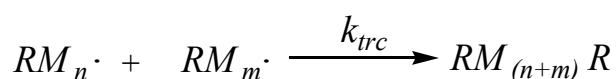
Dans laquelle $[M]$ représente la concentration du monomère et $[M \cdot]$ la concentration des radicaux propageants.

1.2.2.3. Réaction de terminaison

Cette réaction met en jeu deux macroradicaux en croissance. Dans cette étape les radicaux formés se détruisent mutuellement par paire de divers types de radicaux selon un processus de recombinaison ou de dismutation.

A. Par recombinaison :

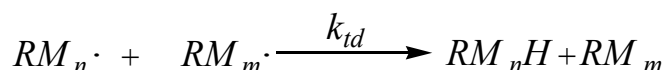
Dans la réaction de recombinaison, les deux macroradicaux s'additionnent en formant une liaison covalente en produisant une chaîne plus longue.



k_{trc} : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

B. Par dismutation

Lors de la réaction de dismutation, un des deux macroradicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'un atome d'hydrogène conduisant à deux chaînes polymères, dont l'une possède une extrémité insaturée. Le résultat global peut s'écrire :



K_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation.

La nature de la réaction de terminaison diffère d'un monomère à l'autre, ce qui permet de donner une constante de vitesse de terminaison globale k_t avec :

$$k_t = k_{trc} + k_{td}$$

La vitesse de terminaison dans le cas d'une interaction bimoléculaire entre les radicaux est définie par la relation :

$$V_t = k_t [M\cdot]^2 \quad (2)$$

1.3. Détermination de la vitesse de la polymérisation

Comme la concentration de monomère disparaissant dans l'étape d'amorçage est trop faible par rapport à celle consommée dans la phase de propagation, la vitesse de polymérisation est pratiquement égale à la vitesse de propagation :

$$V_P = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M\cdot] \quad (3)$$

Selon l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire des centres actifs, on considère que la concentration des différents radicaux libres $[M\cdot]$ produits

dans le milieu réactionnel reste quasiment stationnaire. Dans cet état, la vitesse de la variation de la concentration en espèces actives intermédiaires est beaucoup plus faible que leur vitesse de formation ou de disparition. Cette quantité reste constante durant toute la polymérisation si la vitesse de terminaison V_t de la chaîne est égale à la vitesse d'amorçage V_p . Si cette condition n'est pas vérifiée, on doit arrêter la réaction, ou alors on risque l'explosion [30].

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire peut être décrite par les équations suivantes :

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = V_i - k_t [M\cdot]^2 = 0 \quad (4)$$

d'où

$$[M\cdot] = \left(\frac{V_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

L'expression de la vitesse de polymérisation sera donc :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] V_i^{1/2} \quad (6)$$

Cette expression est générale pour toutes les réactions de polymérisation radicalaires. La quantité V_i représente la vitesse d'amorçage. Dans le cas d'un amorçage thermique, elle s'exprime par :

$$V_i = 2 f k_d [A] \quad (7)$$

En cas d'un amorçage photochimique, V_i est reliée directement au rendement quantique Φ_i de formation de radicaux primaires et à l'intensité lumineuse absorbée I_a :

$$V_i = \Phi_i \times I_a \quad (8)$$

L'intensité lumineuse absorbée est liée à l'intensité lumineuse incidente I_0 par l'équation suivante:

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-D_A}) \quad (9)$$

où D_A représente la densité optique du photoamorceur. Selon la loi de Beer-Lambert, D_A est définie par la relation :

$$D_A = \varepsilon_\lambda \times l \times [A] \quad (10)$$

dans laquelle l représente l'épaisseur de l'échantillon irradié (cm),

$[A]$: la concentration initiale du photoamorceur ($mole.l^{-1}$).

ε_λ : Le coefficient d'absorption molaire du photoamorceur à la longueur d'onde λ ($mole^{-1}.l. cm^{-1}$).

A partir de la combinaison des relations (8), (9) et (10), l'expression de la vitesse de polymérisation dans le cas d'un amorçage photochimique devient:

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\Phi_t I_0 \left(1 - 10^{-\varepsilon_\lambda \times l \times [A]} \right) \right)^{1/2} \quad (11)$$

On constate que la vitesse de la photopolymérisation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse incidente dans le cas d'une terminaison bimoléculaire des chaînes macromoléculaires.

Si la terminaison a lieu selon un processus monomoléculaire :

$$V_t = k_t [M.]$$

V_p devient directement proportionnelle à I_0 .

Aux faibles concentrations en photoamorceur, la vitesse de polymérisation varie linéairement avec la concentration du photoamorceur $[A]$ puisque le terme $(1 - 10^{-D_A})$ peut être assimilé à D_A pour des densités optiques faibles. Ainsi, la vitesse de polymérisation peut s'écrire sous la forme :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\Phi_t I_0 \varepsilon_\lambda \times l \times [A] \right)^{1/2} \quad (12)$$

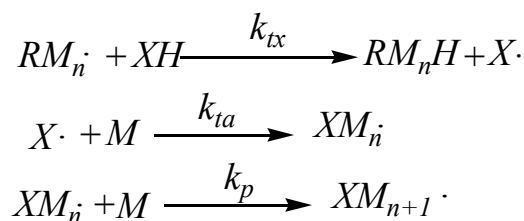
Le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ est une caractéristique du système monomère. Il est indépendant du mode d'amorçage et mesure la probabilité du monomère à produire une réaction en chaîne.

Dans les systèmes visqueux et solides, le processus de terminaison entre les radicaux est fortement affecté que la propagation. Ainsi, on remarque que le rapport $k_p/k_t^{1/2}$ et la vitesse de polymérisation augmente considérablement au cours du processus de polymérisation conduisant à un effet d'autoaccélération ou effet de gel.

D'autre part, on notera que la vitesse relative de polymérisation dépend également du flux lumineux absorbé par l'amorceur :

$$\frac{V_p}{[M]} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\Phi_t I_a \right)^{1/2} \quad (13)$$

Lorsque la chaîne en croissance réagit avec un autre composé, autre que le monomère, on parle de transfert de chaîne. Cette réaction peut se produire avec le solvant, une impureté, une chaîne du polymère, un amorceur, un autre monomère ou un agent de transfert de chaîne du polymère, dont l'addition à faible concentration contrôle la masse molaire du polymère. Les équations cinétiques s'écrivent comme suit [30]:



où :

XH est le composé qui va réagir avec la chaîne en croissance (CCL_4 , RSH) ;

$X\cdot$ est le nouveau radical ($\cdot CCL_3$, $RS\cdot$) ;

k_{tx} , k_{ta} : constantes de vitesse de transfert.

1.4. Rendement quantique de photopolymérisation

La connaissance du rendement quantique est fondamentale dans les réactions photochimiques ; il traduit l'efficacité avec laquelle se produit une réaction photochimique par rapport à l'ensemble des processus de désactivation qui entrent en compétition [31,34,35]. Dans la réaction de photopolymérisation, le rendement quantique Φ_p correspond au nombre de doubles liaisons ayant polymérisé ou disparue après absorption d'un photon :

$$\begin{aligned}
 \Phi_p &= \frac{\text{Nombre de fonctions polymérisées pendant un temps donné}}{\text{Nombre de photons absorbés pendant le même temps}} \\
 &= \frac{V_p}{I_a}
 \end{aligned} \tag{13}$$

Pour évaluer Φ_p , il suffit donc de connaître la vitesse de la photopolymérisation V_p et le nombre de photons absorbés par unité de temps I_a . V_p peut être déterminée quantitativement par spectroscopie IR ou par d'autres techniques d'analyse et I_a par actinométrie différentielle ou par radiométrie [31, 32,36].

2. Processus de formation des radicaux primaires

La photopolymérisation consiste en la production d'espèces chimiques capables d'amorcer la réaction en chaîne et conduire à la formation de polymère. Les monomères vinyliques ne peuvent pas produire directement des espèces réactives efficaces par irradiation UV pour démarrer la polymérisation; il faut donc ajouter des composés photosensibles qui sont des molécules organiques, employées seules ou en mélange. En général, ce sont des cétones aromatiques qui absorbent les radiations lumineuses, dans l'UV et le visible, dans une première étape, et ensuite se décomposent pour produire des radicaux primaires selon un processus photochimique. Dans certains cas, on est aussi amené à incorporer des composés (photosensibilisateur), qui après absorption transfèrent à partir des états excités triplet (T) leur énergie aux molécules jouant le rôle d'accepteur ou réagissent chimiquement avec des additifs qui se fixent sur le monomère, en donnant un radical alkyl capable de propager la réaction de polymérisation en chaîne [34,37].

Les photoamorceurs, susceptible d'absorber les radiations ultraviolettes, comportent habituellement le chromophore benzoyle. Ce type de molécules doit manifester certaines propriétés spécifiques à leur utilisation telles que [34,38,39]:

- ★ Une bonne absorption de la lumière incidente dans le domaine de longueur d'onde 300-400 nm;
- ★ La formation des centres actifs par photolyse à partir de l'état excité triplet dont la durée de vie dépend essentiellement des substituants ;
- ★ Une solubilité dans les monomères réactives qui seront utilisés pour les réactions de photopolymérisation ;

- ★ Un bon rendement quantique de formation des espèces réactives.
- ★ Un faible coût, une haute stabilité au stockage et une absence de toxicité.

La formation des différentes espèces réactives est une fonction du mécanisme choisi et du système d'amorçage. En effet, chaque type de polymérisation nécessite un photoamorceur spécifique.

Les photoamorceurs capables de créer des espèces radicalaires se divisent en deux catégories [27, 32,37]:

- ★ Par fragmentation homolytique de la liaison carbone-carbonyle (*type I*);
- ★ Par arrachement d'un atome d'hydrogène ou par transfert d'électrons ou de proton (*type II*).

Certaines de ces substances sont représentées sur la *figure I.1* :

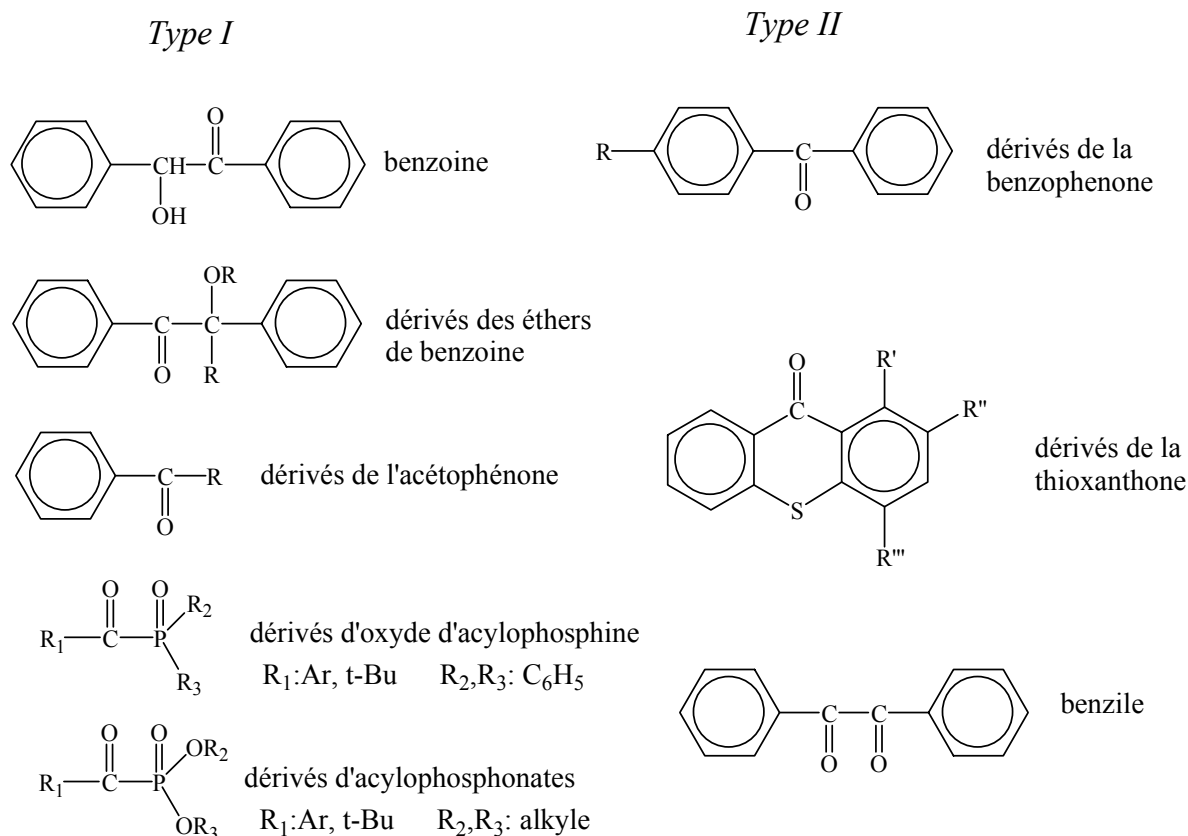


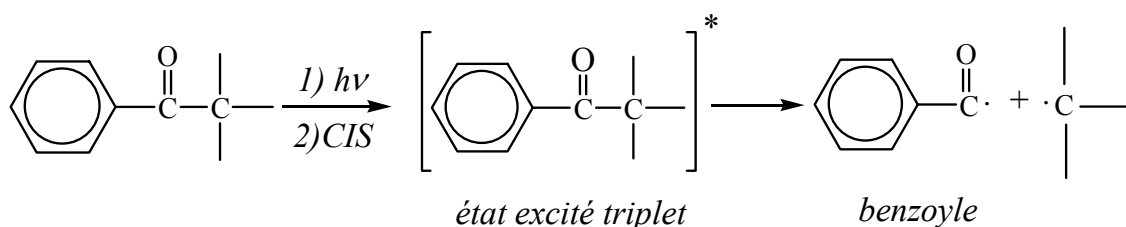
Figure I.1 : Structure des photoamorceurs

2.1. Formation de radicaux par coupure homolytique :

Les photoamorceurs de *type I* qui agissent selon la fragmentation directe sont principalement des cétones aromatiques : dérivés de la benzoïne ou de l'acétophénone qui absorbent à des longueurs d'ondes comprise entre 320-330 nm. Récemment, les dérivés d'oxyde d'acylophosphine et d'acylophosphonates ont été développés et qui absorbent les rayonnements UV à des longueurs d'ondes plus élevées, vers 380 nm [27].

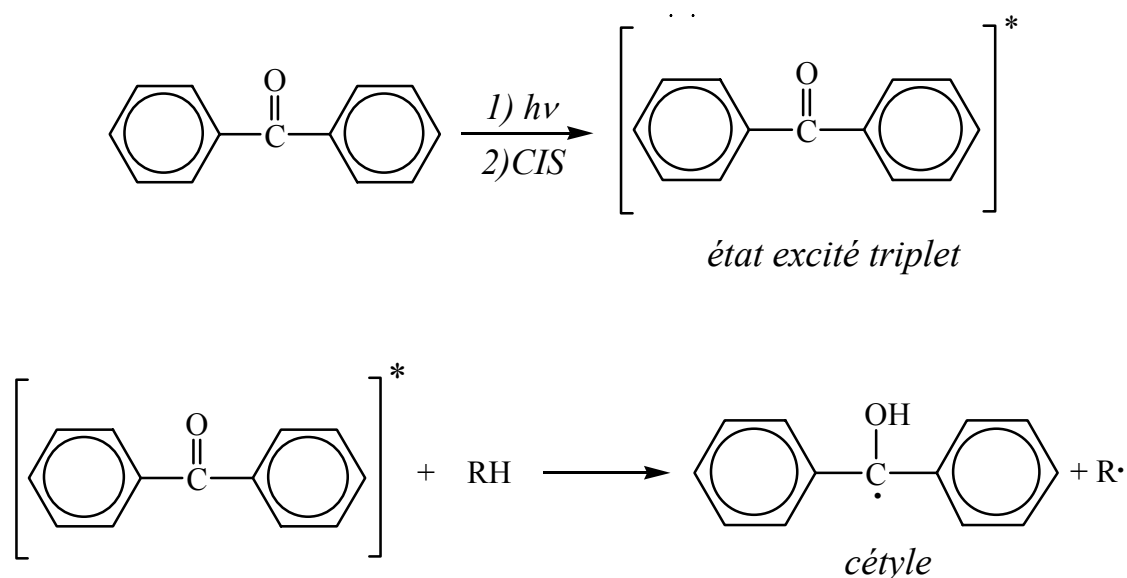
Les dérivés de benzoïne sont la première classe de photoinitiateurs utilisés dans des applications de photopolymérisation telles que le finissage de panneaux de particules.

La réaction de décomposition est une photofragmentation de type *Norrish I* conduisant à la formation d'un radical benzoyle et d'un radical alkyle ; ceci résulte d'une coupure homolytique d'une liaison covalente carbone-carbonyle comme il est montré ci dessous :

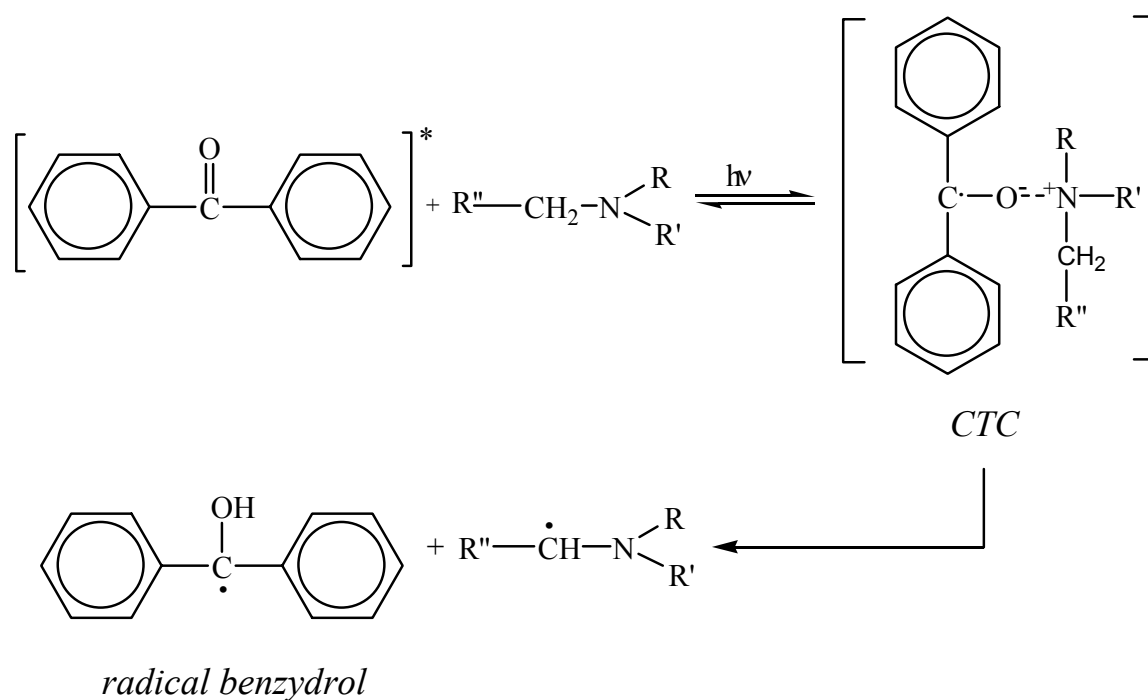


2.2. Formation de radicaux par arrachement d'hydrogène :

Les photoamorceurs de *type II* incluent les benzophénones, les thioxanones, les α -cétocoumarines [38], les benziles et les quinones [34,40]. Contrairement aux photoamorceurs de *types I*, ce système d'amorçage agit par un processus bimoléculaire produisant des radicaux par arrachement d'hydrogène en présence d'un donneur d'hydrogène ou d'un donneur d'électron (coamorceur) dans le milieu puisque l'énergie d'excitation acquise par le photoamorceur est insuffisante pour rompre la liaison carbone-carbonyle. En général, les composés donneurs d'hydrogène sont : les alcools, les éthers, les thiols, les amines et également les substrats hydrocarbonés. En effet, le photoamorceur excité tend d'abord à former un complexe donneur-accepteur entre le groupe cétone et le donneur d'hydrogène. Le complexe de transfert se désactive alors par transfert d'un proton du donneur vers le photoamorceur avec formation de deux radicaux, d'activité différents : un radical cétyl et un radical alkyl. Les amines tertiaires avec des atomes d'hydrogène en α de l'atome d'azote sont particulièrement efficaces pour la polymérisation photochimique des monomères acrylates [34].



Le radical α -amino-alkyl est responsable de l'amorçage de la polymérisation, tandis que le radical cétyle agit essentiellement comme agent de terminaison des chaînes de polymère, et peut également se dimeriser pour donner le benzopinacol. En plus, l'addition de l'amine tertiaire permet de réduire de façon significative la réaction de dimérisation du radical cétyle favorisant la formation du benzydrol [39].



L'efficacité de la réaction de photamorçage peut être évaluée par le rendement quantique d'amorçage. Quelque soit le mode de production des radicaux primaires, cette efficacité est inférieure à l'unité [32,34,37] car les radicaux formés sont soumis à « des effets cages » engendrés par les molécules de solvant qui les empêchent de s'éloigner immédiatement les uns des autres, et subissent un certain nombre de collisions qui favorisent leur recombinaison; ce qui abaisse l'efficacité du photoamorceur. Les radicaux primaires peuvent aussi se réarranger en une structure plus stable non réactive ou donner lieu à des réactions d'arrachement d'hydrogène ou se coupler avec d'autres radicaux. De plus, la désactivation de l'état excité (singulet ou triplet) du photoamorceur par le monomère ou, particulièrement, par l'oxygène moléculaire, constitue l'un des facteurs majeur qui diminue davantage l'efficacité de photoamorçage. Les différentes voies relatives à ces processus compétitifs intervenant lors du photoamorçage sont représentées sur la *figure I.2* ci après [39]:

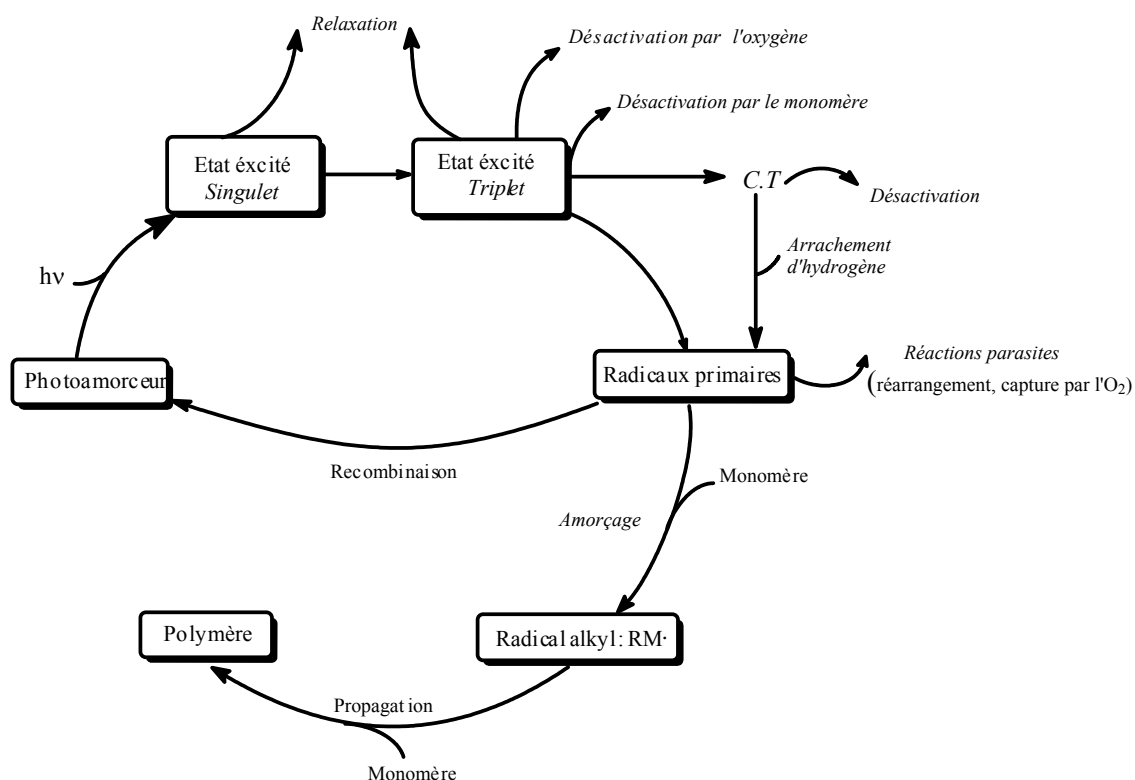


Figure I.2 : Processus compétitifs intervenant lors du photoamorçage d'une polymérisation radicalaire

3. Généralités sur la modification des surfaces de polymères

La modification des propriétés de surface des polymères est un domaine de recherche important en raison de ses applications multiples. Plusieurs réactions se font sur le polymère en conduisant à la modification chimique soit au niveau du bloc du polymère, soit au niveau de la surface du polymère.

Le traitement de surface des polymères confère de nouvelles propriétés de surfaces au matériau tout en conservant les propriétés du matériau de base soit par copolymérisation (anionique, cationique ou radicalaire) ou par modification chimique pour obtenir de nouveaux

matériaux organiques. Dans la plupart des cas les propriétés de base du matériau polymère restent inchangées [41-44].

Parmi les technologies couramment utilisées dans le domaine de la modification de surface du polymère, le greffage occupe une place prépondérante; c'est un processus basé sur l'incorporation de nouveaux groupes fonctionnels à la surface du polymère. La modification de la surface du polymère par greffage utilise plusieurs techniques telles que le plasma froid à basse pression, les rayonnements ionisants, et les radiations ultraviolettes [16]. La plupart des ces méthodes sont utilisées à première vue mais ne permettent malheureusement pas un contrôle strict des modifications apportées. Leur désavantage réside très souvent dans l'introduction non contrôlée d'une grande diversité de groupes fonctionnels [45].

3.1. Traitement de surfaces par rayonnements

Plusieurs techniques ont été développées pour la modification de surfaces des polymères. L'utilisation du rayonnement est une technique plus commode et plus efficace pour modifier les surfaces des matériaux. Beaucoup d'efforts ont été consacrées pour le traitement de surfaces par le greffage de divers monomères hydrophiles sur les polyoléfines employées en tant que polymères de base. La liaison chimique des polymères fonctionnels offre un avantage unique, étant donné que la couche greffée de polymère peut être complètement miscible avec le milieu liquide environnant pourtant le détachement de polymère est empêché en raison de l'attachement covalent des chaînes de polymère au substrat.

La polymérisation de greffe induite par les radiations a été souvent employée pour préparer des copolymères fonctionnels. Selon le type de

monomère (anionique, cationique, neutre) [41,46,47], on peut distinguer différentes variétés de groupes fonctionnels.

La fonctionnalisation des polymères permet de créer à la surface du support des fonctions chimiques réactives, qui peuvent être utilisées pour la fixation par liaison covalente d'autres molécules ou d'autres substrats. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour le traitement de surface des polymères pour augmenter leur mouillabilité vis-à-vis de différents solvants ou leurs propriétés d'adhérence à d'autre substrat par greffage de fonctions chimiques polaires.

La nature du rayonnement employé pour la modification des polymères par la copolymérisation de greffe est un paramètre important qui doit être prise en considération lors du processus de greffage.

Les différents types de rayonnements activants de grande énergie, disponibles dans le commerce pour les procédés de copolymérisation de greffe, peuvent être divisés comme suit :

- ★ Activation par rayonnements ionisants [16,48,49];
- ★ Activation par rayonnements lumineux [8,16,49,50];
- ★ Activation par plasma [8,16,49,50].

3.1.1. Activation par rayonnements ionisants

Les rayonnements ionisants constituent un outil de choix pour synthétiser ou modifier les propriétés physiques ou chimiques des polymères. Dans ce type d'application, les sources les plus utilisées, sont les rayons gamma, les rayons X et les faisceaux d'électrons accélérés [30]. Compte tenu de l'énergie élevée et de la faible section efficace de ces particules, leur pénétration à l'intérieur du matériau est importante. Ainsi, il

est possible d'effectuer un traitement en profondeur. L'épaisseur modifiée est d'autant plus importante que l'énergie des particules est élevée et que la durée du traitement est longue.

La majorité des réactions de greffage radiochimique produite par un mécanisme radicalaire suit les étapes habituelles des réactions en chaîne: amorçage, propagation et terminaison [51].

Les réactions chimiques amorcées à la surface du matériau irradié résultent de la polymérisation d'un monomère à partir de centres actifs créés sur les chaînes de polymère, les sites actifs sont des ions et des radicaux libres [16]. Les réactions chimiques observées à la surface des matériaux traités sont le greffage et /ou la polymérisation de monomère présent à la surface au moment du traitement, la réticulation des chaînes en surface et la dégradation du polymère.

Lorsque la radiation radiochimique est utilisée sous atmosphère d'oxygène, il se forme des hydroperoxydes et des dipéroxydes qui se décomposent facilement pour donner des radicaux libres capables d'amorcer les différentes réactions [52].

3.1.2. Activation par rayonnements lumineux

Les rayonnements lumineux utilisés pour la fonctionnalisation de la surface de matériaux organiques sont les rayons ultraviolets. Compris entre des longueurs d'onde variant de 200 à 400 nm : pour des $\lambda < 300\text{nm}$, l'oxygène de l'air réagit et conduit à la formation d'ozone.

Le mécanisme réactionnel est complexe, et seuls, certains composés chimiques (appelés chromophores) sont capables d'absorber l'énergie émise et d'en transmettre une partie. Ainsi, l'exposition directe des polymères est possible mais peu efficace. Aussi, est-il nécessaire d'activer la réaction en utilisant un photosensibilisateur tel que : la benzophénone.

Cette technique de photosensibilisation conduit après excitation du chromophore à la formation de radicaux libres à la surface du polymère après arrachement d'hydrogène. Les réactions chimiques pouvant se développer à la surface des matériaux traités sur les sites réactifs sont le greffage et/ou la polymérisation d'une molécule présente à la surface des substrats et la réticulation des chaînes. Ainsi, les radiations UV sont moins pénétrantes que les rayonnements ionisants et essentiellement agissent sur une mince couche à la surface du matériau. Elles ont été utilisées pour modifier les propriétés hydrophiles de la membrane en copolymérisant les chaînes sulfonates avec l'acide acrylique, et aussi pour la réticulation des membranes pour augmenter sa stabilité [51].

L'inconvénient majeur de ces deux techniques réside dans leur sensibilité à la présence de l'oxygène dans le milieu réactionnel. Les molécules d'oxygène réagissent plus rapidement avec les radicaux libres et conduisent à l'inhibition de la polymérisation du monomère vinylique et à la formation de structures hydropéroxydiques instables [53].

3.1.3. Activation par Plasma froid

La modification de la surface des polymères par plasma froid (basse température) prend une importance grandissante dans de nombreux domaines : textiles (modification de la mouillabilité des fibres), adhésion (polymère-polymère, polymère-métal), membranes (modification des propriétés hydrophiles) [54]. L'action du plasma sur un polymère provoque la coupure des liaisons carbone-hydrogène et crée des radicaux libres qui conduisent à la fonctionnalisation de la surface et à la réticulation entre les chaînes sans affecter les propriétés internes du bloc. Ces réactions s'accompagnent du départ vers la phase gazeuse de fragments selon des mécanismes mal connus.

Les “ plasmas froids à basse pression ” sont artificiellement obtenus par l’ionisation d’un gaz par une décharge électrique à haute fréquence dans une enceinte réactionnelle sous pression réduite (1 à 10 mbar). Le gaz à l’intérieur de réacteur est choisi par l’opérateur. Généralement, ce sont des gaz inoffensifs qui ne produisent aucun déchet nuisible tels que l’oxygène, l’azote, l’argon, l’hélium ou l’hydrogène [16,55].

La configuration des réacteurs est variable. Elle dépend de la fréquence utilisée mais peut également être adaptée à la géométrie des produits à traiter. La manière dont le champ électromagnétique est créé dans le réacteur détermine l’efficacité et l’homogénéité du traitement.

Les propriétés spéciales des plasmas sont dues au long rayon d’action de la force entre particules (forces coulombienne) : un électron ou un ion du plasma interagit ainsi à chaque instant avec beaucoup d’autres ou avec la surface. Des espèces réactives, de niveaux énergétiques élevés avec une faible concentration sont créées : des électrons, des ions, et des radicaux libres d’atomes et de molécules du gaz environnant. En fait, le flammage est une réaction radicalaire en chaîne produisant un plasma, caractérisé par des électrons de faible énergie. Il s’agit d’une forme accélérée de l’oxydation thermique de la surface du matériau. La structure du polymère résultant est difficile à contrôler et est souvent hautement réticulée [56].

L’analyse par la technique ESCA réalisée après un flammage permet d’identifier la nature des atomes et des fonctions formés à la surface du matériau. Ainsi, il a été montré qu’après un traitement au plasma effectué sur du polyéthylène des atomes d’oxygène et d’azote sont fixés. Les principales fonctions chimiques créées sont des hydroxyles, des éthers et des carbonyles (-OH, -C-O-C-, -C=O) et également des dérivés d’azote (-NH, -N=O et -C=N) [16,57].

3.2. Caractérisation des surfaces

Une bonne caractérisation des surfaces avant et après traitement est indispensable à la compréhension des propriétés intrinsèques de la surface du matériau étudié et des modifications apportées [58]. Il faut avoir recours à des techniques particulières étant donnée la finesse des changements apportés sur la surface des polymères.

La caractérisation des surfaces modifiées comporte la détermination des propriétés physico-chimiques telles que le degré de greffage et la mouillabilité. La détermination de ces propriétés exige l'utilisation de différentes techniques analytiques. Parmi ces techniques, la mesure de l'angle de contact qui est basé sur la variation de l'angle que fait les liquides connus quand ils sont déposés sur la surface des films [59].

Actuellement, des techniques récentes et sensibles de caractérisation de surface se sont développées à grande vitesse ces dernières décennies, en parallèle aux besoins accrus des mondes scientifique et industriel dans le domaine. Néanmoins, le nombre de techniques accessibles à la caractérisation en surface des polymères est plus restreint, notamment pour des raisons de fragilité et des propriétés isolantes de ces matériaux.

L'efficacité de greffage est opérée par l'utilisation conjointe de trois techniques d'analyse de surface : la spectroscopie de photo-électrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (SEM) et le comptage en scintillation liquide (LSC) [59].

CHAPITRE II

Partie
Expérimentale

1. Produits utilisés

Le polymère fonctionnalisé a été obtenu par une réaction de polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique ou acrylate à la surface d'un substrat organique.

La formulation du système étudié comprend quatre constituants : un film de polymère, un monomère fonctionnalisé, un solvant et un photosensibilisateur. Ce dernier génère des espèces réactives (radicaux libres) sous l'effet du rayonnement ultraviolet (UV) susceptible d'amorcer la réaction en chaîne à partir de l'état excité triplet (T) par arrachement des hydrogènes des chaînes de polymère.

Dans cette partie, nous allons examiner les différents composés utilisés et aussi les techniques de mesure qui pouvaient avoir une importance au niveau de leur utilisation comme par exemple la détermination du domaine d'absorption du rayonnement UV dans le cas des photoamorceurs, et pour suivre la modification chimique de la surface du polymère.

1.1. Film de base

Le support utilisé pour le greffage est un film commercial de polyéthylène basse densité (PEBD) d'une épaisseur de 130 μ m environ.

1.2. Solvants

Le solvant utilisé est le dioxane ; c'est un produit « PROLABO » à 98% de pureté. Les autres solvants utilisés dans cette étude sont, respectivement :

- Le méthanol à 99% de pureté « ORGANICS ».
- Benzène à 99.5% de pureté « JANSSEN ».

Par ailleurs, l'acétone a été employée pour dissoudre et éliminer l'homopolymère formé et le monomère résiduel de la surface du film greffé après chaque irradiation.

1.3. Monomères

L'acétate de vinyle (AV), stabilisé par l'hydroquinone, commercialisé par « ALDRICH » à 99% de pureté, se présente sous la forme d'un liquide incolore. C'est le principal monomère utilisé dans ce travail. Les autres monomères utilisés sont les suivants :

- ★ L'acide acrylique (AA) à 99% de pureté « FLUKA ».
- ★ L'acide méthacrylique (AM) à 98% de pureté « FLUKA ».
- ★ Le styrène (STY) à 99% de pureté « FLUKA ».

Les formules chimiques de ces monomères sont illustrées dans la *figure II.1*.

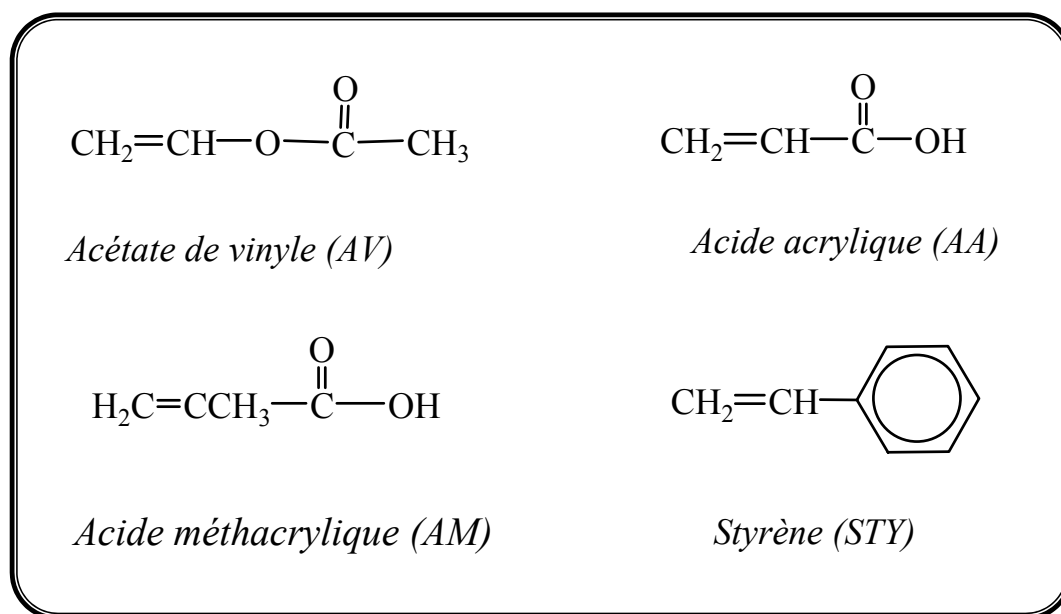


Figure II.1 : structures chimiques des monomères

1.4. Photoamorceurs

Dans la plupart des formulations étudiées, la benzophénone (BP) est le photosensibilisateur utilisé. C'est un produit commercialisé par la société « ALDRICH » et se présente sous la forme solide. Pour évaluer l'efficacité du système de photoamorçage, nous avons également utilisé les photoamorceurs suivants :

- Le bis (2, 4,6-triméthyl benzoyl)-phenyl oxyde de phosphine (*Irgacure 819 de CIBA*) ;
- La thioxanthone (*TXT*).

Leurs formules chimiques sont représentées ci-après:

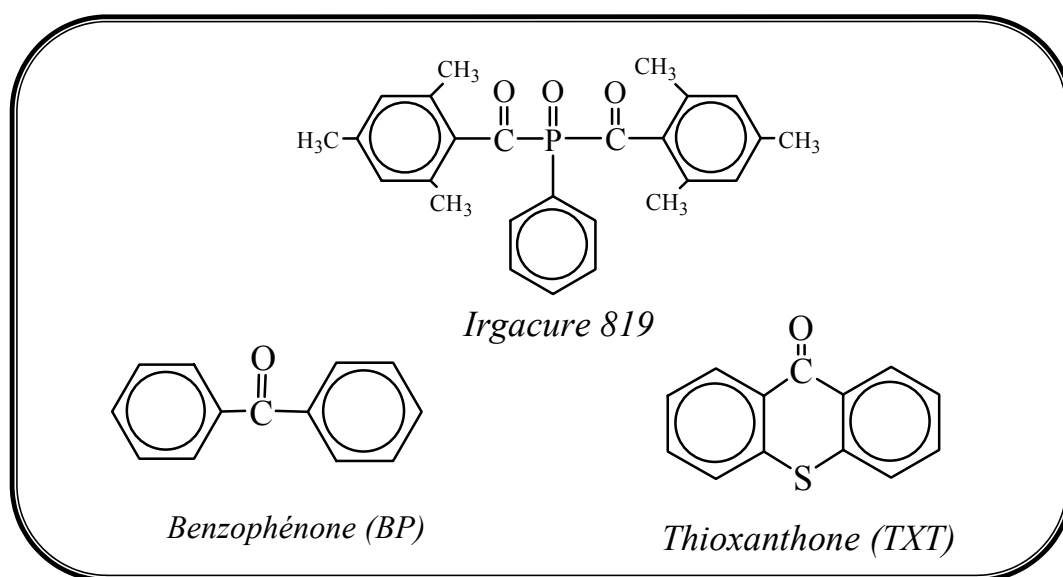


Figure II.2 : Structure moléculaire des photoamorceurs

Les spectres UV-visible de ces composés sont représentés sur la *figure II.3*, ces produits présentent des absorptions différentes.

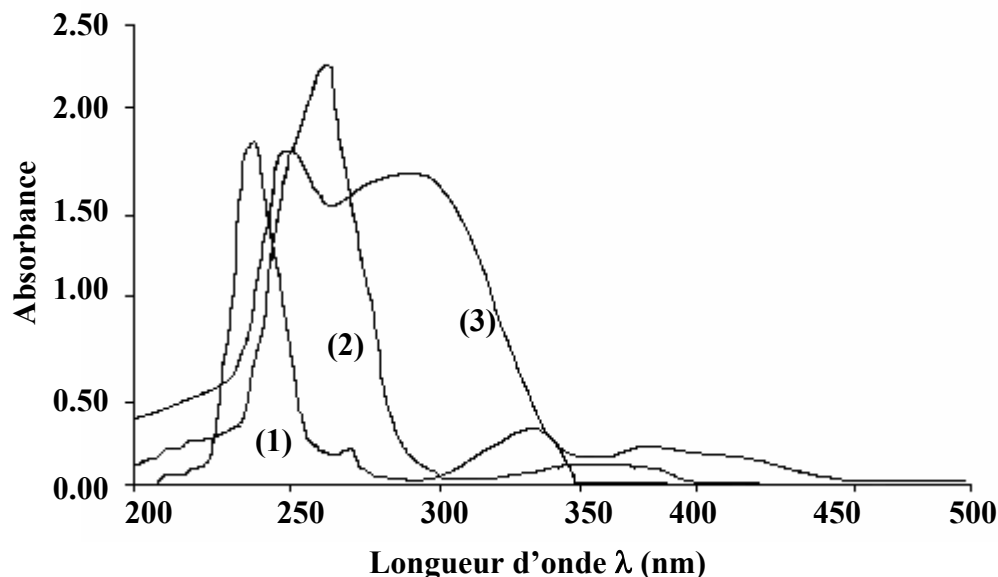


Figure II.3 : Les spectres UV-visible des photoamorceurs dans le dioxane (10^{-4} mole l^{-1})

(1): Thioxanthone ; (2): Benzophénone ; (3): Irgacure 819

2. Préparation des échantillons

Le film de polyéthylène basse densité a été coupé sous forme circulaire d'un diamètre de 5 centimètres, et ensuite la surface de chaque échantillon est nettoyée avec du coton imbibé d'acétone.

Dans une cellule, nous introduisons une solution contenant : le monomère, le photosensibilisateur, le solvant, et ensuite recouverte par le film de polyéthylène qui sert de fenêtre pour l'irradiation de la solution; la solution est purgée au moyen d'un courant d'azote (N_2) pour chasser l'oxygène dissous pendant 10-15 minutes. Le système métallique qui porte la cellule de réaction est fermé par des écrous pour empêcher la diffusion de

l'oxygène à l'intérieur du réacteur est ensuite exposé à la source d'irradiation à la température ambiante à des temps variés.

Après chaque irradiation, le film est récupéré, puis plongé dans un erlenmeyer contenant l'acétone pendant une heure pour solubiliser le film de l'homopolymère et extraire le monomère qui n'a pas réagi. Le film est ensuite séché à la température ambiante pendant 24 heures puis pesé avec une balance analytique de précision.

3. Hydrolyse des films greffés

Le film de polyéthylène hydroxylé est préparé à partir du copolymère PE-g-PAV. Les groupes esters de l'acétate sont transformés en fonction hydroxyle par immersion des films greffés avec le PAV dans une solution méthanolique de potasse à 1% avec agitation vigoureuse et à reflux continu pendant différents temps.

Après la réaction, les films sont retirés, lavés avec l'eau distillé chaud pour enlever la soude emprisonnée dans les films puis séchés à 60°C dans une étuve jusqu'à un poids constant. Les films de PE-g-PAV sont partiellement hydrolysés. Les groupes hydroxyles (-OH) ont remplacé les fonctions acétates (-OCOCH₃).

3.1. Taux de gonflement

Les films du copolymère greffé de masses connues sont plongés dans l'eau distillée à température ambiante jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (48 heures dans la plupart des cas environ). Le film est ensuite retiré, essuyer rapidement pour enlever l'eau fixée à la surface des films avec du papier absorbant et pesé. Le pourcentage d'eau retenue est calculé par la relation :

$$\text{Pourcentage de gonflement (\%)} = (m_h - m_s / m_s) \times 100$$

Où m_s représente le poids (g) du film sec et m_{go} est le poids (g) du film gonflé.

4. Irradiation

4.1. Technique d'irradiation

A la température ambiante, les films de polyéthylène au contact de la solution de greffage ont été exposés aux radiations émises par une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (*PHILIPS HPK 125*). Les raies d'émission de cette source sont situées dans l'ultraviolet et le visible recouvrant un domaine de longueurs d'onde compris entre 248 nm et 578 nm (*figure II.4*). Après chaque temps d'exposition, les films sont récupérés, nettoyés et pesés pour déterminer la masse du monomère fixée après polymérisation. Ainsi, la cinétique de la photopolymérisation a été suivie en fonction du temps d'irradiation. La présence de groupements fonctionnels est confirmée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

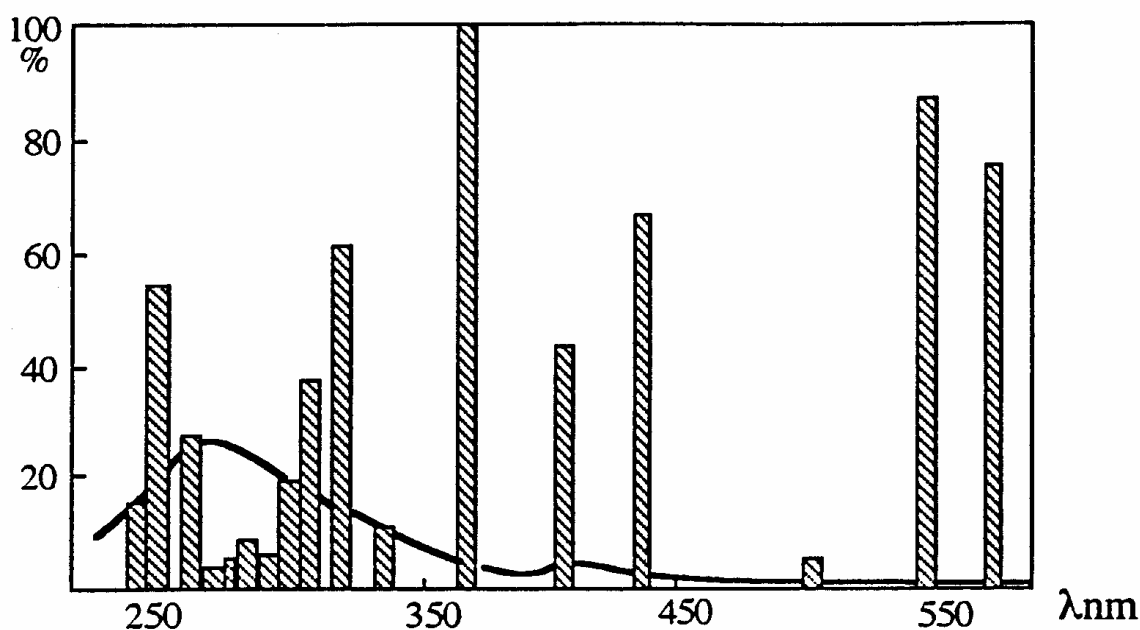


Figure II.4 : Répartition spectrale de la lampe HPK 125 [32]

4.2. Dispositif d'irradiation

Le dispositif d'irradiation utilisé dans l'étude de photopolymérisation, est représenté sur la *figure II.5*. Pour éviter la surchauffe du système d'irradiation, la lampe à vapeur de mercure est mise dans une enveloppe en quartz dans laquelle circule, en continu, l'eau de refroidissement du robinet. Cette lampe est alimentée au moyen d'un système de stabilisation de courant adapté à la tension de 220 volts.

Dans la plupart des réactions, l'échantillon à irradier est placé sur un support fixé à 3 cm de la source d'irradiation.

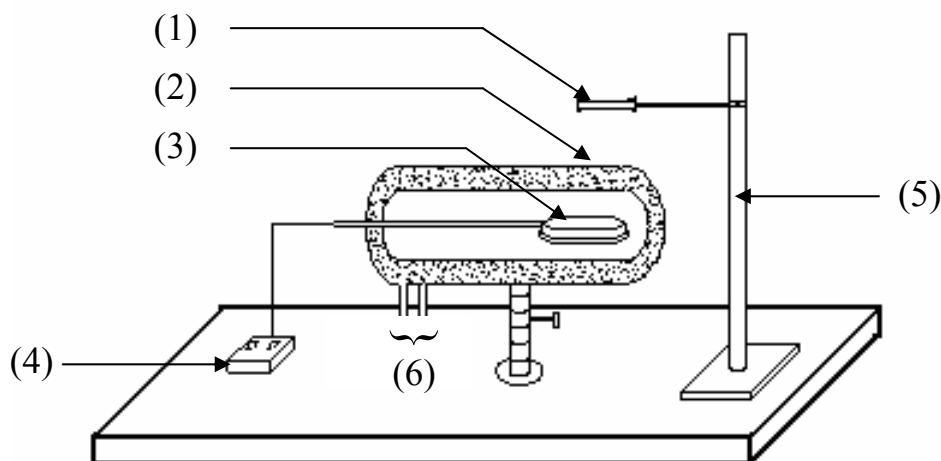


Figure II.5 : Dispositif d'irradiation utilisé pour les réactions de photopolymérisation

(1): Cellule d'irradiation ; (2): Enveloppe en quartz ; (3): Lampe à vapeur de mercure ; (4): Alimentation. ; (5): Support; (6): Eau de refroidissement.

5. Méthodes de mesure et d'analyses

5.1. Gravimétrie

Le taux de greffage du monomère est évalué au cours de la polymérisation par l'augmentation du poids du film de polymère:

$$\text{Taux de greffage} = \frac{m_g - m_0}{m_0} \times 100$$

Où m_0 et m_g représentent les poids des films vierges et greffés, respectivement.

Le greffage est confirmé par spectroscopie infrarouge en identifiant les groupes fonctionnels fixés.

5.2. Spectroscopie IR

L'avancement de la réaction de greffage lors de l'exposition au rayonnement ultraviolet a été contrôlé par spectroscopie IR (*JASCO FT/IR-4100*) à partir de l'apparition et de la croissance de la bande d'absorption caractéristique du groupement carbonyle de la fonction acétate située à 1740 cm^{-1} et aussi par la bande d'absorption de la liaison C-O de l'acétate située à 1250 cm^{-1} .

Le film vierge de polyéthylène a été utilisé comme échantillon de référence.

5.3. Spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-visible (Appareil *SHIMADZU 1240 mini*) a été utilisé pour l'enregistrement des spectres UV-visible des photoamorceurs utilisés pour déterminer leur domaine d'activité par rapport au spectre d'émission de la source d'irradiation. Les spectres sont enregistrés dans le

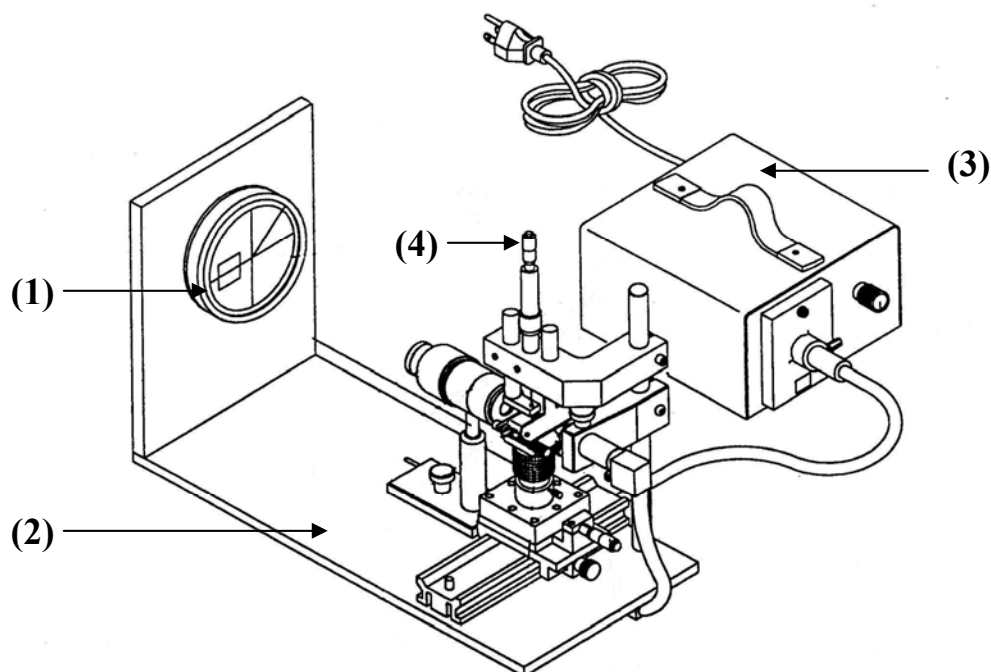
dioxane à des concentrations faibles (10^{-4} mole l^{-1}) dans une cellule de 1 cm de trajet optique.

5.4. Mesure de l'angle de contact

Les greffons de poly (acétate de vinyle) fixés sur le film de polyéthylène ont été convertis au préalable en poly (alcool vinylique) par hydrolyse. Les mesures de l'angle de contact des gouttes de liquides sur les surfaces de substrat sont employées pour caractériser la mouillabilité extérieure.

L'ensemble est fixé sur un chariot mobile permettant de régler la mise au point. Comme le montre la *figure II.6*, l'appareil est constitué de :

- un porte-échantillon à déplacement horizontal ;
- un porte-seringue à déplacement vertical ;
- une source de lumière et des diffuseurs.



***Figure II.6 :** Appareil de mesure de l'angle de contact*

(1): Ecran circulaire ; (2): Support ; (3): Source de lumière ;

(4): Micro seringue.

Pour effectuer la mesure, l'échantillon est collé sur le porte-échantillon de façon à ce que la surface soit la plus plane possible. Une goutte d'un liquide de référence est déposée sur la surface grâce à une micro seringue. L'image de la goutte est projetée sur un écran quadrillé qui permet de mesurer l'angle de contact pour chaque temps d'irradiation ou pour chaque taux de greffage.

CHAPITRE III

*Etude cinétique du photogreffage de
l'acétate de vinyle sur des films de
polyéthylène basse densité en phase
liquide*

1. Greffage par photopolymérisation

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la modification de la surface d'un polymère par irradiation UV.

La cinétique de la réaction de photogreffage de l'acétate de vinyle (AV) sur les films de polyéthylène a été suivie quantitativement par l'augmentation du poids du film initial de polyéthylène, après chaque temps d'exposition au rayonnement ultraviolet à l'aide d'une balance analytique de précision d'une part, et par spectroscopie infrarouge pour le contrôle de l'apparition de la bande d'absorption caractéristique de la vibration de valence de la fonction acétate, située à 1740 cm^{-1} et à l'évolution des groupes fonctionnels fixés au cours de l'exposition à la source ultraviolette, d'autre part.

Le photogreffage du monomère vinylique sur la surface des films de polymère est amorcé par arrachement d'hydrogène des chaînes de polyéthylène par l'état excité triplet de la benzophénone. La benzophénone est excitée par absorption dans le proche UV (320-350 nm) à un état singulet dont la durée de vie est courte ($\sim 10^{-9}$ s) et transformé rapidement en un état triplet par conversion intersystème (CIS). Seuls, les états excités triplet peuvent arracher les atomes d'hydrogène du substrat puisque ces derniers sont assimilés à des biradicaux et amorcer les réactions de greffage [7].

La quantité de copolymère greffé est assez importante et l'augmentation en poids du film est mesurée directement par gravimétrie avec une bonne précision (parce que la surface de greffage du film est suffisamment grande).

Dans notre étude, nous avons retenue la balance analytique de précision comme moyen de mesure pour suivre l'avancement de la réaction

de copolymérisation par greffage de l'acétate de vinyle (AV) à la surface des films de polyéthylène à différents temps d'irradiation et dans les diverses conditions de réaction.

La *figure III.1* montre la variation du taux de greffage en fonction du temps d'irradiation lors du photogreffage de l'AV sur le film de polyéthylène qui est mis en contact avec la solution de dioxane contenant 75% en poids de l'AV et 2% en poids de la benzophénone.

On observe que la réaction de polymérisation se développe rapidement dans le milieu réactionnel et on remarque l'absence de période d'induction qui est due essentiellement à l'absence d'oxygène dissous dans le mélange liquide, et à l'interface polymère-solution. Sur cette figure, on observe clairement que la densité de greffage augmente sensiblement avec le temps d'exposition au rayonnement UV.

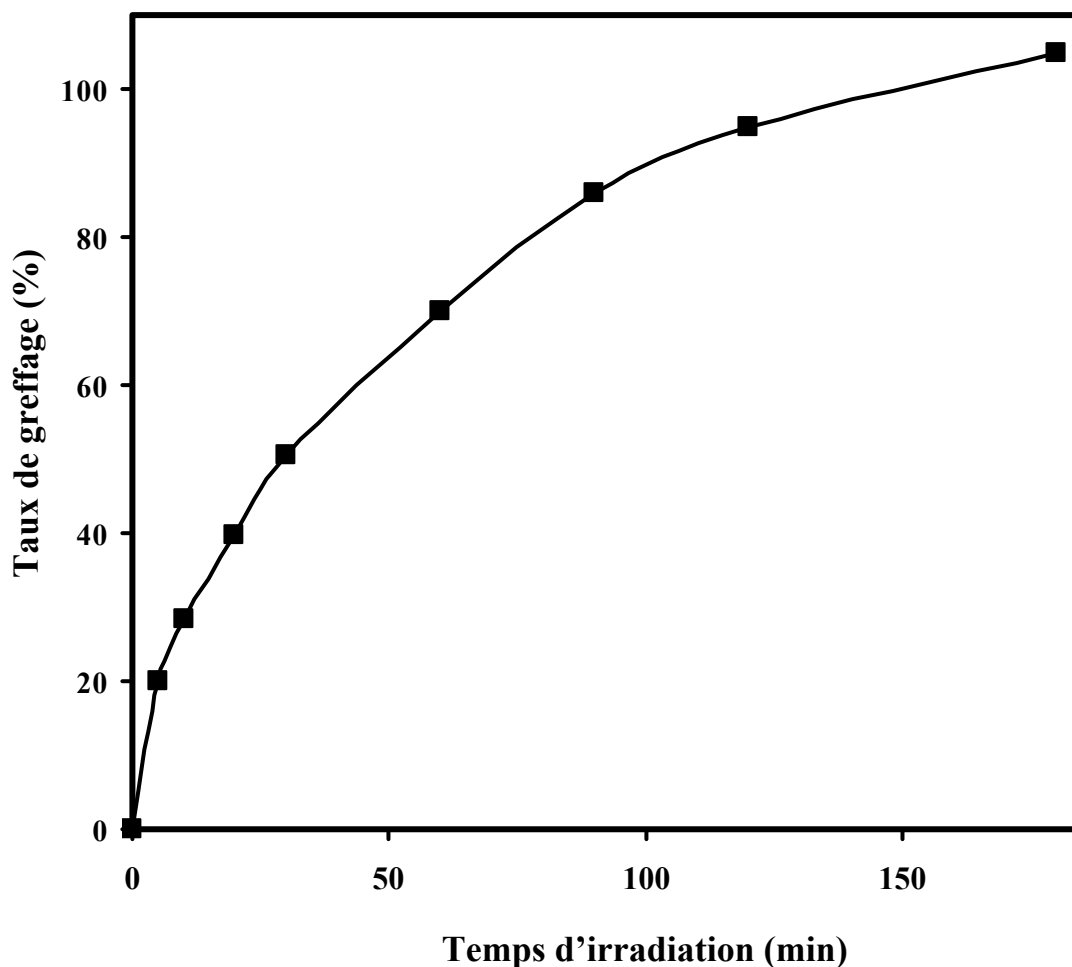
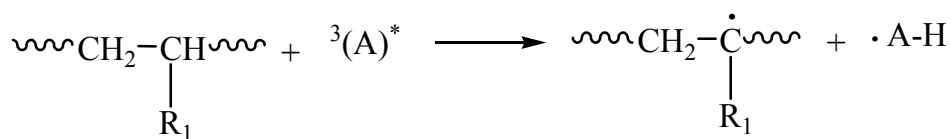
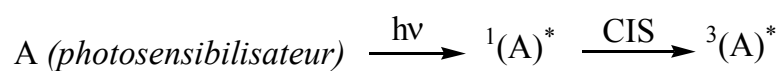


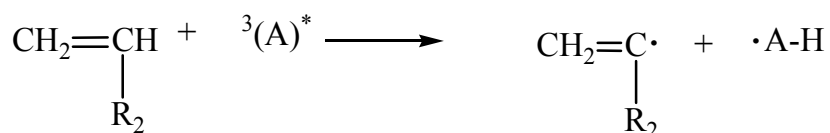
Figure III.1 : Evolution du taux de greffage de l'AV sur le film de polyéthylène en fonction du temps d'irradiation

La vitesse maximale de la polymérisation V_p qui représente la pente initiale de la droite, a été déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe expérimentale obtenue. Cette vitesse croît au fur et à mesure de la progression de la réaction de greffage. Le pourcentage de greffage dépasse la masse du film de polyéthylène vierge après 180 min d'irradiation. Le mécanisme de greffage peut être décrit comme suit [3,60]:

Photoamorçage :



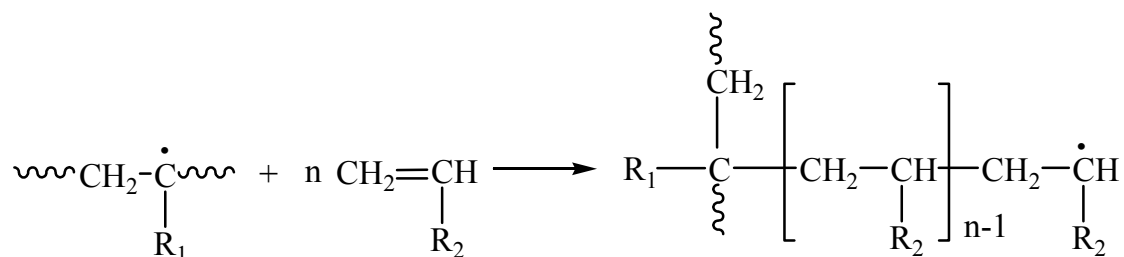
Polymère



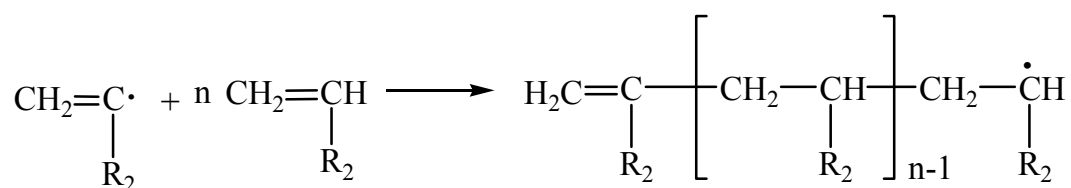
*Monomère
vinylique*

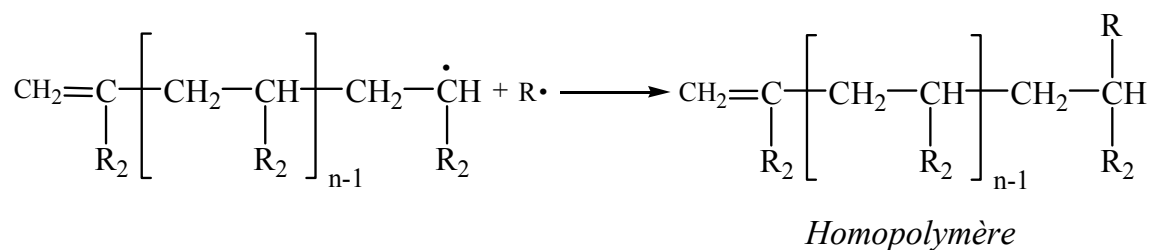
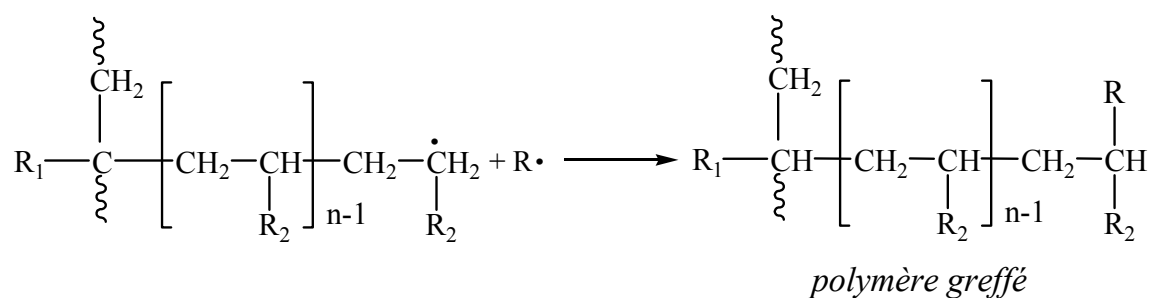
Propagation :

Greffage :



Homopolymérisation :



Terminaison (avec un radical R) :**Schéma III.1:** Mécanisme réactionnel de photogreffage

La cinétique de la photopolymérisation dépend principalement des conditions expérimentales et de l'environnement de réaction ainsi que de la composition de la formulation. L'effet de ces paramètres sur l'évolution du degré de greffage sera examiné successivement dans les parties suivantes :

2. Influence de l'atmosphère

La plupart des études ont révélé que la présence des molécules d'oxygène dissous dans la solution empêchent ou inhibent le démarrage de la polymérisation radicalaire en raison de la grande réactivité de l'oxygène envers les radicaux libres formés dans le système photopolymérisable et à la surface du polymère. Ce phénomène d'oxydation est particulièrement marqué dans les résines liquides irradiées sous la forme de film mince [37]. Pour évaluer l'effet d'inhibition de molécules d'oxygène sur le photogreffage du monomère vinylique, nous avons effectué la

photopolymérisation de deux systèmes différents : l'un en présence d'oxygène de l'air dissous dans la formulation liquide et sur un système traité par un barbotage d'azote pour déplacer l'oxygène présent dans le milieu réactionnel.

Les courbes cinétiques de la photopolymérisation de l'AV en milieu aéré et en système purgé sont illustrées dans la *figure III.2*. La courbe cinétique, réalisée en présence d'oxygène présente au début de l'irradiation une période d'inhibition, qui est due essentiellement à la présence d'oxygène atmosphérique dissous dans le système qui piège les radicaux libres tout au début de la réaction, c'est à dire, l'oxygène joue un rôle d'inhibiteur en empêchant l'amorçage de la réaction de polymérisation. Lorsque la concentration de l'oxygène dissous devient suffisamment faible, la réaction d'oxydation entre en compétition avec les molécules de monomère pour la capture des radicaux et la polymérisation puisse alors se développer avec une vitesse inférieure à celle observée en système purgé (*Tableau III.1*). L'allure de la courbe cinétique est du type sigmoïdal avec une période d'induction dépendante de la concentration de l'oxygène dissous dans le mélange réactionnel et à l'interface substrat-solution. Lorsqu'on opère en atmosphère réduite ou inerte, on constate que la polymérisation peut alors démarrer rapidement et conduire à des taux de greffage assez élevés.

La réaction de polymérisation s'effectue avec une vitesse beaucoup plus grande et la disparition de la période d'induction résulte du déplacement de l'oxygène du milieu réactionnel par le courant d'azote.

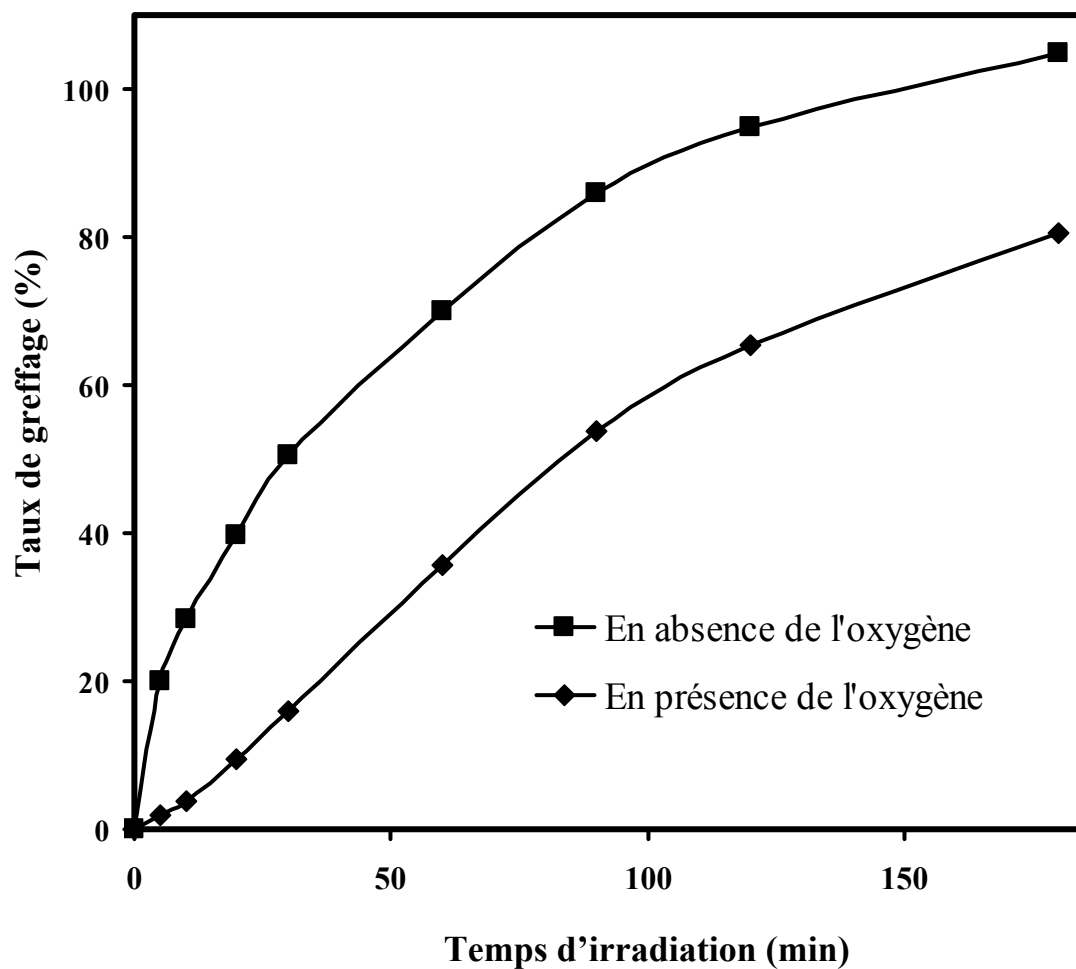


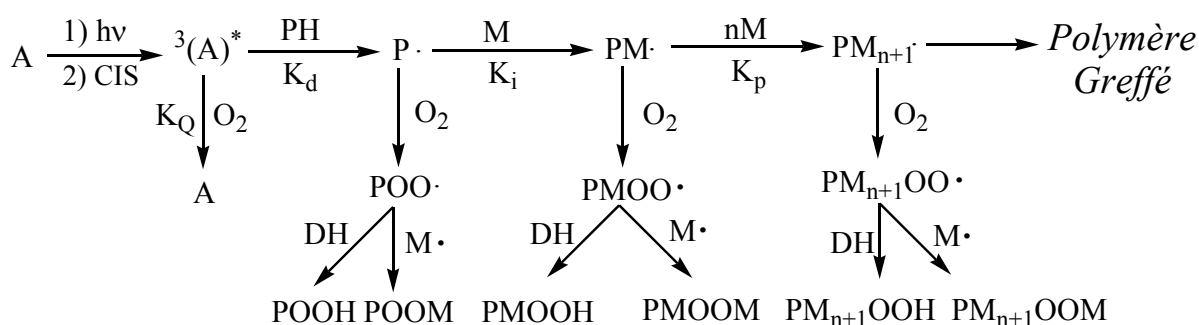
Figure III.2 : Influence de l'atmosphère sur la cinétique du photogreffage de l'AV sur le film de polyéthylène

Tableau III.1 : Influence de l'oxygène sur la vitesse et le temps d'induction du greffage de l'acétate de vinyle

Systeme	$V \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_i \text{ (min)}$
En présence d'air	10^{-2}	5
En absence d'air	6.6×10^{-2}	0

Son effet inhibiteur se manifeste à différents niveaux du processus de polymérisation par [31,34,61,62]: (*schéma III.2*)

- ★ La désactivation de l'état excité du photoamorceur ;
- ★ La fixation des radicaux amorceurs sous forme de radicaux peroxydes puis sous forme d'hydropéroxydes;
- ★ La capture de radicaux polymères en croissance, ce qui entraîne l'apparition de groupes peroxydes et d'hydropéroxydes sur les chaînes de polymères.



A : Photoamorceur

PH : Polymère à greffer

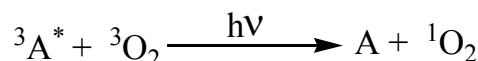
P· : Site réactif

M : Monomère vinylique

DH : Donneur d'hydrogène

Schéma III.2 : Différentes réactions de l'oxygène atmosphérique lors de la photopolymérisation

Dans son état fondamental, l'oxygène moléculaire existe dans l'état triplet. Il est possible de désactiver (quencher) l'état électronique excité du photosensibilisateur par l'oxygène dissous conduisant à la production de l'oxygène singulet selon la réaction suivante [3] :



Les molécules d'oxygène présentes dans le milieu réactionnel dans leur état singulet ont une réactivité chimique élevée et réagissent avec les radicaux libres formés sur les chaînes de polyéthylène par les molécules excitées à l'état triplet du photosensibilisateur ou l'interaction avec l'oxygène singulet en formant des radicaux peroxydes, d'une part. Ces radicaux ainsi produits par capture de radicaux amorceurs ou polymères ne peuvent pas amorcer ou propager la polymérisation en raison de leur faible réactivité envers les doubles liaisons. Ils se terminent généralement par arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne polymère ou par transfert au monomère conduisant à une structure hydroperoxydique instable thermiquement et photochimiquement.

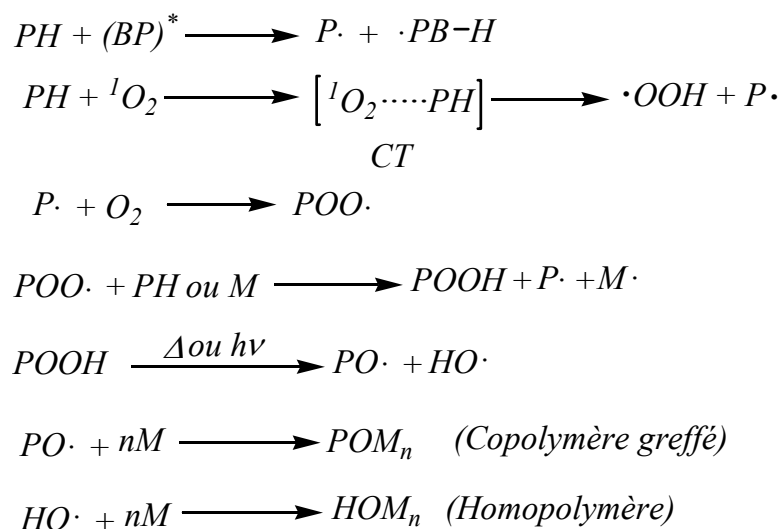


Schéma III.3 : Processus de formation des espèces actives

Donc, à cause de son extrême sensibilité à l'air ambiant (O_2), la réaction de polymérisation requiert l'utilisation d'appareillages spécifiques et de techniques appropriées pour éviter la désactivation des centres actifs. Il est possible de réaliser la réaction de photopolymérisation soit sous vide, soit sous atmosphère inerte. Dans notre cas, nous avons effectué les différentes réactions par déplacement des molécules d'oxygène dissous par

un barbotage d'azote dans les solutions liquides pour étudier les autres effets.

3. Influence de la composition de la formulation

La réaction de photogreffage de l'AV sur le polyéthylène dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du photoamorceur, la concentration du monomère, la nature du monomère et la nature du solvant. L'étude de l'effet de ces paramètres nous a permis de définir les formulations les plus performantes.

3.1. Influence de la nature du photoamorceur

Dans la réaction de photogreffage, la présence du photoamorceur est essentielle puisqu'il permet de produire à partir de son état excité triplet des centres actifs à la surface du substrat. Le choix de l'amorceur influe directement sur la vitesse de la réaction d'amorçage et donc sur la vitesse de polymérisation. L'efficacité de l'amorçage varie grandement avec le type de photoamorceur utilisé car il dépend des facteurs tels que :

- ★ l'aptitude de chaque photoamorceur à absorber la lumière ultraviolette ;
- ★ le nombre de radicaux libres produits par molécule de photoamorceur capables d'amorcer la réaction de polymérisation.

Ces facteurs changent selon le type de photoinitiateur. La réactivité de ces composés est estimée en déterminant la vitesse de polymérisation de la réaction de photogreffage.

La majorité des tests de greffage de l'AV que nous avons effectués ont été réalisés avec la benzophénone comme photosensibilisateur. Pour évaluer les performances des photoamorceurs et comparer leur réactivité au

cours de la réaction de copolymérisation greffée, nous avons utilisés deux photoamorceurs : la thioxanthone (TXT) et l'irgacure 819. Les spectres d'absorption UV-visible de ces composés ont été enregistrés dans une solution de dioxane, à une même concentration en poids, sont représentés dans la *figure II.3* (*Page 32 Chapitre II*).

La *figure III.3* représente les courbes cinétiques obtenues lors de l'irradiation des échantillons contenant divers photoamorceurs dont la concentration a été fixée à 2% en poids. D'après ces courbes, on observe que le degré de greffage à la surface du polymère est fortement influencé par le type d'amorceur. Les photoamorceurs qui agissent par coupure homolytique en α du carbonyle donnent les taux de greffage les plus faibles et favorisent en même temps l'homopolymérisation puisque les radicaux formés sont présents dans la solution de monomère et attaquent plus rapidement les molécules de monomère que l'arrachement des hydrogènes du substrat présents à l'interface polymère-solution.

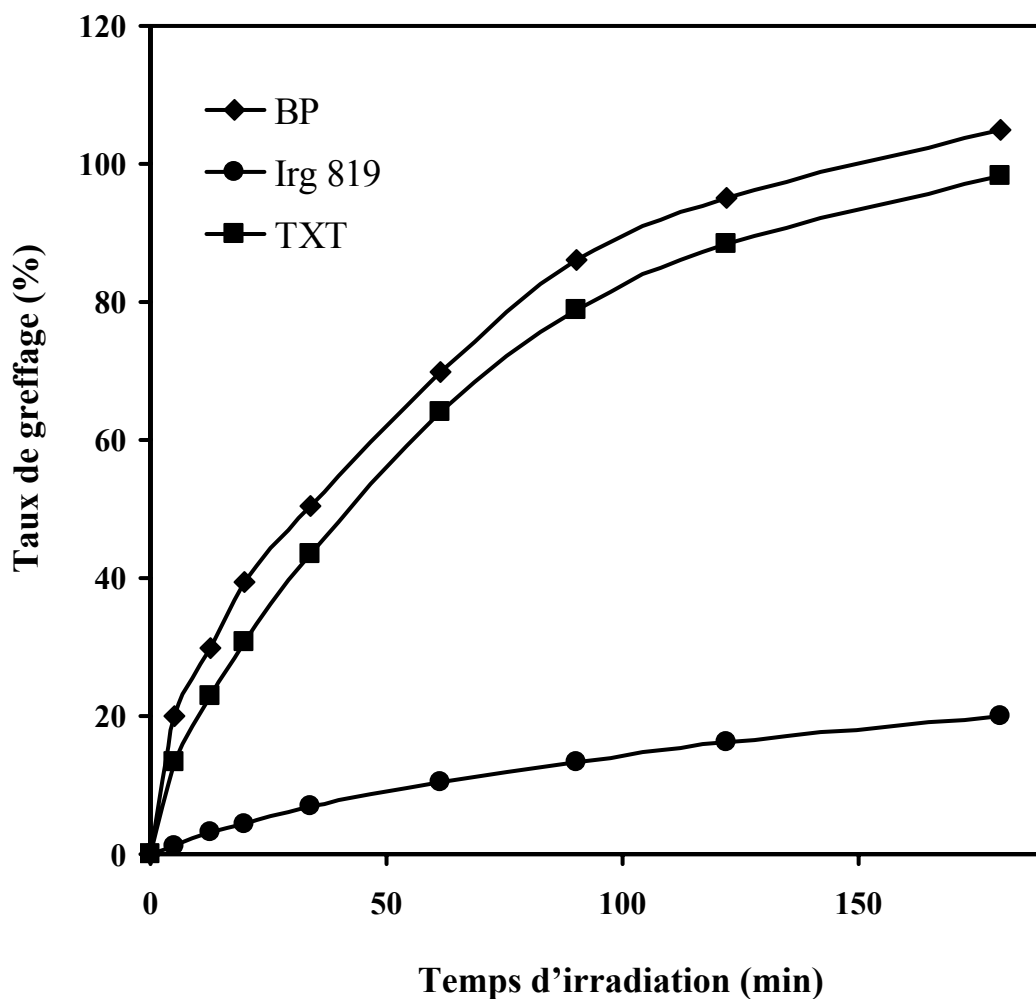


Figure III.3 : Influence de la nature du photoamorceur sur la variation du taux du greffage de l'AV sur le film de polyéthylène

Ainsi, la réaction de photogreffage est considérablement plus rapide avec la benzophénone qui permet d'atteindre le taux de greffage le plus élevé et le poids du film greffé de poly (acétate de vinyle) à la surface du polyéthylène devient important (*tableau III.2*).

Tableau III.2 : Influence de la nature du photoamorceur sur la vitesse du photogreffage de l'AV

<i>Photoamorceur</i>	<i>V (min⁻¹)</i>
Benzophénone	6.6×10^{-2}
Thioxanthone	4.3×10^{-2}
Irgacure 819	3.3×10^{-3}

Ceci est clairement confirmé par spectroscopie IR où on remarque la croissance progressive de la bande d'absorption du groupe acétate qui se sature après 30 minutes d'irradiation.

Toutefois, pour l'autre amorceur, le taux de greffage est beaucoup plus faible par comparaison à la benzophénone et la thioxanthone. Ces résultats montrent que ce photoamorceur est donc peu efficace dans la réaction de photogreffage et conduit essentiellement à l'homopolymérisation. Les courbes cinétiques de la *figure III.3* obtenues pour les différents systèmes font apparaître des différences marquées qui sont liées certainement aux réactivités relatives des photoamorceurs qui résultent des propriétés intrinsèques de chaque composé telles que [34,37] :

- ★ L'absorption du photoamorceur dans le domaine d'émission de la source d'irradiation.
- ★ L'efficacité avec laquelle se produit la réaction de photolyse qui produit les radicaux libres ;
- ★ La réactivité du radical amorceur envers la double liaison et l'hydrogène du substrat ;

La réactivité élevée de la BP et la TXT par rapport à celle d'autre photoamorceur est liée probablement au processus de formation des radicaux primaires après absorption de la lumière ultraviolette. Les deux composés créent initialement à partir de l'état excité triplet un complexe de transfert d'énergie avec l'hydrogène du polymère puis arrachement de l'atome d'hydrogène et formation de radicaux alkyle à la surface du film du polymère qui réagissent à l'interface avec le monomère et propagent la polymérisation.

Le radical benzydrol (cétyl) est trop stable pour amorcer la polymérisation et conduit préférentiellement à une démérisation produisant le benzopinacol. L'autre amorceur forme des radicaux libres à partir de l'état excité triplet après absorption de la lumière sans la présence de donneur d'hydrogène. Ces radicaux sont relativement plus réactifs que la benzophénone à l'égard de l'acétate de vinyle favorisant la formation de l'homopolymère aux dépens de la réaction de greffage. La vitesse de greffage diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de polymérisation. Après 180 minutes d'irradiation, le pourcentage d'unités monomères fixées sur le film de polyéthylène en présence de benzophénone est dix fois supérieur à celui obtenu dans le cas de l'irgacure 819.

Par ailleurs, on remarque que la vitesse initiale de greffage est deux à trois fois plus rapide en utilisant les photosensibilisateurs qu'avec l'autre amorceur. Par conséquent, ces résultats confirment clairement que les photosensibilisateurs associés à un donneur d'hydrogène sont beaucoup plus efficaces dans les réactions de greffage que les photoamorceurs qui agissent par coupure homolytique de type *Norrish I*.

3.2. Influence de la nature du solvant

La présence de solvant dans la réaction de photogreffage est très importante. Le solvant retenu doit avoir une bonne solubilité des réactifs dans la composition et doit être transparent dans le domaine d'absorption des photoamorceurs [27].

La *figure III.4* représente l'évolution de taux de greffage en fonction du temps d'irradiation dans différents solvants du système. Dans notre travail, le solvant fréquemment utilisé est le dioxane. Pour cette étude, nous avons comparé l'effet de trois solvants organiques sur l'efficacité du processus de photogreffage de l'AV sur le polyéthylène. Le méthanol, le benzène et le dioxane ont été choisis. Les valeurs des vitesses de greffage de l'acétate de vinyle des différents systèmes sont regroupées dans le *tableau III.3*.

Tableau III.3 : Influence de la nature du solvant sur la vitesse de photogreffage de l'AV

<i>Solvant</i>	<i>V (min⁻¹)</i>
Dioxane	6.6×10^{-2}
Méthanol	2×10^{-2}
Benzène	1.3×10^{-2}

La vitesse de polymérisation la plus élevée a été obtenue lorsque le dioxane est le solvant utilisé, tandis que le benzène donne les taux de greffage de l'acétate de vinyle les plus faibles.

Les deux solvants utilisés, le méthanol et le benzène agissent sur la réaction de polymérisation par des processus différents. Le méthanol est un solvant polaire comportant un hydrogène labile du groupe hydroxyle; celui-ci

intervient probablement comme agent de transfert en arrêtant le processus en chaîne et par la même en limitant la longueur de la chaîne cinétique tout en favorisant la réaction d'homopolymérisation puisque les radicaux méthoxydes sont plus proches des molécules de monomère en solution. Par contre, la concentration du benzène dans le milieu réactionnel est plus élevée par rapport à celle du photosensibilisateur; celui-ci peut alors absorber dans le même domaine que le photosensibilisateur pour la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) et réduire l'efficacité de peuplement des états excités de la benzophénone ou désactiver les états excités par transfert d'énergie. Par conséquent, le nombre de sites réactifs formés sur le substrat polymère sera fortement affecté.

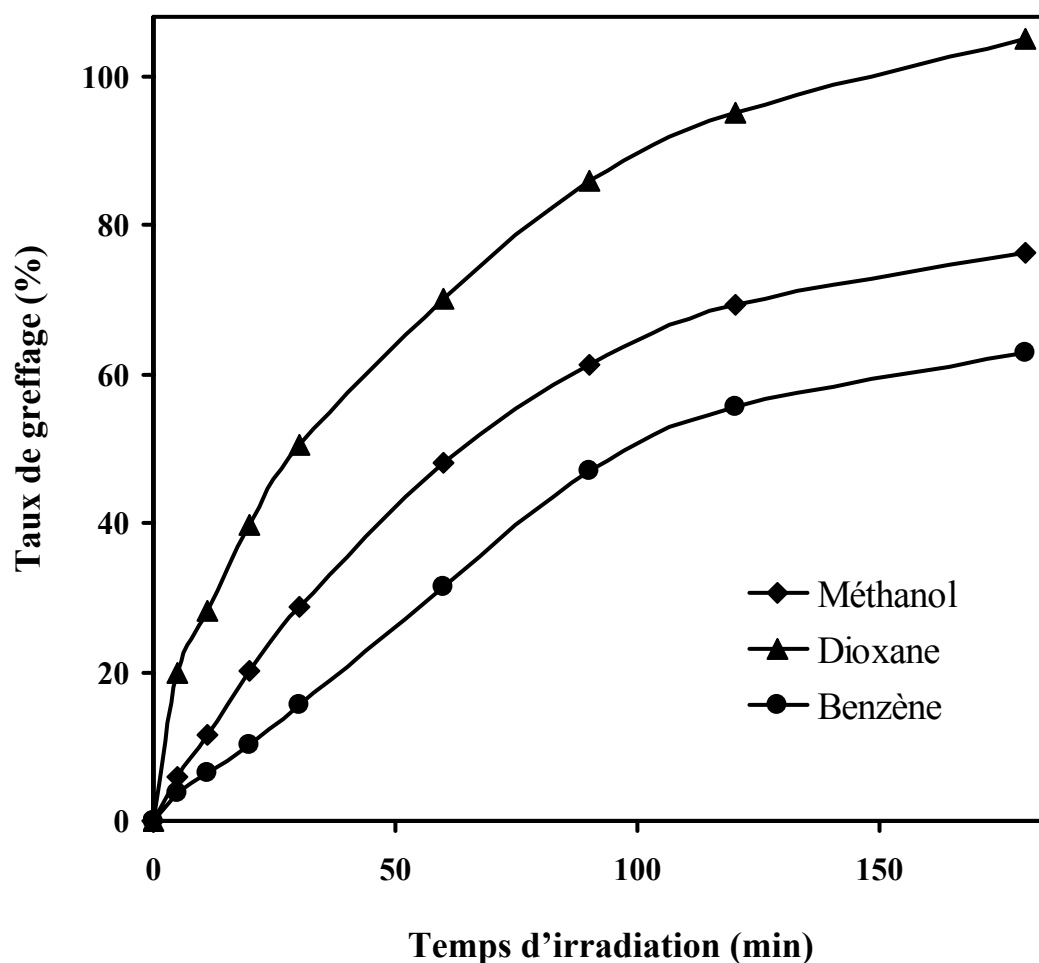


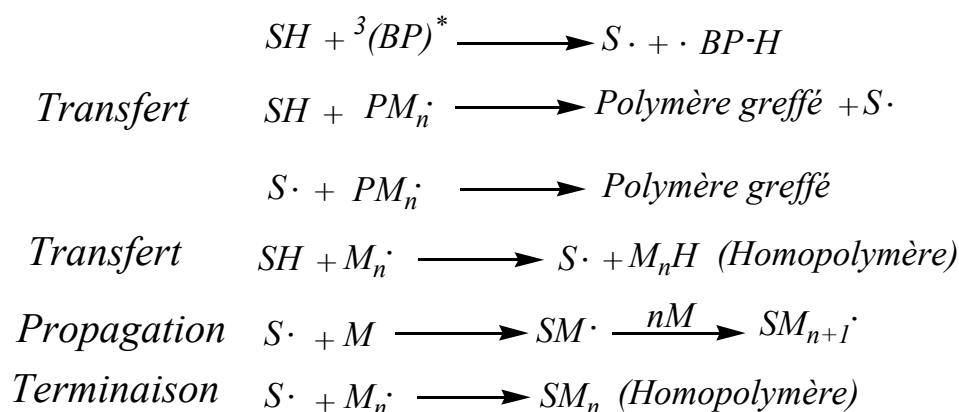
Figure III.4 : Influence de la nature du solvant sur la variation du taux du photogreffage de l'AV sur le film de polyéthylène

La réaction de greffage de l'AV est influencée par la nature du solvant qui intervient de plusieurs façons dans la réaction de polymérisation soit par leur polarité ou par leur absorption.

La plus grande efficacité a été obtenue dans le dioxane où la valeur de la vitesse est plus élevée que dans les autres solvants, d'une part, et conduit à des taux de greffage plus importants, d'autre part. Ceci est confirmé par l'augmentation continue du poids du film lors de l'exposition à la lumière, et aussi par spectroscopie IR où on observe la saturation rapide de la bande d'absorption du groupement carbonyle de l'acétate dans le dioxane par rapport aux deux autres solvants. Cependant la réactivité de l'acétate de vinyle dans le benzène donne la plus faible valeur de la vitesse de greffage. La vitesse de greffage est six fois plus faible que celle du système de référence. Cette chute brutale peut être la conséquence de la forte absorption du rayonnement UV à 255nm par le benzène qui peut abaisser l'efficacité d'excitation de la benzophénone (effet d'écran). La polymérisation de greffe procède alors sur la surface du film sur un nombre de sites réactifs limité parce que l'effet d'écran du rayonnement UV par le benzène rend la réaction de photogreffage sur le film de PEBD relativement lente [41,63].

Quand le solvant contient des hydrogènes actifs tel que le méthanol, il y a d'autre réaction (*schéma III.5*) qui favorise la formation de l'homopolymère aux dépens de formation du copolymère greffé. Généralement, on observe une diminution de la vitesse de la réaction avec l'augmentation de la polarité du solvant; celui-ci crée une liaison hydrogène intermoléculaire entre le méthanol et le carbonyle du photoamorceur, ce qui déplace le domaine d'absorption vers le bleu et qui par conséquent, nécessite une énergie d'excitation plus élevée. Ainsi, la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) sera favorisée au dépens de la ($n \rightarrow \pi^*$) qui exige une

énergie d'excitation plus importante. Dans ce cas, la formation des radicaux par arrachement d'hydrogène à partir de cet état est peu efficace [35] ; ce qui conduit par conséquent à des taux de greffage relativement faible. Par ailleurs, le méthanol agit vraisemblablement avec l'état excité triplet pour former le radical méthoxy qui peut amorcer l'homopolymérisation, d'une part, et qui peut réagir par transfert d'hydrogène pour terminer la chaîne polymère, d'autre part.



SH : Solvant

S· : Radical du solvant

M : Monomère

Schéma III.5 : Effet du solvant sur la réaction de polymérisation

Pour cette raison, les solvants contenant les hydrogènes actifs devraient être évités car ils conduisent souvent à des chaînes de polymère plus courtes résultant des réactions de transfert [64].

L'effet du solvant sur la réaction de polymérisation est observé au cours des différentes étapes de la photopolymérisation, dans l'étape d'amorçage on remarque que les radicaux formés sont soumis à « des effets cages » où les molécules de solvant enveloppent les molécules de photoamorceur et piège les radicaux primaires, et dans l'étape de

propagation la formation d'un complexe monomère-solvant sont prédominants, et dans la dernière étape la terminaison des chaînes par réaction de transfert. En fait, le solvant facilite la diffusion du monomère vers les sites réactifs au cours de la réaction de polymérisation [63,65-67].

Les effets de solvants en phase liquide ont été déjà observés dans la copolymérisation greffée induite par des rayons γ sur la cellulose [39].

3.3. Influence de la concentration du monomère

La *figure III.5* présente l'effet de la concentration du monomère sur le taux de greffage dans le dioxane. Au cours de l'irradiation, on observe une augmentation substantielle de taux de greffage avec le temps d'irradiation. Les résultats obtenus indiquent franchement que l'augmentation de la concentration de l'AV dans la solution accélère considérablement la réaction de copolymérisation greffée qui produit un taux de greffage plus élevé à la surface des films de polyéthylène.

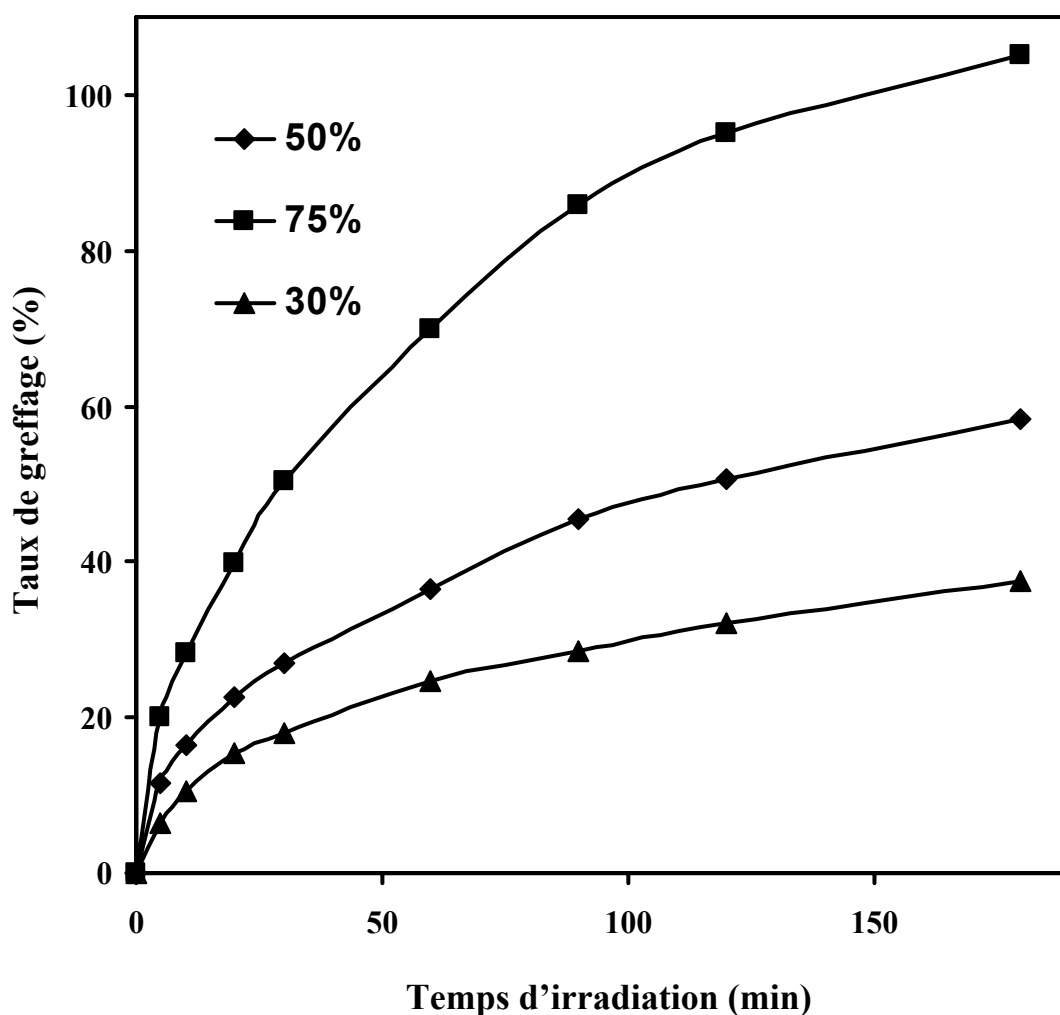


Figure III.5 : Influence de la concentration du monomère sur la variation du taux de greffage de l'AV sur le film de polyéthylène

Lorsque la concentration du monomère augmente dans le mélange réactionnel, on observe respectivement :

- ★ Une augmentation rapide du taux de greffage à la surface du film de polymère ;
- ★ Une masse greffée du poly (acétate de vinyle) supérieure à la masse du substrat vierge est obtenue après 180 min pour une concentration de 75% en poids;
- ★ Une augmentation sensible de la vitesse de la photopolymérisation ;
La valeur de la vitesse s'avère quatre fois plus élevée lorsqu'on

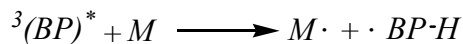
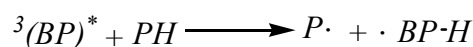
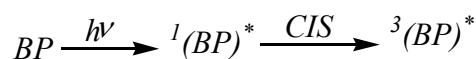
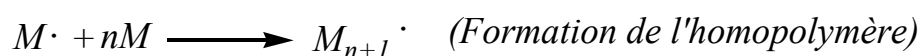
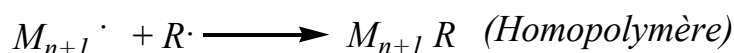
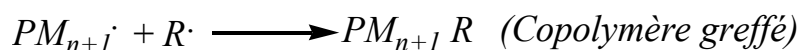
augmente la concentration du monomère de 30% à 75% (*tableau III.4*).

Tableau III.4 : Influence de la concentration du monomère sur la vitesse du photogreffage de l'AV

<i>Concentration (poids %)</i>	<i>V (min⁻¹)</i>
30%	1.6×10^{-2}
50%	3.6×10^{-2}
75%	6.6×10^{-2}

Sur la *figure III.5*, nous constatons que la réaction de photogreffage de l'AV se développe plus rapidement lorsqu'on augmente la concentration en monomère dans la solution à irradier puisque les molécules de monomère deviennent plus abondantes et plus proches des centres de greffage et des radicaux propageants. Ces variations sont liées probablement aux interactions entre la diffusion du monomère et la viscosité du milieu réactionnel à l'interface de polymère-solution pendant le photogreffage. Cette augmentation rapide du taux de greffage dans la solution à 75% de monomère peut probablement provenir d'un effet de gel qui se forme à l'interface polymère-solution et qui favorise grandement l'addition des molécules de monomère sur les macroradicaux en croissance. On constate que la composition en monomère joue un rôle important dans la formation du taux final de greffage. Ainsi, la concentration de monomère à greffer a un rôle significatif pendant la préparation de membrane [43,44].

Le mécanisme de photogreffage de l'AV sur la surface de polyéthylène est reporté sur le schéma suivant :

Amorçage :**Propagation :****Terminaison avec le radical R :****3.4. Influence de la nature du monomère**

Les membranes présentent des comportements très différents selon le type de groupement fonctionnel fixé sur le monomère. Selon la littérature [25], la plupart des monomères souvent utilisés dans la réaction de photogreffage ont un caractère hydrophile ou polaire, qui joue un rôle très important dans la modification de surface hydrophobe ou non polaire des polymère tels que les polyoléfines. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la structure du monomère sur la réaction de polymérisation.

Dans cette partie, nous avons utilisé l'acétate de vinyle (AV) comme monomère principal. Afin d'évaluer l'importance de la nature du monomère sur le greffage photochimique et comparer l'efficacité de réaction de l'acétate de vinyle (AV) avec celle des autres monomères,

l'acide acrylique (AA), l'acide méthacrylique (AM) et le styrène (STY) dans les mêmes conditions opératoires.

La *figure III.6* montre les courbes cinétiques obtenues lors de l'irradiation d'une solution de dioxane contenant une concentration de monomère à 75% en poids et la benzophénone à 2% en poids.

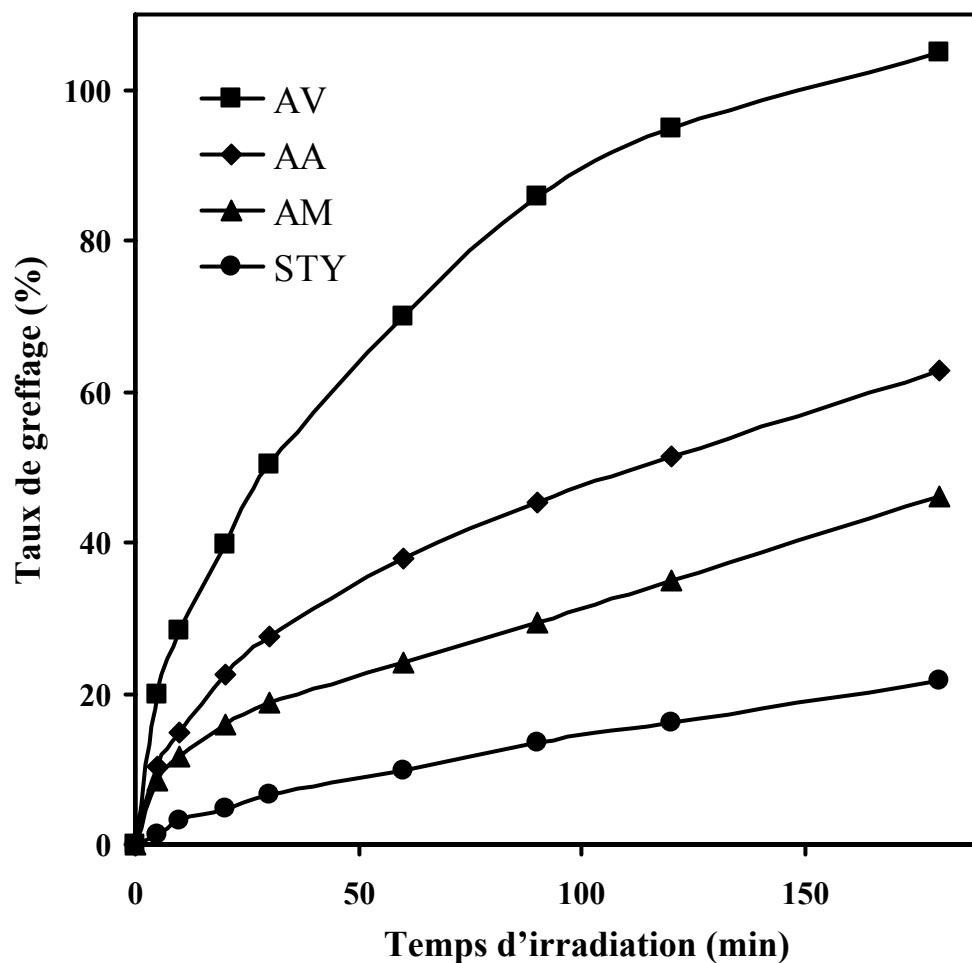


Figure III.6 : Influence de la nature du monomère sur la cinétique du photogreffage sur le film de polyéthylène

Les courbes de la *figure III.6* montrent que la nature du monomère à greffer sur un polymère a un effet important sur l'efficacité de la réaction de greffage. Compte tenu de la réactivité et de la sensibilité au rayonnement ultraviolet, les monomères peuvent être classés en deux catégories : monomères réactifs et monomères non réactifs.

Pour que les monomères soient greffés, ils doivent avoir une faible viscosité et une force dipolaire minimale [65]. Les fonctions acrylates et vinyles se polymérisent avec des vitesses de polymérisation différentes.

La vitesse de polymérisation dépend principalement de la réactivité de la double liaison monosubstituée envers les radicaux libres et le taux de greffage dépend de la mobilité moléculaire du monomère vers l'intérieur des greffons en croissance. Plusieurs études ont confirmé que le greffage se limite essentiellement à la surface des substrats polymères.

Dans le cas de l'AA et de l'AM, les taux de greffage sont faibles en raison de la haute viscosité du mélange résultant de la formation prédominante de l'homopolymère à la surface du substrat de polyéthylène, sous forme d'une masse visqueuse adhérant fortement au film qui est peu soluble dans l'acétone. Par conséquent l'homopolymère adsorbé ou déposé à la surface du support empêche ou retarde la diffusion des monomères vers les sites réactifs du substrat polymère [25].

Ogiwara et coll. [68] ont trouvé que l'affinité entre le monomère et le substrat affecte grandement la polymérisation photogreffée à la surface. En général, plus l'affinité est meilleure, plus il est facile pour les substrats à être mouillés. Une haute affinité est ensuite favorable pour le monomère à pénétrer dans le substrat. Ainsi, les résultats obtenus indiquent que l'acétate de vinyle a une affinité plus importante à l'égard des films de polyéthylène que les autres monomères plus polaires et diffuse ainsi plus rapidement dans le film de polyéthylène.

Tableau III.5 : Effet de la nature du monomère sur la vitesse du photogreffage

<i>Monomère</i>	<i>V (min⁻¹)</i>
Acétate de vinyle	6.6×10^{-2}
Acide acrylique	3.3×10^{-2}
Acide méthacrylique	2.6×10^{-2}
Styrène	6.6×10^{-3}

Par ailleurs, la vitesse de greffage de l'AV est environ dix fois plus élevée que celle du styrène (*tableau III.5*). Cette différence dans la réactivité peut être attribuée à trois facteurs :

- ★ La différence de réactivité des monomères;
- ★ La différence des vitesses de diffusion dans le film de polyéthylène;
- ★ La stabilité par résonance du radical styryl.

Chapiro et coll. [69] ont trouvé que le greffage de l'acide acrylique était toujours accompagné d'une forte homopolymérisation. La quantité de greffage faible des acides acrylique et méthacrylique à la surface du substrat peut probablement provenir de la formation de liaison hydrogène des groupes carboxyliques entre les chaînes greffées en empêchant la diffusion des molécules monomères vers les sites actifs puisque le photogreffage du méthacrylate de méthyle donne des taux de greffage élevés [70].

Pour obtenir des taux de greffage intéressants, la vitesse de diffusion du monomère dans le film de polyéthylène doit être plus élevée que la vitesse de formation des radicaux libres et les sites réactifs. Ainsi, la

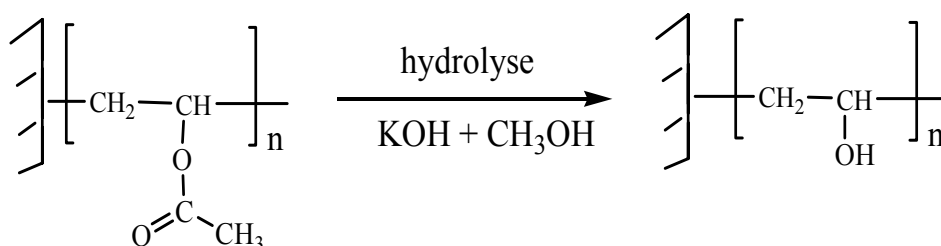
cinétique de greffage est perturbée par la diffusion du monomère dans les films et par l'effet de gel.

4. propriétés de mouillage de surfaces des films de polyéthylène greffé

Les propriétés de surface des polymères sont particulièrement concernées parce que l'interaction de n'importe quel polymère avec son environnement se produit essentiellement à la surface. Ainsi, la modification de la surface de polymères a été employée pour améliorer les propriétés hydrophiles par [27]:

- ★ La création de groupes fonctionnels spéciaux à la surface ;
- ★ L'augmentation de l'énergie libre extérieure des polymères ;
- ★ L'amélioration de la conductivité électrique extérieure.

Ainsi, la fonctionnalisation peut être envisagée pour conduire à des membranes possédant des propriétés spécifiques.



Au cours de l'hydrolyse, les groupements acétates (-OCOCH₃) présents sur la surface de polyéthylène sont convertis en quasi totalité en groupes hydroxyles et le produit résultant devient plus hydrophiles.

4.1. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie FT/IR

Parallèlement aux mesures du poids par gravimétrie, la spectroscopie IR a été utilisée pour caractériser les groupes fonctionnels fixés et pour suivre l'avancement de la réaction de greffage à la surface du polymère. La fixation des groupements fonctionnels à la surface du film de polyéthylène est clairement confirmée par la spectroscopie IR.

La *figure III.7* représente les spectres de transmission IR des films de polyéthylène vierge (a) et greffés (b) pendant les 30 minutes d'irradiation. La superposition des deux spectres d'absorption IR montre l'apparition de deux bandes caractéristiques des films traités :

- Une bande d'absorption de forte intensité située à 1740 cm^{-1} , caractéristique de la fonction acétate ;
- Une bande d'absorption située à 1250 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-O acétate.

Il faut signaler que la bande d'absorption du groupement carbonyle de l'acétate croît continuellement au cours d'irradiation, et se sature après 30 minutes d'exposition à la source d'irradiation.

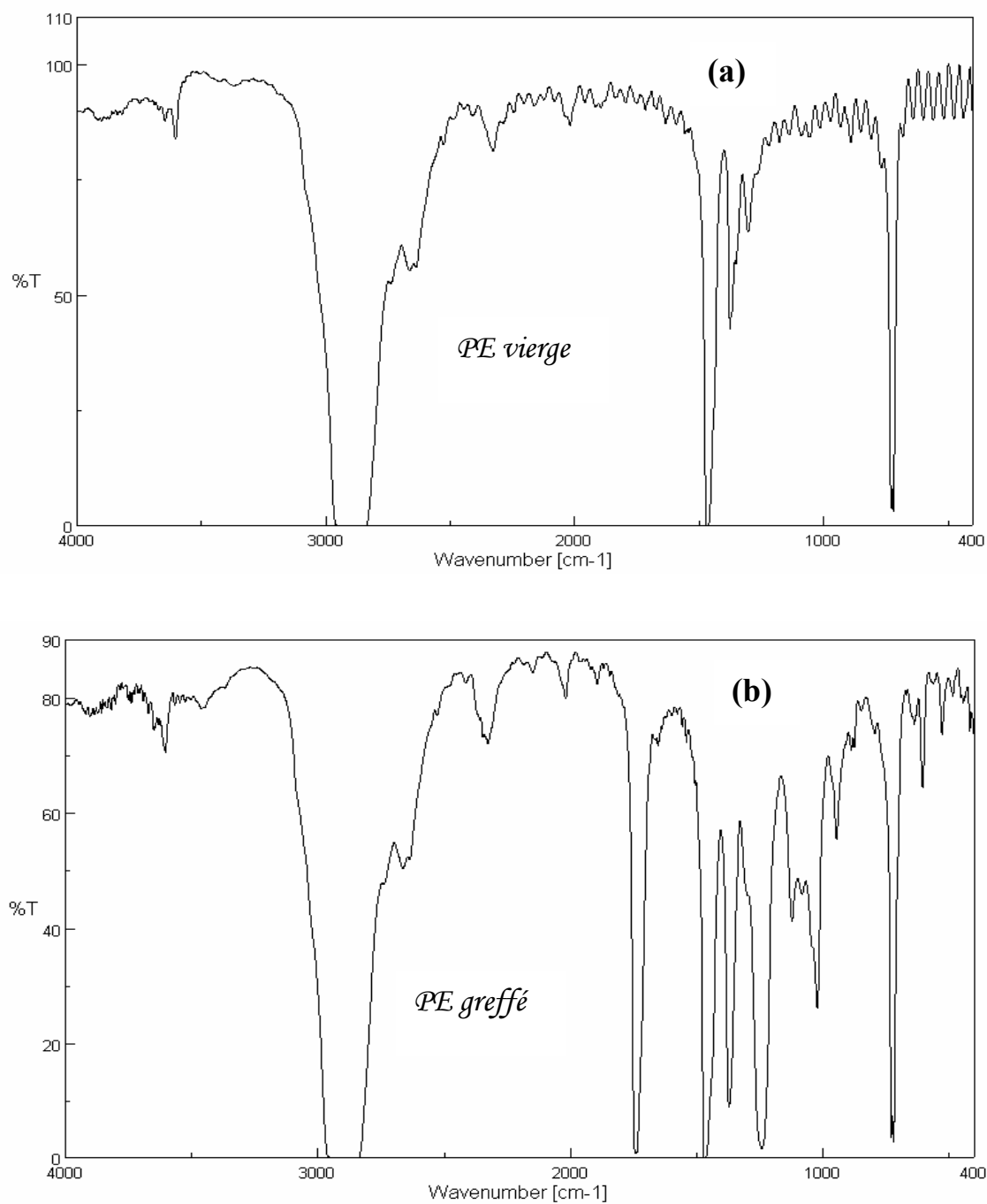


Figure III.7 : Spectres IR des films de PEBD

(a) : vierge, (b) : greffé après 30 min d'irradiation

(AV : 75%, Benzophénone : 2%)

Nous avons également utilisé la spectroscopie IR pour la mesure de l'évolution de l'hydrophilie des films de polyéthylène greffé. Les spectres IR de la *figure III.8* montrent une croissance nette de la bande d'absorption IR large, caractéristique du groupement O-H lié, centré à 3450 cm^{-1} . Ceci traduit la transformation progressive par hydrolyse du groupement acétate en fonction alcool et la diminution de la bande d'absorption du groupement carbonyle C=O au cours du temps.

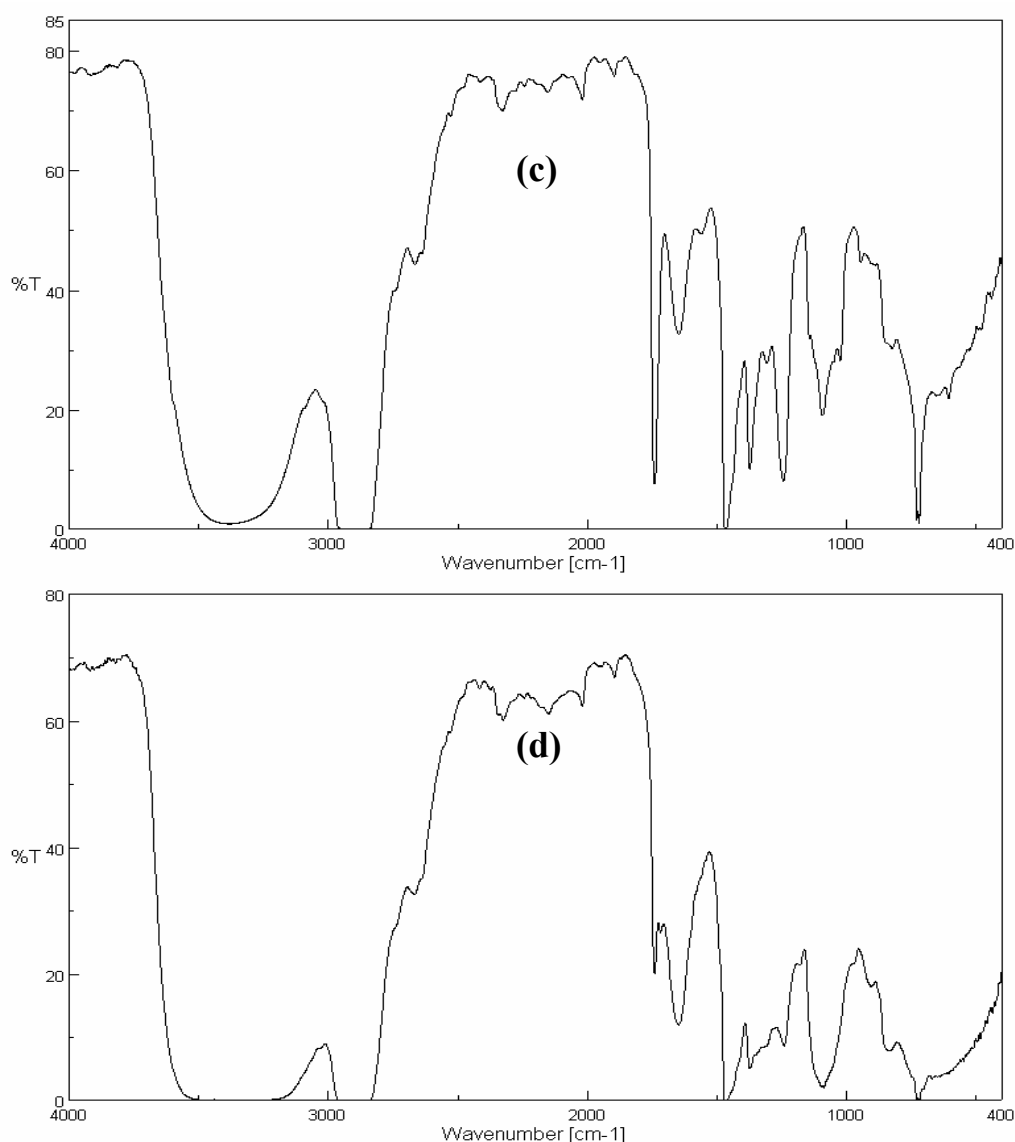


Figure III.8: Spectre IR des films de PEBD greffés après hydrolyse

(c): après 30 min, (d): après 180 min

4.2. Détermination du taux de gonflement

La plupart des monomères utilisés dans la réaction de photogreffage sont de nature hydrophiles ou polaires. La présence des groupes fonctionnels actifs détermine la capacité du film à former des liaisons hydrogènes avec l'eau. Le degré de l'hydrophilie est déterminé par la chimie de surface de membrane, ceci conduit à la formation de la couche pure d'eau (l'épaisseur change avec le caractère hydrophile). Cependant, le taux de gonflement dit aussi "teneur en eau" est une caractéristique importante à évaluer pour l'étude physico-chimique des films de polyéthylène.

La *figure III.9* représente la variation du taux de gonflement à température ambiante des films de PE-g-PVA et de PE-g-PAV réalisés dans l'eau en fonction du taux de greffage. Ces courbes ont la même allure globale. Cependant, on note des différences notables en ce qui concerne les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre. Cette valeur est une fonction du degré d'hydrolyse des chaînes greffées de poly (acétate de vinyle). Le degré de gonflement dépend principalement de la quantité des groupes hydrophiles dans le film. Ces courbes indiquent que les greffons de poly (acétate de vinyle) sont peu hydrophiles. L'hydrolyse complète des groupes acétate permet d'améliorer considérablement l'hydrophilie du substrat polymère. Le taux de gonflement peut atteindre jusqu'à 25% du poids du film initial.

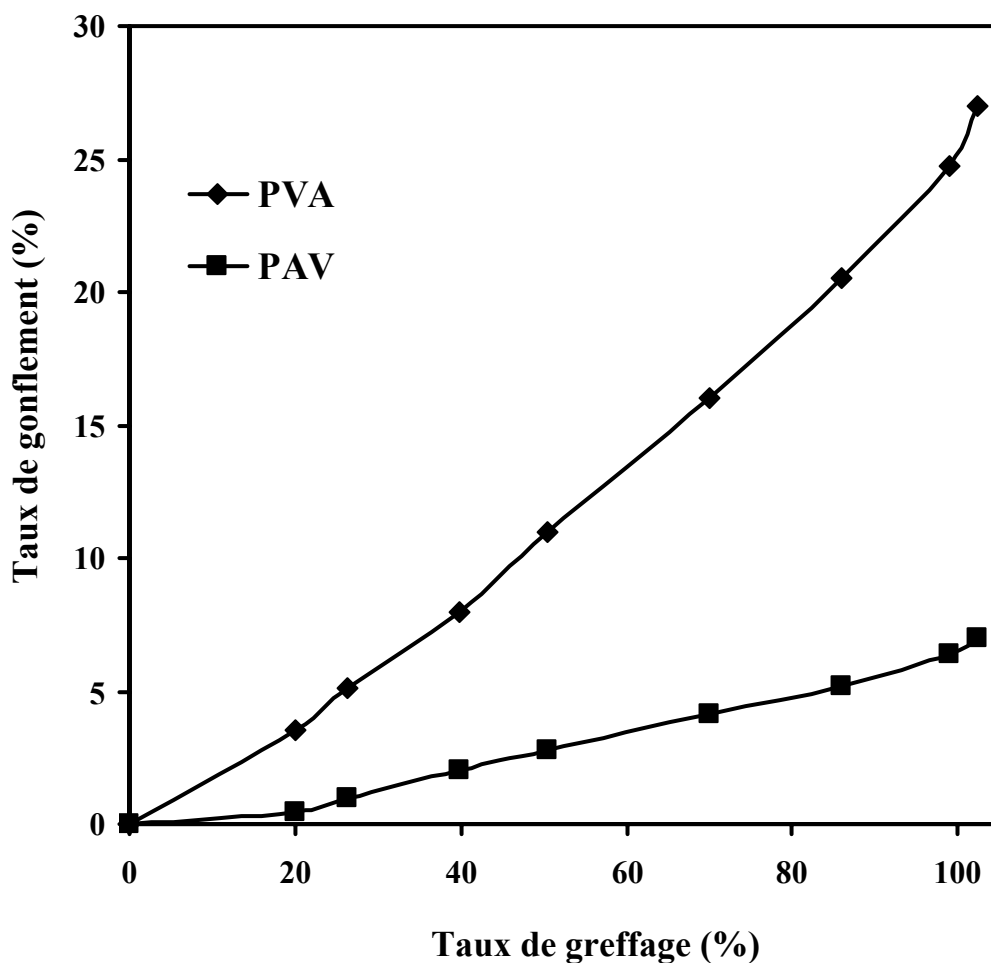


Figure III.9 : Influence de la nature des films obtenus sur le taux de gonflement

Le degré de gonflement dépend principalement de taux du greffage, c'est à dire de la quantité des groupes hydrophiles dans les films greffés. On remarque que le pourcentage de gonflement dans l'eau des films de PE-g-PVA est très élevé par rapport aux films de PE-g-PAV.

La pénétration de l'eau au sein du film obtenu peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne.

Le gonflement est favorisé par les facteurs suivants [27]:

- ☆ Un faible taux de réticulation ;
- ☆ Une forte polarité des solvants ;
- ☆ Une capacité d'échange des groupes fixés à être solvatés ;

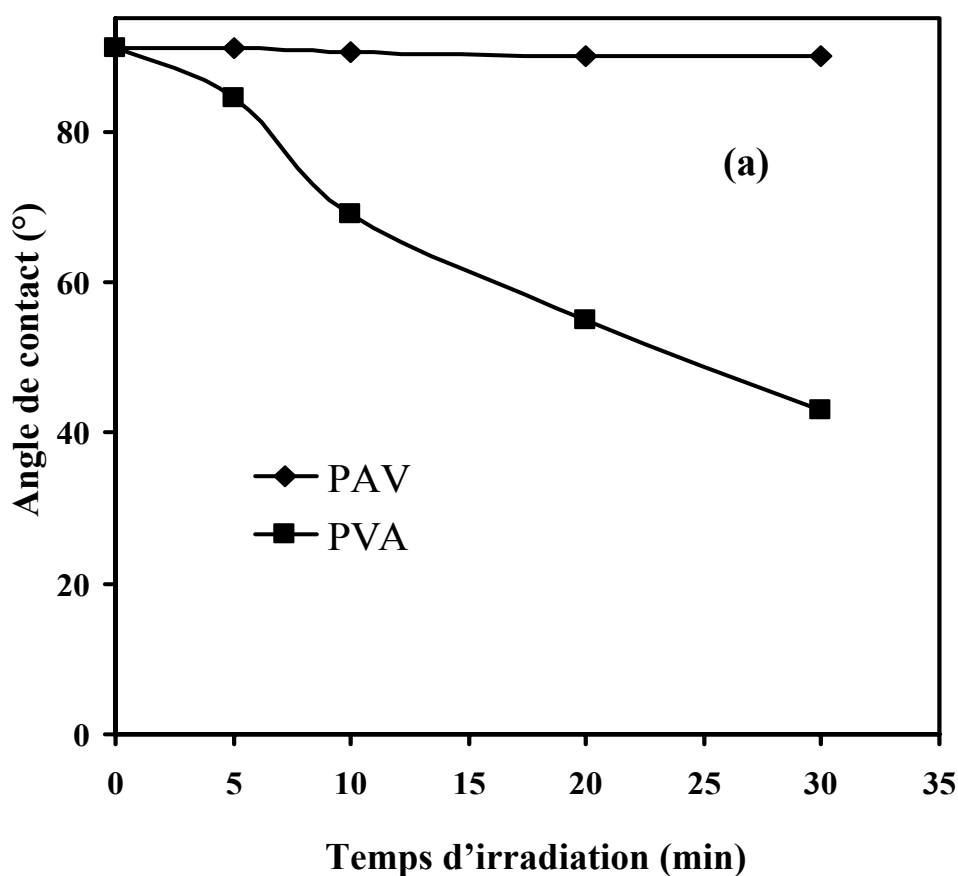
★ Une faible concentration de la solution interne.

4.3. Mesure de l'angle de contact

La fonctionnalisation de la surface se traduit par la variation de tension superficielle du polymère.

Les propriétés physico-chimiques de surface des films ont été évaluées grâce à la mesure de l'angle de contact que fait les liquides quand on dépose une goutte de celui-ci sur la surface des films. Les mesures de l'angle de contact ont été réalisées sur les films greffés et hydrolysés.

Ces mesures de l'angle de contact du film greffé PE-g-PAV et hydrolysé PE-g-PVA ont été illustrées dans les courbes de la *figure III.10* suivante:



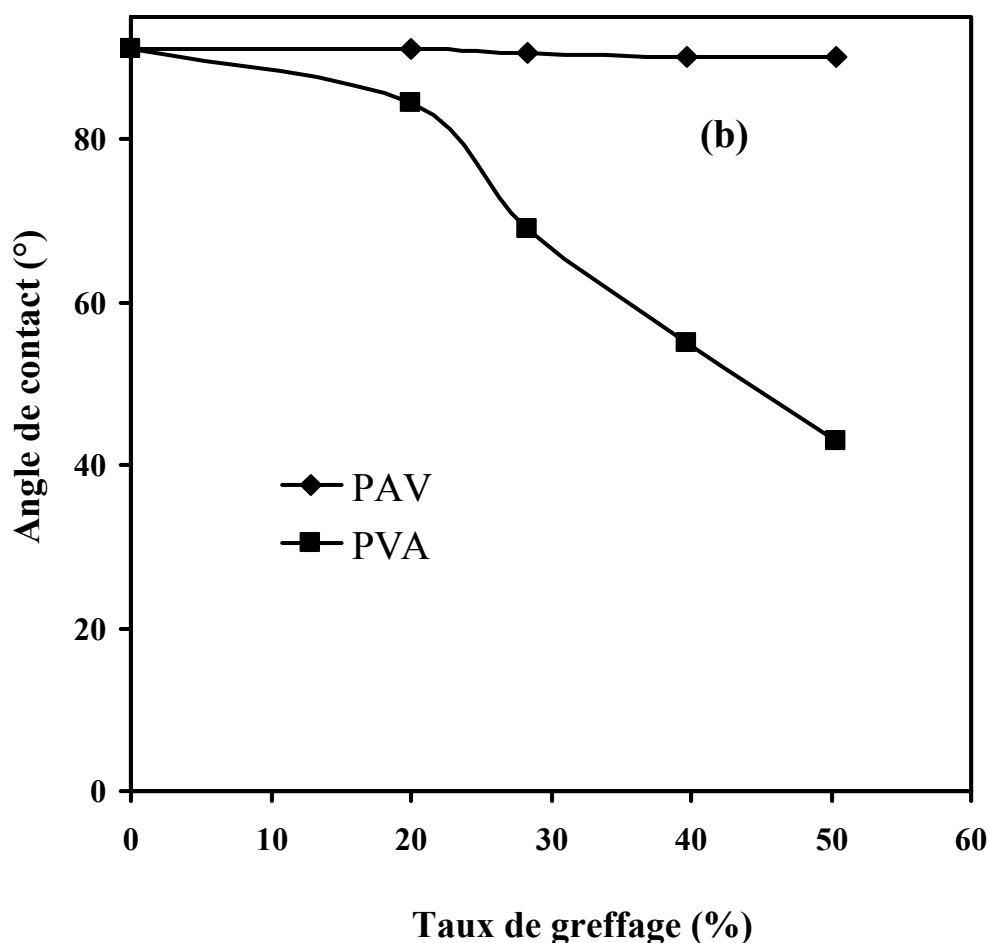


Figure III.10 : Influence de la nature des films obtenus sur la mesure de l'angle de contact
 (a): en fonction du temps d'irradiation, (b): en fonction du taux de greffage

La goutte d'eau est de volume constant et de dimensions modestes pour que l'angle de contact soit indépendant de la taille de la goutte. La goutte est appliquée grâce à une seringue de précision. Il est évident que la mouillabilité soit améliorée considérablement par le greffage de l'AV sur film de PEBD, et particulièrement après l'hydrolyse de ces échantillons de film PE-g-PAV. La mouillabilité est déterminée par l'interaction entre un liquide et le matériau polymère.

Pour une faible affinité, l'angle de contact aura une valeur plus grande que 90°. Tandis qu'avec une haute affinité la valeur de l'angle de contact décroît jusqu'à 40° après 30 minutes d'irradiation. Dans le dernier cas, le liquide

mouillera la surface. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un substrat, on distingue en général deux états possibles. Si la goutte ne s'étale pas, son bord forme un angle de contact avec le support : cette situation est appelée mouillage partiel. Si la goutte s'étale pour former un film : on dit alors que le liquide mouille complètement le substrat.

Avant le greffage, l'angle de contact du film de polyéthylène PEBD a une valeur de 91° environ avant l'hydrolyse de ces films greffés.

La diminution de l'angle de contact confirme indirectement la formation de PE-g-PVA. L'angle de contact s'interprète de la façon suivante : plus l'angle de contact est important moins la mouillabilité du substrat est importante.

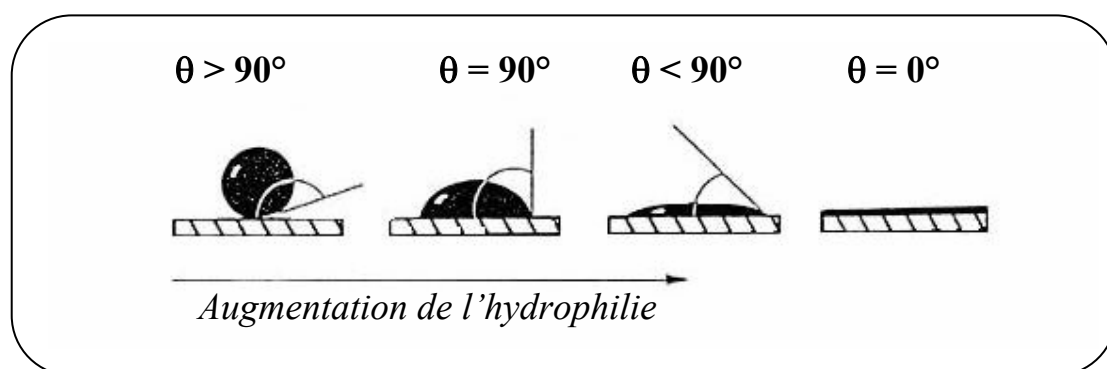


Schéma III.6 : Mouillage des surfaces des films (angle de contact)

CONCLUSION

La modification de surfaces des polymères permet la création de sites actifs par interaction entre le photosensibilisateur et la surface du substrat pour l'amorçage des réactions de polymérisation de monomère et fixation de groupes hydrophiles ou polaires.

Le greffage peut être considéré comme un ensemble de réactions chimiques permettant d'aboutir à la modification des propriétés de surface d'un matériau donné. Chaque cas est différent, et ce qui est valable pour l'un ne le sera forcément pas pour l'autre. Il convient de considérer le matériau à traiter comme l'un des paramètres variables du système.

Notre travail a été divisé en deux parties distinctes comprenant :

- Le greffage de l'acétate de vinyle sur des films de polyéthylène basse densité par voie photochimique ;
- Etude des propriétés de surface des films de polyéthylène obtenus après le greffage et l'hydrolyse.

En ce qui concerne le photogreffage de l'acétate de vinyle sur des films de polyéthylène, nous avons pu établir les caractères cinétiques de la réaction de photogreffage en phase liquide par la méthode gravimétrique. D'autre part, nous avons évalué l'effet des principaux facteurs pouvant affecter la copolymérisation greffée telles que : l'atmosphère de la réaction et la composition de la formulation (la nature du photoamorceur, la nature du solvant, la concentration du monomère, etc.). Ce qui nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ★ Les résultats expérimentaux ont montré que l'oxygène dissous dans la solution de monomère a une grande influence sur la réaction de polymérisation radicalaire d'unités monomères. Celle-ci est très sensible à l'effet inhibiteur de l'oxygène moléculaire. En conséquence, il diminue la vitesse de la réaction de

polymérisation et le taux du greffage en agissant à la fois sur les états excités et sur les radicaux libres formés ;

- ★ L'inhibition par l'oxygène peut être réduite en travaillant dans un système purgé par un courant d'azote pour éliminer l'oxygène dissous dans la solution et créer une atmosphère d'azote à l'interface polymère-solution;
- ★ Le système de greffage le plus efficace est composé de la benzophénone comme photosensibilisateur et du dioxane comme solvant. Il amorce efficacement la polymérisation et donne des taux de greffage importants ;
- ★ La vitesse de la réaction de polymérisation se développe plus rapidement lorsqu'on augmente la concentration du monomère ;
- ★ L'acétate de vinyle a montré une réactivité plus élevée par comparaison aux d'autres monomères courants (AM, AA et STY) et aussi un taux de greffage plus grand. Cette réactivité résulte probablement d'une grande affinité entre le monomère et le substrat de polyéthylène.

Par ailleurs, nous avons également étudié les différentes propriétés de surface des films de polyéthylène obtenus après greffage et hydrolyse, l'analyse des résultats nous a permis d'affirmer que :

- ★ Les propriétés du film photogreffé sont une fonction de la concentration et de la nature des groupes polaires incorporés et de l'épaisseur de la couche greffée. Le degré de gonflement dépend principalement du pourcentage de greffage, c'est à dire de la quantité des groupes hydrophiles fixés sur les films de polymère.

- ★ L'angle de contact de la surface de polymère avec une goutte d'eau diminue substantiellement dans le cas du matériau hydrolysé.

L'étude quantitative de l'influence des divers paramètres tels que la nature du photoamorceur, la nature et la concentration du monomère et la nature du solvant sur la vitesse de la réaction de polymérisation a permis d'obtenir les conditions optimales d'efficacité maximale du processus de photopolymérisation qui nous a permis de préparer des films avec des propriétés de surfaces intéressantes.

Cette étude devra être approfondie en étudiant les paramètres qui déterminent les propriétés physiques de ces films susceptibles d'être utilisés en tant que membrane de séparation en microfiltration et en ultrafiltration telles que la capacité d'échange, la résistance électrique, etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. M. Baron, J. Kahovec, K. Horie. Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials. Working group of IUPAC IV-1. *Project 34/99, June 6, 2001*.
2. K. Kato, E. Uchida, E. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada. Polymer surface with graft chains. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 209-259 (2003).
3. Z. Pei Yao, B. Ranby. Surface modification by continuous graft copolymerization. I. Photoinitiated graft copolymerization onto polyethylene tape film surface. *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1647-1661 (1990).
4. S. Edge, S. Walker, J. Feast, W. F. Pacynko. Surface modification of polyethylene by photochemical grafting with 2-Hydroxy ethyl methacrylate *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1075-1082 (1993).
5. Y. Izumi, H. Nagaike, S. Tabuse, Y. Yoshida, S. Tagawa. Radiation grafting of styrene onto polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.*, 62, 83-88 (2001).
6. Shrojal M. Desai, R. P. Singh. Surface modification of polyethylene. *Adv. Polym. Sci.*, 169, 231-293 (2004).
7. B. Ranby. Surface modification and lamination of polymers by photografting. *Inter. J. Adhesion and Adhesives.*, 19, 337-343 (1999).
8. B. Ranby, W. T. Yang, O. Tretinnikov. Surface photografting of polymer fibers, films and sheets. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 151, 301-305 (1999).

- 9.** J.Y.Deng, W.T.Yang. Grafting copolymerization of styrene and maleic anhydride binary monomer systems induced by UV irradiation. *Europ. Polym. J.*, 41, 2685-2692 (2005).
- 10.** Jingxin Lei, Xia Liao. Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge. *Europ. Polym. J.*, 37, 771-779 (2001).
- 11.** S.M.El-Sayed, M.B.Arnaouty, S.A.Fayek. Effect of grafting gamma irradiation and light exposure on optical and morphological properties of grafted low-density polyethylene films. *Polym. Testing.*, 22, 17-23 (2003).
- 12.** M.Taniguchi, J.E.Kilduff, G.Belfort. Modes of natural organic matter fouling during ultrafiltration. *J. Membr. Sci.*, 222, 59 (2003)
- 13.** I.L.Joseph Daogue, N.Mermilliod, A.Gandini. Modification of industrial polypropylene film by grafting of poly (acrylic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 33-40 (1995).
- 14.** K.Ho Chae, H.Jung jang. Photochemical Modification of Polymer Surface by the Pendant Photobase Generator Containing Oxime-Urethane Groups and Its Application to an Image-Recording Material. *J. Polym. Sci.*, 10, 1200-1207 (2002).
- 15.** W.Qui, T.Endo, T.Hirotsu. A novel technique for preaparing of maleic anhydride grafted polyolefins. *Europ. Polym. J.*, 41, 1979-1984 (2005).
- 16.** Isabelle Hulak. Modification du comportement de surface des polymères par greffage. *XIII^{ème} Journée Technologique des Polymères A Usage Biomedical* (1996).

- 17.** P.Yang, J.Y.Deng, W.T.Yang. Confined photo-catalytic oxidation: a fast surface hydrophilic modification method for polymeric materials. *Polym.*, 44, 7157-7164 (2003).
- 18.** T.Amornsakchai, H.Kubota. Photoinitiated of methyl methacrylate on highly oriented polyethylene: Effect of draw ratio on grafting. *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 465-470 (1998).
- 19.** J.J.Yu, S.H.Ry. Ultraviolet-initiated photografting of glycidyl methacrylate onto styrene-butadiene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 1733-1739 (1999).
- 20.** J.G.A.Terlingen. Introduction of functional groups at polymer surfaces by glow discharge techniques. *Chapter 2* (2004).
- 21.** N.Inagaki. Plasma Surface Modification and Plasma polymerization. *Technomic.*, ISBN: 156676337 (1996).
- 22.** G.Oster, O.Shibata. *J. Polym. Sci.*, 26, 233 (1957).
- 23.** G.Oster, G.K.Oster, H.Morosan. *J. Polym. Sci.*, 34,671 (1959).
- 24.** S.Tazuke, H.Kimura. Surface photografting I. Graft polymerization of hydrophilic monomers onto various polymer films. *J. Polym. Sci.*, 16, 497-500 (1978).
- 25.** J.P.Deng, W.T.Yang, B.Ranby. Surface photografting polymerization of Vinyl Acetate (VAc), Maleic Anhydride, and their charge transfert complex. I. VAc (1). *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1513-1521 (2000).
- 26.** L.Garby, B.Chabert, D.Sage, J.P.Soulier. Surface modification of a polypropylene film by microwave plasma and the adhesion of a vacuum-

deposited aluminium layer. *Die Angew. Makrom. Chem.*, 230 (1995) 73-87 (Nr.3975).

27. H.Pelletier, Thèse d'université : “ Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis d'imprimerie” Institut national polytechnique de Grenoble, France (2005).

28. D-an.Wang, J.H.Elisseeff. Photopolymerization. *Encyclopedia of Biomaterial and Biomedical Engineering*. DOI: 10.1081 (2004).

29. I. Rintoul, C.Wandrey. Polymerization of ionic monomers in polar solvents: Kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid. *Polym.*, 46, 4525-4532 (2005).

30. P.Mercier, E.Marechal : “ CHIMIE DES POLYMERES Synthèses, Réactions, Dégradations ” Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne-Suisse (1996).

31. T.Bendaikha, Thèse d'état : “ Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux polyacryliques tridimensionnels ” Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (1986).

32. K.Zahouily, Thèse d'université : “ Photoamorceurs de polymérisation radicalaire : photochimie, propriétés, interactions” Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (1994).

33. Hua Dong. Synthesis of water-soluble polymers via the photopolymérisation. (PH.D candidacy. April 24th, 2001).

- 34.** K.Moussa, Thèse d'université : " Etude de la photopolymérisation réticulante de monomères acryliques " Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (1988).
- 35.** A.M.Braun, M.T.Maurette, E.Olivios. Technologies photochimiques, (Ed.presses polytechniques Romandes Lausanne-Suisse (1986).
- 36.** C.Decker, 20^{ème} colloque national du GFP, polymères et rayonnement, P.35, Montpellier (1990).
- 37.** H.J.Hageman., Photopolymerization and photoimaging science technology. Chapitre I. Page 1 (Ed.Norman S.Allen), Elsev. Appl. Sci (1989).
- 38.** C.Decker, K.Zahouily, D. Decker, T.Nguyen, T.Viet. *Polym.*, 42, 7551 (2001).
- 39.** N.S.Allen. Photopolymérisation and photoimaging: Science and Technology. Chapitre IV. Page 115 (Ed.Norman S.Allen), Elsev. Appl. Sci (1989).
- 40.** K.T.Nguyen, J.L.West. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials* 23, 4307 (2002).
- 41.** Ahmed M.Dessouki. Post radiation grafting of Vinyl Acetate onto low density polyethylene films: Preparation and properties of membrane. *Radiat. Phys. Chem.*, 29, N°5. 359-364 (1987).
- 42.** A.H.El-Sayed, A.M.Dessouki, H.A.El-Boohy. Radiation-induced graft polymerization of Acrylamide I. Preparation conditions and gel determination for polyethylene-grafted films. *J. Polym. Sci.*, 24, 1933-1942 (1986).

- 43.** S. Norman Allen. Polymer photochemistry. *Photochem.*, 31,335-350 (2000).
- 44.** V.Nguyen, W.Yoshida, Y.Cohen. Graft polymerization of vinyl acetate onto silica. *J. Appl. Polym. Sci.*,40, 300-310 (2003).
- 45.** Wolfgang Kern. Photochemical modification of polymer surfaces. *Trends in photochemistry and photobiology.*, 7, 11-30 (2001).
- 46.** R.W. Baker. Membrane technology and applications: *Overview of membrane science and technology* (2004).
- 47.** Marcel Mulder. Basic principles of membrane technology. *Kluwer Academic Publishers* (2^{ème} edition) London (1998).
- 48.** Diaz Juan Pablo. Application des membranes au traitement des eaux usées. *Office international de l'eau. ENGREF. Mars 2001.*
- 49.** J-M.Berland, C.Juery. Les procédés membranaire pour le traitement de l'eau. *Office international de l'eau. SNIDE. Décembre 2004.*
- 50.** F.Z.Baza, Thèse de Magister : “Préparation de membranes asymétriques a partir de matériaux polymériques” Université Houari Boumediene, Alger (1994).
- 51.** Y.J.Choi, M.S.Kang, S.H.Kim, J.Cho, S.H.Moon. Characterization of LDPE/polystyrene cation exchange membranes prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization. *J. Memb. Sci.*, 223, 201-215 (2003).

- 52.** M.M.Nasef, E.A.Hegazy. Preparation and application of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci.*, 29, 499-561 (2004).
- 53.** Y.W.C.Hen-Yang, C.W.Chen, S.C.Tseng, J.Huang, Y.Z.Wu. *Surf. Coat. Technol.*, 176, 148 (2004).
- 54.** R.O.Aly, T.B.Mostafa, S.M.Mokhtar. Modification by radiation-induced graft copolymerization of N-phenylmaleimide and P-hydroxy N-phenylmaleimide. *Polym. Testing.*, 21, 857-865 (2002).
- 55.** A.Elmidiaoui, Thèse d'état: "Nouvelles membranes à perméation ionique pour la récupération des acides minéraux. Analyse électrochimique du transport compétitif des acides et des sels" Université Mohamed V, Rabat, Maroc (1991).
- 56.** Marcel Mulder. Basic principles of membrane technology. *Kluwer Academic Publishers* (2^{ème} edition) London (1998).
- 57.** Gilles Dennler. Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères: étude de la première phase des dépôts. Docteur en science de l'université Paul Sabatier de Toulouse. France (2002).
- 58.** Menno T.Van Os, Thèse d'université: "Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility" Université Twente, Enschede, The Netherlands (2002).
- 59.** Anderian Paul Tamas. Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface. Maîtrise en génie civil. Université laval. France (2004).

- 60.** J.P.Deng, W.T.Yang, B.Ranby. Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride (MAH), and their charge transfer complex (CTC). III. VAc (3). *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1426-1433 (2001).
- 61.** E. Andrzejewska. *Prog. Polym. Sci.*, 26, 605-665 (2002).
- 62.** F. Masson, C. Decker, S. Andre, X. Andrieu. *Prog. Org. Coat.*, 49, 1-12, (2004).
- 63.** J.P.Deng, W.T.Yang. Surface photograft polymerization of vinyl acetate (VAc) on LDPE film: Effects of solvent *Polym. J.*, 32, 834-837 (2000).
- 64.** H.Ma, R.H.Davis, C.N.Bowman. Principal factors affecting sequential photoinitiated graft polymerization. *Polym.*, 42, 8333-8338 (2001).
- 65.** D.N.Nguyen, Thèse PhD: “Effects of solvents and comonomers on radiation curing and grafting processes” University of Western Sydney, Australie (2002).
- 66.** G.S.Irwan, S.I.Kuroda, H.Kubota, T.Kondo. Examination of the role of oxygen in the photografting of methacrylic acid on a polyethylene film with a mixed solvent consisting of water and organic solvents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 992-998 (2003).
- 67.** G.S.Irwan, Y.aoyama, S.I.Kuroda, H.kubota, T.Kondo. Characteristics of acrylic acid-grafted polyethylene prepared by photografting using mixed solvents consisting of water and organic solvent. *Eur. Polym. J.*, 40, 171, (2004).

- 68.** H.Kubota, K.Kyoko, Y.Ogiwara. Comparative examination of sensitizers in photografting polymer films. *Polym. Photochem.*, 7, 389-400 (1986).
- 69.** D.Chapiro, G.Drai, A.M.J.Bonamour. Greffage de l'acide acrylique et du styrene sur des films de polytetrafluoroethylene preirradie en présence d'air. *Europ. Polym. J.*, 4, 1612 (1971).

Résumé

Ce travail de mémoire a porté essentiellement sur la synthèse d'une membrane par le greffage de l'acétate de vinyle (AV) sur les films de polyéthylène basse densité (PEBD) par irradiation ultraviolette. Au cours de cette étude, nous avons analysé l'influence des différents paramètres tels que la composition de la formulation, et l'atmosphère de réaction sur la cinétique de greffage à la surface du polymère. Le système étudié est composé d'une solution d'acétate de vinyle dans le dioxane contenant un photosensibilisateur qui est mise au contact du film de polyéthylène. Le système est ensuite soumis à l'irradiation d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (HPK 125) à travers le film de polymère. L'avancement de la réaction de greffage a été suivi quantitativement en évaluant le poids du film initial par gravimétrie d'une part, et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour l'identification des groupes fonctionnels fixés sur les films de polymère, d'autre part.

Ce traitement photochimique modifie considérablement les propriétés hydrophiles de la surface en particulier, le taux de gonflement des films hydrolysés et l'angle de contact de ces films avec l'eau qui passe d'une valeur initiale supérieure à 90° à une valeur plus faible après hydrolyse.

Mots clés: Polyéthylène, greffage, acétate de vinyle, modification de surface, membrane, spectroscopie infrarouge, photosensibilisateur, irradiation ultraviolette, photopolymérisation, hydrolyse.

ملخص

تعد البلمرة الضوئية وسيلة ناجحة وسهلة لتوظيف سطح أفلام البولي إيثيلين ذات الكثافة الدنيا (PEBD).

لقد انصب اهتمامنا خلال البحث على تحضير غشاء بواسطة عملية الزرع على سطح أفلام البولي إيثيلين للمونومر الفينيلي والمتمثل في أسيتات الفينيل (AV) باستعمال الأشعة فوق البنفسجية (UV) وبوجود منشط ضوئي.

خلال هذا العمل، قمنا بدراسة مختلف العوامل المؤثرة على مسار التفاعل من بين هذه المؤثرات الوسط التفاعلي، فالبلمرة التي تتم في الوسط الهوائي تكون أقل فعالية وهذا يؤثر على حركية تفاعل البلمرة. بالإضافة إلى طبيعة المنشط المستعمل، نوع المونومر وتركيزه ونوع المذيب.

حركية البلمرة الضوئية للمونومر الفينيلي (AV) داخل البلمرة تتبعها كميًا عن طريق التغير في وزن الفيلم الابتدائي وقد تم التأكد والتعرف على المجموعات الوظيفية الموجودة على سطح البلمر بمطيافية تحت الحمراء (IR).

هذه المعالجة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (UV) سمحت لنا بالحصول على نسبة انتفاخ جيدة للبلمر الناتج بوجود الماء من جهة، ومن جهة أخرى لاحظنا انخفاض زاوية التماس مع قطرات الماء والتي تنخفض تدريجياً كلما ارتفعت نسبة الزرع.