Applications en chimie macromoléculaire

par Jean-Claude Boeda * et Gilbert Legeay **

(Société Souriau, 9-13, rue du Général Galliéni, BP 410, 92103 Boulogne-Billancourt Cedex et ** Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères, 210, route de Laval, 72000 Le Mans.)*

J.-C. Boeda

G. Legeay

Introduction

Dans l'industrie des matières plastiques et des élastomères, l'état de surface des matériaux a souvent une grande importance. Un traitement par un plasma « basse température » peut être, dans de nombreux cas, une solution rapide, propre et peu coûteuse.

Les applications des plasmas en chimie macromoléculaire sont de deux natures :
- ils peuvent être utilisés comme « amorceurs » de polymérisation (1 à 12). Les monomères introduits à l'état gazeux ou liquide donnent naissance à des dépôts se présentant sous la forme de films, poudres ou huiles. Les caractéristiques chimiques et technologiques de ces produits sont proches de celles des polymères obtenus par des méthodes de synthèse plus classiques,
- ils peuvent être utilisés comme agents de traitement de polymères naturels (laine, bois, papier, caoutchouc) et de polymères synthétiques (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères chargés et non chargés) (13, 14). La création de sites réactionnels nouveaux à la surface des matériaux modifie les propriétés physiques (friction, dureté, etc.) et physicochimiques (mouillabilité) importantes pour l'utilisateur.

Certaines applications, par exemple la modification de surface d'élastomères, existent et sont déjà développées industriellement. Les recherches fondamentales concernant l'utilisation des plasmas en chimie macromoléculaire sont peu nombreuses. Seules quelques équipes, américaines en particulier, consacrent une importante activité à ce thème.

Appareillage

Les traitements effectués (polymérisation ou modification de surfaces) sont étroitement liés à l'homogénéité des courants gazeux dans l'enceinte réactionnelle, à la localisation de la source de l'onde électromagnétique, ainsi qu'à divers paramètres géométriques et électriques de l'appareillage.

La nature et la conception de l'appareillage utilisé ont une grande importance. Celui-ci se décompose en trois modules principaux :
- un générateur d'onde électromagnétique émettant à une fréquence se situant dans le domaine des ondes radio. La fréquence arbitraire de 13,56 MHz est la plus courante, bien que des générateurs d'onde à fréquence variable existent ;
- un groupe de pompage à un ou deux étages pouvant atteindre 10^{-2} à 10^{-6} torr, et ayant un débit important ;
- un module de réaction, constitué par les systèmes d'entrée des gaz et de contrôle (débitmètres, vannes, manomètres, etc.) et l'enceinte réactionnelle. Celle-ci appartient à l'un des types suivants (figure 1) :
- type A : réacteur tubulaire (longueur de l'ordre de un mètre, diamètre quelques centimètres), entouré à l'une de ses extrémités par la bobine HF (système inductif) ;

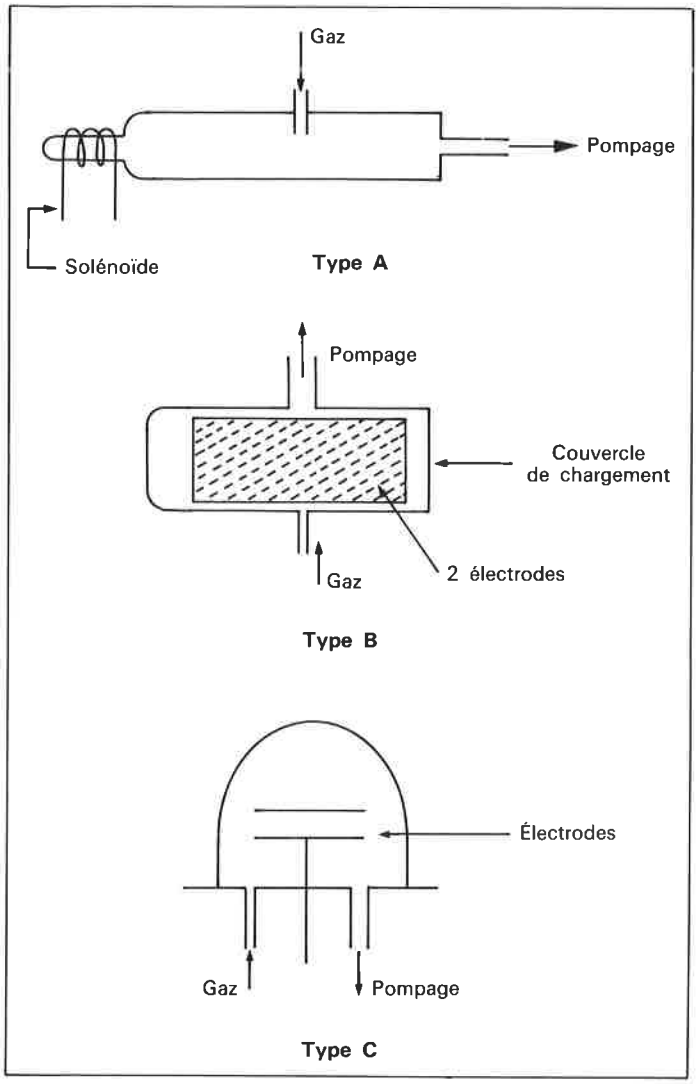


Figure 1. Principaux types de réacteurs utilisés en chimie des plasmas

- type B : réacteur tubulaire (verre, métallique), d'un volume allant d'un litre à plusieurs centaines de litres. L'onde est créée entre deux électrodes (système capacitif) situées à l'extérieur ou à l'intérieur du réacteur ;
- type C : réacteur en forme de cloche (de quelques litres) avec des électrodes planes situées à l'intérieur.

Polymérisation par plasma

L'utilisation des plasmas comme amorceurs de polymérisation est connue depuis une vingtaine d'années et des efforts importants ont été consentis pour développer les applications industrielles et scientifiques (1) résultant de cette technique.

De très nombreux composés organiques insaturés, éthyléniques et aromatiques, mais également saturés comme les alcanes, peuvent être « polymérisés » [tableau 1 (2)].

Les mécanismes de polymérisation sont particulièrement complexes. Yasuda (3) a étudié la formation de radicaux libres provenant de quelques monomères hydrocarbonés. Trois possibilités de mécanismes ont été observées :

- ouverture d'une double ou triple liaison :

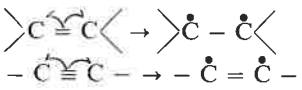
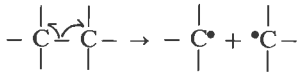


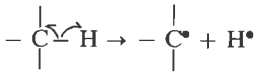
Tableau 1. Aptitude à la polymérisation de quelques molécules organiques éthyléniques et non éthyléniques.

Monomères éthyléniques		Monomères non éthyléniques	
	$v_p \times 10^4$ g/cm²/mn		$v_p \times 10^4$ g/cm²/mn
Vinyl-4 pyridine	7,59	Éthyl-4 pyridine	4,72
α-Méthylstyrène	5,33	Cumène	4,05
Styrène	5,65	Éthylbenzène	4,52
N-Vinylpyrrolidone	7,75	N-Éthylpyrrolidone	3,76
Acrylonitrile	5,71	Propionitrile	4,49
Chlorure de vinylidène	5,47	Dichloro-1,1′ éthane	2,98
Allylamine	2,86	*n*-Butylamine	2,52
Acrylate de méthyle	0,99	Propionate de méthyle	0,59

- coupure d'une liaison carbone-carbone :



- arrachement d'un atome d'hydrogène :



Les possibilités d'addition et de recombinaison des radicaux formés sont nombreuses et expliquent la diversité dans les structures des produits obtenus.

Dans le cas de l'arrachement d'un proton, la polymérisation s'accompagne de la formation d'hydrogène moléculaire. La réaction est caractérisée par un « rendement en hydrogène » qui dépend de la structure des composés hydrocarbonés utilisés.

La possibilité d'un processus de polymérisation en phase gazeuse a été suggérée (14). Les phases d'amorçage et de propagation ont lieu dans la phase gazeuse, les particules se déposent ensuite dans l'ensemble du réacteur. De nombreux auteurs supposent que les espèces actives sont des radicaux libres (5), bien que l'existence d'espèces actives ioniques ne soit pas à exclure. En fait, il semble que toutes ces espèces existent, mais en proportions variables.

Incorporation de gaz plasmagènes dans les dépôts

On appelle gaz plasmagène un gaz vecteur constitué de molécules simples (oxygène, argon, azote, etc.) ne devant pas, en principe, intervenir dans la réaction de polymérisation.

Yasuda (6) indique que de nombreuses petites molécules, considérées comme non polymérisables, sont incorporées dans les dépôts. Par exemple, dans la polymérisation du butadiène (7) en utilisant comme gaz plasmagène l'azote, ce dernier peut représenter jusqu'à 20 % en poids du dépôt constitué par les produits de la polymérisation. Il est incorporé sous la forme de fonctions amines et nitriles aisément décelables par spectroscopie infrarouge. Avec l'oxygène comme gaz plasmagène, des fonctions alcools, aldéhydes et cétones apparaissent.

Nature physique des dépôts

La nature physique des dépôts semble être liée à la vitesse de polymérisation, à la nature du monomère et aux conditions opératoires de réaction : débits du monomère et éventuellement du gaz plasmagène, pression et puissance de décharge.

Dans le cas de la polymérisation de l'éthylène (8), des produits huileux, poudreux ou filmogènes sont obtenus selon la puissance d'irradiation (figure 2) ou le débit du monomère (figure 3).

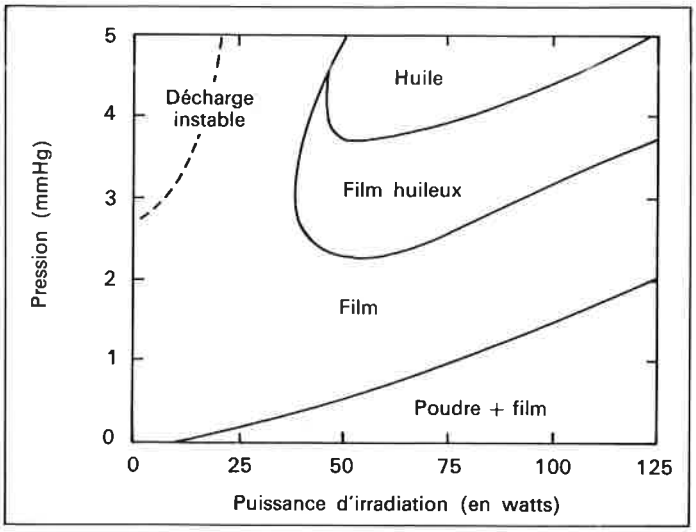


Figure 2. Nature physique des dépôts obtenus lors de la polymérisation de l'éthylène en fonction de la puissance d'irradiation.

Débit de l'éthylène : 50 cm³.mn⁻¹ TPN (température et pression normales).

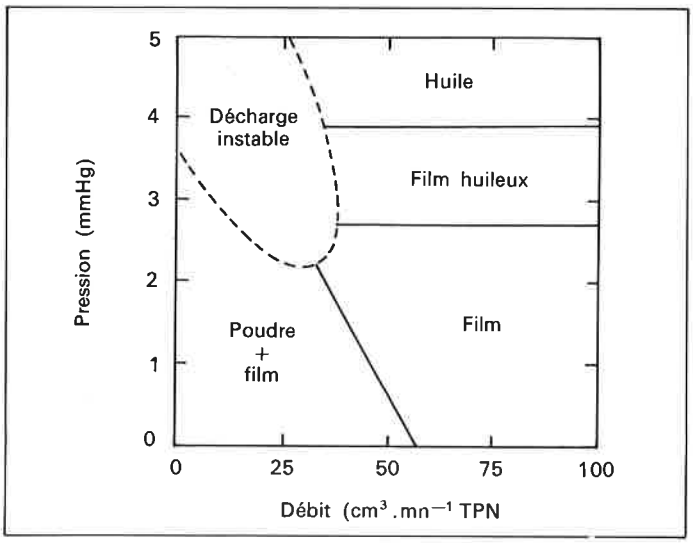


Figure 3. Nature physique des dépôts obtenus lors de la polymérisation de l'éthylène en fonction du débit de monomère.

Puissance d'irradiation : 80 W.

La présence de zones instables aux plus fortes pressions peut s'expliquer par l'existence, dans la phase gazeuse du réacteur, de fines particules, lesquelles font écran et empêchent ainsi à la décharge électrique d'exister de façon permanente. D'autre part, le même phénomène est observé lorsque le gaz plasmagène est utilisé seul.

Rôle de la géométrie du réacteur

La géométrie du réacteur a un effet primordial sur la vitesse et la nature des dépôts.
Des auteurs (9) ont étudié l'influence des paramètres géométriques sur la vitesse de dépôt lors de la polymérisation de l'éthylène dans un réacteur de type A (figure 1). Les principaux paramètres étudiés sont les suivants :

- la direction de l'injection du monomère dans le réacteur;
- la localisation de l'entrée du monomère : nombre d'injecteurs et position de ceux-ci par rapport à la bobine;
- la localisation de la prise de vide (pompage).

Propriétés des produits obtenus

Les produits obtenus ayant un aspect huileux sont solubles dans les solvants organiques usuels et les analyses spectroscopiques (RMN, IR) ou chromatographiques (CPG) sont possibles.

Les produits obtenus ayant l'aspect de poudres et de films sont généralement insolubles du fait de l'existence de nombreuses liaisons intermoléculaires (rétification) et intramoléculaires (cyclisation). C'est le cas avec le polystyrène (10), le polyméthacrylate de méthyle (11) et l'acrylonitrile.

Activation de surfaces par traitement plasma

Ce type de traitement permet de modifier l'état de surface de matériaux polymériques. Un traitement de courte durée (quelques minutes) confère des propriétés nouvelles de mouillabilité, d'aptitude au collage. Un traitement de longue durée (plusieurs heures) correspond à un processus de vieillissement superficiel.

Traitement de courte durée

Des modifications chimiques à la surface des substrats macromoléculaires sont observées. Ces fonctions proviennent :

- de ruptures de liaisons chimiques du polymère. La perte d'atomes d'hydrogène a été observée dans le cas du traitement de polymères hydrocarbonés (12);
- de la fixation d'atomes provenant du gaz plasmagène.

La création de nouvelles fonctions chimiques modifie la mouillabilité. Un exemple est donné dans le tableau 2 (13) avec deux polymères commerciaux.

Le collage peut être amélioré par une exposition préalable des surfaces dans un plasma.

Tableau 2. Modification de la mouillabilité de deux polymères commerciaux sous l'effet d'un plasma à l'azote.
(t = 10 mn, puissance d'irradiation : 250 W, pression : 1 mm Hg).

Liquide	Tension superficielle dynes/cm à 20 °C	Angle de contact (en degrés)			
		Silicone RTV 630		Polyéthylène	
		non traité	traité	non traité	traité
Eau	72,8	99,5	10,6	97,5	19,0
Glycérol	63,4	91,5	6,8	85,2	10,5
Formamide	58,2	85,5	0	77,3	0
α-Bromonaphtalène	44,6	–	0	–	0
Phosphate de tricrésyle	40,9	64,5	0	42,0	–
Hexadécane	27,6	38,0	0	–	–
Acide acétique	27,2	37,5	0	0	0

Traitement de longue durée

Des polymères, exposés durant plusieurs heures à un plasma, subissent des modifications superficielles importantes.

Dans le cas de l'utilisation de matériaux fragiles (produits cellulosiques par exemple), une diminution sensible du poids de l'échantillon est observée. Le processus peut conduire à la minéralisation (15).

Avec des matériaux résistants (polymères hydrocarbonés), un processus de vieillissement apparaît (14). Les surfaces durcissent et des craquelures se forment. Leur importance varie avec la durée d'exposition et la nature du gaz utilisé. Un exemple est donné dans la figure 4. Le réacteur utilisé est du type A (voir figure 1).

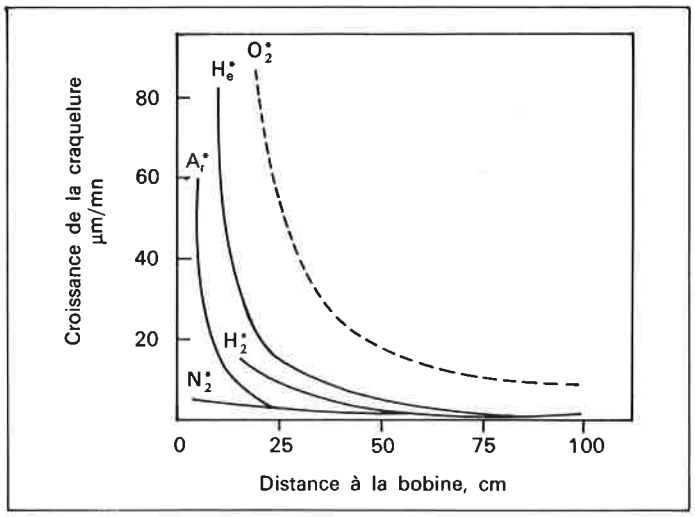


Figure 4. Influence de la nature du gaz activé sur la vitesse de craquelage sous tension du caoutchouc butyle (p = 0,5 mm Hg).

Il a été constaté (14) que l'oxygène, puis l'hélium sont les gaz les plus actifs pour les traitements de surface du caoutchouc butyle. Les propriétés physiques des échantillons sont affectées par le traitement. Une augmentation de la dureté est observée, ainsi que la résistance à la traction.

Conclusion

En chimie macromoléculaire, la technique des plasmas « basse température » permet de modifier la surface de tous les matériaux macromoléculaires, soit par dépôt de polymère, soit par modification chimique des fonctions d'origine.

Sur le plan théorique, peu de travaux ont été publiés. L'analyse des produits obtenus par dépôt ou par traitement de surface montre la formation de nouvelles structures chimiques, parfois inattendues, mais toujours complexes. Dans le cas de la polymérisation de monomères hydrocarbonés et fluorés, des structures cycliques, aromatiques et rétifiées sont observées. Dans le cas de la modification par irradiation avec un gaz non polymérisable, des fonctions chimiques nouvelles difficilement décelable sont obtenues. Des réactions de dégradation sont observées. Les mécanismes proposés dans la littérature ne reflètent pas l'ensemble des phénomènes existants. De nombreux problèmes théoriques restent à élucider.

La technique des plasmas « basse température » est utilisée industriellement pour modifier la surface de matériaux polymériques, afin de favoriser des opérations de collage, de marquage, etc. Cette technique est certainement appelée à se développer dans le domaine des matériaux macromoléculaires car elle présente, par rapport aux techniques plus classiques, de nombreux avantages tant au point de vue hygiène industrielle, que du coût de mise en œuvre.

Bibliographie

(1) H. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh, N. Morosoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, **14,** 195.
(2) R. G. Massay, *J. Appl. Phys.*, 1965, **36,** 1790.
(3) H. Yasuda, M. O. Bumgarner, J. J. Hillman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, **19,** 531.
(4) K. G. Donohoe, T. Wydeven, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **23,** 2591.
(5) H. Yasuda, C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, **15,** 2277.
(6) H. Yasuda, « Plasma for Modication of Polymers », Plasma Chemistry of Polymers, Ed. M. Shen (Marcel Dekker), 1976.
(7) J. C. Brosse, G. Legeay, F. Epaillard, travaux non publiés.
(8) J. M. Tibbit, A. T. Bell, M. Shen, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1977, **A 11** (1), 139.
(9) H. Yasuda, Toshihiro Hirotsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, **16,** 313.
(10) A. M. Mearns, *Thin Solid Films*, 1969, **3,** 201.
(11) A. M. Mearns, C. Catsibins, *Thin Solid Films* (sous presse).
(12) H. Schonhorn, R. H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11,** 1461.
(13) R. R. Sowell, N. Y. De Collins, H. J. Gregory, D. Montoya, Surface Physics and Chemistry Division 5332, Sandia Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87115.
(14) G. Salomon, F. I. Van Bloois, *Rev. Gen. Caout. et Plast.*, 1970, **47** (12), 1417.
(15) J. R. Hollahan, A. T. Bell, Techniques and Applications of Plasma Chemistry, Ed. John Wiley and Sons (1974).