

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'environnement

Mémoire de master en vue de l'obtention du diplôme de master

Les techniques de modification de surfaces de matériaux polymères

M^{elle}: Malia ALITOUCHE

Sous la direction de :

Mme N.BELHANECHÉ

Professeur à l'ENP

Mr H.BALOUL

MAA, Université de Boumerdes

Mr M.Alim

Attaché de Recherche, CDTA

Présenté(e) et soutenue publiquement le (23/06/2016)

Composition du Jury :

Président	R.KERBACHI	Professeur à l'ENP
Rapporteurs/ Promoteurs	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
	Mr H.BALOUL	MAA, Université de Boumerdes
	Mr M.Alim	Attaché de Recherche, CDTA
Examineur	Melle D.IKERMOUD	Doctorante à L'ENP
Invité	Mr B. TIDJET	Ingénieur CEVITALE BEJAIA

Promotion : juin 2016

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'environnement

Mémoire de master en vue de l'obtention du diplôme de master

Les techniques de modification de surfaces de matériaux polymères

M^{elle}: Malia ALITOUCHE

Sous la direction de :

Mme N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Mr H.BALOUL	MAA, Université de Boumerdes
Mr M.Alim	Attaché de Recherche, CDTA

Présenté(e) et soutenue publiquement le (23/06/2016)

Composition du Jury :

Président	R.KERBACHI	Professeur à l'ENP
Rapporteurs/ Promoteurs	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
	Mr H.BALOUL	MAA, Université de Boumerdes
	Mr M.Alim	Attaché de Recherche, CDTA
Examineur	Melle D.IKERMOUD	Doctorante à L'ENP
Invité	Mr B. TIDJET	Ingénieur CEVITALE BEJAIA

Promotion : juin 2016

ملخص

البوليمرات جزء لا يتجزأ من حياتنا اليومية , لقد أصبحت لا غنى عنها تقريبا في معظم قطاعات النشاط البشري كبديل للمواد المكلفة و صعبة الاستخراج.

ولكن المواد البوليمرية لا تمتلك خصائص سطح مناسبة بشكل مثالي لأستخدامها في مختلف المجالات.

يهدف هذا العمل إلى تقديم مختلف تقنيات تعديل سطح البوليمر, في هذا السياق تم تطوير عددا من الطرق التي تم اختيارها أساسا وفقا لنوع المواد و السطح المراد علاجها.

كلمات مفتاحية : بوليمر , خصائص , سطح , تعديل , تقنيات , بلازما , زيت الزيتون , زيت الزيتون

Abstract

Polymers represent an integral part of our daily life, they became essential in almost all the sectors of human activities replacing more and more the expensive matters that are difficult to exploit.

However, these polymeric materials do not have the properties of a surface ideally adapted to their use in various fields.

This work aims to present the various techniques of modification of polymer surface. In this context a certain number of methods were developed that are mainly selected according to the type of material and the treated surface.

Keywords: Polymer, properties, surface, modification, technique

Résumé

Les polymères font partie intégrante de notre quotidien, Ils sont devenus indispensables dans presque tous les secteurs de l'activité humaine remplaçant de plus en plus les matières chères et difficiles à exploiter (métaux).

Cependant, Ces matériaux polymères ne possèdent pas les propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation dans différents domaines.

Le présent travail a pour objectif de présenter les différentes techniques de modification de surface des polymères. Dans ce contexte, un certain nombre de méthodes ont été développées qui sont principalement choisies en fonction du type de matériau et de la surface à traiter.

Mots clés : polymère, propriétés, surface, modification , techniques

Dédicace

Les hommes se définissent par des rencontres.

D'abord celle de leurs parents. Puis celles qu'ils font au cours de leurs vies.

À ma mère, a mon père

À la mémoire de mes frères : Mourad, Fatah rabi yarhamhoum

À mon frère Lahcen et sa femme Amel, à mon frère Djamel

À ma meilleure amie et très chère sœur : Samia et son mari Karim

À ma grande mère

À mes neveux : Mourad, Rasim, Fatah

À ma petite nièce : Nour El houda

À mes meilleurs amies : Amira Samra , Bouchra ,Zakia,

Nour El houda, Imen

À tous mes proches

À tous mes amis et tous mes camarades

Je dédie ce modeste travail

Malia

Remerciements

Louange à dieu qui nous a aidé à terminer ce travail et nous a donné le courage et la patience.

Tout au long de mon projet de fin d'études, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement ; espérant n'oublier personne je tiens à les remercier.

Je remercie sincèrement Mme. N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP et Mr. H. BALOUL, Doctorant à l'ENP de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé la liberté nécessaire pour l'accomplissement de mes travaux tout en y gardant un œil bienveillant.

Profonde gratitude et grande reconnaissance à Mr. M. ALIM, Attaché de Recherches au CDTA pour avoir cru en moi et m'avoir donné la chance de travailler sous leur direction, à eux ainsi qu'à toute l'équipe plasma à décharge qui m'ont initiée et guidée sur les traces du plasma et ses mystères, et pour cela, ils ont dû me corriger et m'orienter plus d'une fois, merci pour le temps et la patience qu'ils m'ont accordé et surtout merci pour leur conseils bienveillants toujours motivants.

A Mr. A. KERBACHI qui en présidant le jury me fait un très grand honneur. Je remercie aussi Mme IKERMOUD qui n'a pas hésité à examiner mon mémoire. Je remercie les membres du jury de répondre présent et d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur KERCHICHE de m'avoir donné l'occasion de faire des analyses par spectroscopie XRF, ainsi que monsieur H.BENAISSA, responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) au laboratoire de chimie de la police scientifique, pour l'aide qu'il m'a fournie pour la réalisation de l'analyse par spectroscopie IRTF.

Je remercie Mr TIDJET ingénieur de CEVITALBEJAIA d'avoir accepté notre invitation.

Je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, Trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements. Etenfinj'adressesmesremerciementslesplussincèresàmafamilleettousmesamisquim'ontété d'une grande d'aide durant les années passées à l'école.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	13

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

1.1. Introduction.....	16
1.2. Historique.....	16
1.3. Classification des polymères.....	17
1.3.1. Selon leur nature chimique.....	17
1.3.2. Selon l'origine.....	18
1.3.3. Classification selon l'architecture.....	20
1.3.4. Classification selon la structure chimique.....	21
1.3.5. Classification selon le comportement thermique.....	21
1.4. La polymérisation.....	22
1.4.1. La polymérisation en chaîne.....	22
1.4.1.1. Polymérisation radicalaire.....	22
1.4.1.2. Polymérisation ionique.....	23
1.4.1.3. La polymérisation par coordination.....	23
1.4.2. La polymérisation par étape (Polycondensation).....	23
1.5. Applications des polymères.....	24
1.6. Propriétés des polymères.....	25
1.6.1. Propriétés chimiques des polymères.....	25
1.6.2. Propriétés physique des polymères.....	26
1.6.3. Propriétés mécanique des polymères.....	26
1.6.4. Propriétés thermique des polymères.....	26
1.6.5. Propriétés optique des polymères.....	26

Chapitre 2 : les techniques de modification de surface

2.1. Introduction.....	27
2.2. Notion de surface ou d'interface.....	27
2.3. Modifications de surfaces par des méthodes chimiques.....	28
2.3.1. Hydrolyse acide ou basique.....	28
2.3.2. Attaque oxydante.....	29
2.3.3. Aminolyse.....	29
2.4. Modification physique de surface.....	31
2.4.1. Modification de surface par ozonolyse.....	31
2.4.2. Modification de surface par irradiation UV.....	32
2.4.3. Modification de surface par plasma froid basse pression.....	32
2.4.2.1. Effets du traitement plasma.....	34
2.4.4. Traitement par Décharge couronne.....	36
2.4.5. Traitement par décharge à barrières diélectriques.....	36
2.4.6. Modification de surface par faisceaux d'électrons.....	37
2.5. Modification thermique.....	38
2.5.1. Modification de surface par flammage.....	38
2.6. Modification mécanique.....	39
2.6.1. Abrasion Sablage	39
Conclusion générale.....	42
Références Bibliographiques.....	44

Liste des figures

Figure 1.1 : Les grandes étapes de fabrication des polymères.....	17
Figure 1.2 : Représentation schématique d'un polymère linéaire.....	18
Figure 1.3 : Représentation schématique d'un polymère ramifié.....	19
Figure 1.4 : Représentation schématique d'un polymère réticulé.....	19
Figure 1.5 : Représentation schématique d'un polymère dendronisé.....	20
Figure 1.6 : principaux domaines d'utilisation des polymères en Europe.....	24
Figure 2.1 : Schéma de l'épaisseur d'une surface et des propriétés associées aux différentes profondeurs.....	28
Figure 2.2 : a) Hydrolyse du PET, b) Oxydation du PET.....	29
Figure 2.3 : Hydrolyse acide ou basique d'une surface de PMMA.....	30
Figure 2.4 : Réaction d'aminolyse sur des fibres de PET avec le 1,2-diaminoéthane....	29
Figure 2.5 : Réaction de la surface de PMMA avec des diamines.....	31
Figure 2.6 : Schéma de la différence entre plasma et gaz neutre.....	34
Figure 2.7 : Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid.....	34
Figure 2.8 : décharge couronne.....	34
Figure 2.9 : Phénomène d'oxydation par décharge couronne.....	36
Figure 2.10 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique.....	37

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Les domaines d'application des polymères.....	25
--------------------------------------------------------------------	----

Liste des abréviations

PVC : Le chlorure de polyvinyle.

PMMA: Le polyméthacrylate de méthyle.

PTFE : Le polytétrafluoroéthylène.

PET : Polyéthylène téréphtalate.

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

AlCl₃: Chlorure d'aluminium

BF₃ : fluorure de bore.

T_g : la température de transition vitreuse

UV : Ultraviolet.

DBD : décharge à barrière diélectrique

SAQ : sel d'ammonium quaternaire

AA : l'acide acrylique

Introduction générale

Introduction générale

Depuis longtemps, les polymères forment une classe de matériaux utilisés pour leurs propriétés de volume comme d'adéquats substituts pour d'autres matériaux. Ils sont utilisés pour de multiples applications : adhésion, biomatériaux, couches protectrices, usure et frottement, composites, micro-électroniques, technologie de couches minces, etc.

Cependant, plusieurs des propriétés finales des polymères dépendent de certains facteurs tels que la composition chimique de la surface, l'hydrophilicité, la rugosité, la cristallinité, la conductivité, la tribologie et la densité de réticulation pour le succès de ces applications. malheureusement, de par leur nature, les polymères n'ont généralement pas les propriétés de surface requises pour ces applications.

Cependant, ils ont de bonnes propriétés physiques et chimiques en volume, sont peu dispendieux et faciles à mettre en forme. En ne modifiant que les propriétés de surface du matériau, il devient donc possible d'obtenir des matériaux uniques qui seraient impossibles à concevoir avec des moyens conventionnels.

Pour ces raisons, les techniques de modification de surface qui peuvent transformer ces matériaux à bas coût en produits à forte valeur ajoutée pour des applications de haute technologie sont devenues une part importante de l'industrie du plastique. Afin de modifier les propriétés de surface, plusieurs méthodes de traitements ont été développées.

Ces traitements peuvent être appliqués pour différents objectifs :

- Créer des fonctions chimiques spécifiques à la surface pour favoriser les interactions à l'interface ;
- Augmenter l'énergie de surface ;
- Augmenter l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité ;
- Rendre la surface plus inerte chimiquement ;
- Induire une réticulation de surface ;
- Nettoyer la surface de contaminants ;
- Modifier la morphologie de la surface – augmenter ou diminuer la cristallinité et la rugosité de la surface ;
 - Augmenter la conductivité électrique en surface ;
 - Diminuer le coefficient de frottement ;
 - Rendre les surfaces imperméables aux gaz et aux liquides ;
 - Augmenter la mouillabilité pour permettre l'impression.

Introduction générale

Ce travail a pour objectif premier de présenter les différentes techniques de modification de surface des polymères. Ces derniers sont répertoriées dans la littérature et peuvent être classées en quatre principaux groupes. D'abord, les techniques de modifications chimiques, au cours desquelles le polymère est placé dans une espèce plus ou moins réactive (liquide, solide et parfois gazeuse) ; ensuite, les techniques de modifications physiques, où la surface est irradiée par un milieu possédant une énergie importante ; puis, les techniques de modifications thermiques, dans ce cas la surface de polymère est exposée à une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure ; enfin, les techniques de modifications mécaniques, ces traitements permettent la modification de la topographie de surface des substrats, en augmentant la surface réelle de contact et permettent de modifier la surface en enlevant les couches indésirables du substrat.

Notre mémoire est composé de deux chapitres, le premier chapitre est consacré aux polymères, à leurs modes de synthèse, utilisations, propriétés (physiques, chimiques, mécaniques, optiquesetc. Le second décrit les différentes techniques de traitements de surface en mettant l'accent sur chaque technique.

On termine ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre 1 : **généralités sur les** **polymères**

1.1. Introduction

Les matières plastiques sont constituées d'une résine appelée polymère additionné ou non de composants auxiliaires. Les polymères représentent des molécules géantes naturelles ou synthétisées à partir de petites molécules carbonées appelées monomères de poids moléculaire généralement inférieur à 100. La source principale de ces monomères est le pétrole. Ces polymères résultent le plus souvent de réactions de polymérisation.

Les matériaux polymères sont très utilisés dans pratiquement tous les secteurs de la vie courante et cela pour leurs propriétés mécaniques et leur aptitude à être facilement mis en forme [2]. De plus, il existe d'autres facteurs qui ont permis de développer l'utilisation des polymères comme [1, 2]:

- la baisse des prix qui est un facteur économiquement parlant très important. Cela ne correspond pas au coût de la matière première, qui demeure encore élevé mais du fait des grandes cadences de fabrication permises et de la possibilité d'obtenir en une seule opération un produit fini compliqué .
- densité faible ;
- Performance notable ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Résistance à l'humidité, aux moisissures, bactéries, champignons, produits chimiques ainsi qu'à la lumière solaire si l'on prévoit dans leur composition des agents ultraviolets.

1.2. Historique

L'utilisation des polymères débuta vers 1870 avec le celluloïd. Ce dernier est né lors d'un concours afin de remplacer l'ivoire naturel des boules de billard. Ceci est le résultat de sept ans de recherche des imprimeurs américains, les frères Hyatt, qui mirent au point cette matière, issue de produit végétaux. [1]

Après cette découverte, il fallut attendre près d'un demi siècle pour que la matière de synthèse soit trouvée par le belge Baekeland qui la dénomma "bakélite" ; cette dernière est issue de la condensation du formol et de dérivés phénoliques. A partir de ce moment, les matières plastiques nouvelles se succèdent à un rythme rapide [1].

En 1922, la notion de macromolécule est introduite par le chimiste allemand STAUDINGER [3]. Entre 1920 et 1940, un grand nombre de nouveaux produits firent leur apparition. Parmi ces produits, on cite [3]:

- L'acétate de cellulose, utilisé dans le moulage des résines et dans les fibres ;
- Le chlorure de polyvinyle (PVC), bon isolateur électrique, utilisé dans la fabrication de tuyaux, les revêtements vinyliques et l'isolation des fils électriques ;
- Les résines urées – formol, utilisées dans la vaisselle et les installations électriques ;
- Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui possède d'excellentes propriétés optiques, employé dans les lunettes, les lentilles photographiques, les éclairages publicitaires ;

Généralités sur les polymères

- Les résines de polystyrène, commercialisées vers 1937, caractérisées par une grande résistance aux agressions chimiques et mécaniques à basse température, utilisées dans les équipements de réfrigération et les avions volant à haute altitude ;
- Le polytétrafluoroéthylène (PTFE), apparu en 1938, offre une grande résistance à la corrosion et à la chaleur ;
- Le nylon, synthétisé dans les années 1930, fut le premier plastique à haute performance.

En 1953, le chimiste ZIEGLER réussit la synthèse du polyéthylène, et un an plus tard, le chimiste NATTA mit au point le polypropylène.

Les principaux polymères courants sont regroupés dans la figure 1.1 suivant

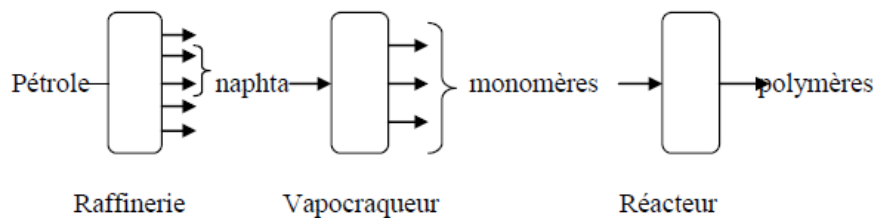


Figure 1.1 : Les grandes étapes de fabrication des polymères [1]

1.3. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

1.3.1. Selon leur nature chimique

- **Polymères minéraux**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...où de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) [4].

- **Polymères organiques**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides et les polyvinyles [4].

- **Polymères mixtes**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones [4].

1.3.2. Selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques [5].

Les polymères naturels

Ces derniers sont issus des règnes animal et/ou végétal dont le processus de génération des motifs monomère est mal connu (cellulose, kératine, caoutchouc naturel ...);

- **Les polymères artificiels**

Ces polymères résultent de la modification chimique des polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés (esters et éthers cellulosiques...);

- **Les polymères synthétiques**

Ce sont des polymères provenant des réactions de polymérisation à partir des monomères.

1.3.3. Classification selon l'architecture

Selon Tomalia les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques [6].

- **Les polymères d'architecture linéaire**

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes Figure 1.2. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse [4].

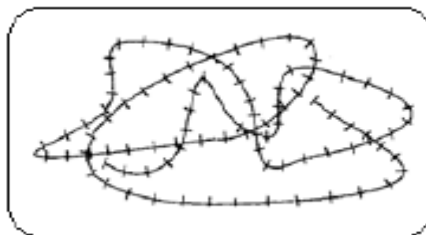


Figure 1.2: Représentation schématique d'un polymère linéaire [6].

- **Les architectures ramifiées**

Découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées Figure I.3 définissent le domaine des thermoplastiques [7].



Figure 1.3: Représentation schématique d'un polymère ramifié [6].

- **Les architectures réticulées**

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « cross linked polymers » Figure I.4. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. [7]

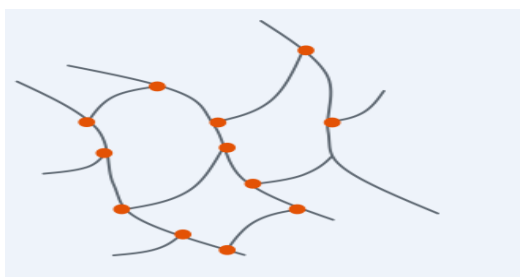


Figure 1.4 : Représentation schématique d'un polymère réticulé [6].

- **Les architectures dendritiques**

Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire Figure 1.5.

C'est Flory, en 1953, qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre Principles of Polymer Chemistry [8]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [9] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia [10] et Newkome [11].

Les polymères dendronisés combinent les concepts des dendrimères et des polymères linéaires. Leur structure arborescente (les dendrons) n'est plus issue d'un cœur central unique, mais de points de branchement situés sur les unités répétitives d'un polymère linéaire classique.

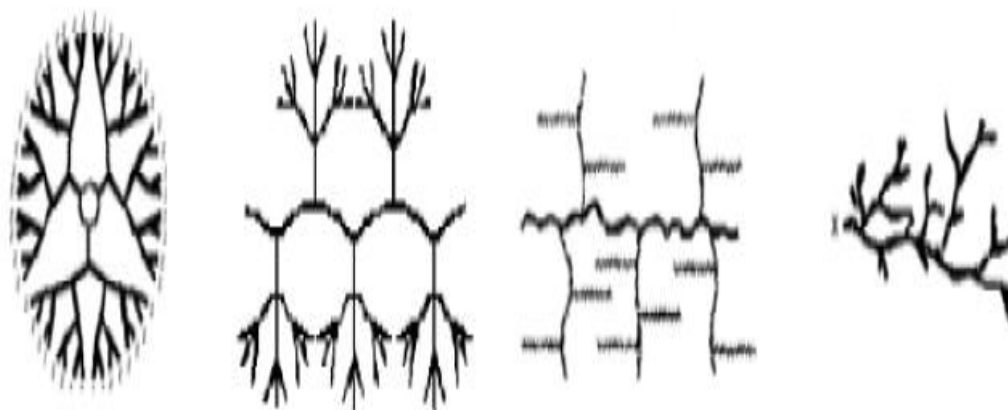


Figure 1.5 : Représentation schématique d'un polymère dendronisé [6].

1.3.3. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [12] :

- **les polymères de grande diffusion**

Encore appelés polymères de commodité dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable.

- **les polymères techniques**

ils ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille .

- **les polymères spéciaux**

Ils présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

1.4.4. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- **Les homopolymères**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.

- **Les copolymères**

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères.

1.4.5. Classification selon le comportement thermique

- **Les thermoplastiques**

Ce sont des polymères dont la structure est linéaire ou ramifiée, les macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons de types Van Der Waals ou hydrogènes. Ils se présentent sous forme semi-cristalline ou sous forme amorphe. Ils sont sensibles à la température et aux solvants. Ce sont les polymères les plus fabriqués dans l'industrie plastique tels que : le **PE**, le **PP**, le **PET** [13].

- **Les élastomères**

Ce sont des polymères dont la structure est linéaire, les macromolécules sont reliées entre elles par des ponts ou nœuds chimiques de réticulation (liaisons covalentes) qui sont des atomes de S, C ou O ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle souple. Le procédé qui permet de réaliser ces pontages est appelé procédé de vulcanisation. Dans ce type de polymère, le taux de réticulation est faible (un nœud pour environ une centaine d'unités constitutives), c'est ce qui confère au polymère sa propriété élastique, c'est le cas des caoutchoucs, mais cette propriété est perdue à basse température car il passe à l'état vitreux.

- **Les thermodurcissables**

Ce sont des polymères de structure tridimensionnelle amorphe ayant un taux de réticulation important (10 à 100 fois plus importants que les élastomères), c'est ce qui leur confère leur rigidité. Ils sont peu solubles dans les solvants, ne fondent pas mais plutôt se décomposent à hautes températures et donc ne peuvent être mis en forme par chauffage, ils sont mis en forme une fois pour toutes pendant la fabrication. Les

thermodurcissables sont employés comme matrice dans les matériaux composites structuraux.

Tous ces polymères se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

1.5. La polymérisation

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réactions de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne [14].

La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique.

1.5.1. La polymérisation en chaîne

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes [15] :

- un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire ;
- un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique ;
- un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique [16].

1.5.1.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) en présence de radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ($\sim 0,1$ s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical. [17]

La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes : on désigne par $\text{R}\cdot$, les radicaux libres et par $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ le monomère ; ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$ et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

1.5.1.2. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive [18]. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion) [19].

a. Polymérisation anionique

Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que le naphthalène et le KNH_2 [20].

b. Polymérisation cationique

Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: Chlorure d'aluminium (AlCl_3), fluorure de bore (BF_3). Ils sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé. [21]

1.4.1.3. La polymérisation par coordination

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne. L'amorçage a lieu grâce à un complexe organométallique des métaux de transition, tel le titane ou le zirconium, et la propagation se fait au niveau d'un centre actif qui est un complexe de coordination entre le monomère et le métal de transition [22]. Le centre actif est généralement anionique et plus rarement cationique.

L'utilisation des catalyseurs dans ce type de réaction accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple).

Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement [23]:

- Les catalyseurs zeigler – natta ;
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes ;
- Les catalyseurs philips ;
- Les catalyseurs métathèse.

1.4.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool [19].

Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2 [24].

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles

dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elles [20].

1.5. Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX^{ème} siècle, ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie [25]. La figure 1.6 illustre les principaux domaines d'application des polymères en Europe et le tableau 1.1 regroupe les domaines d'application de façon générale.

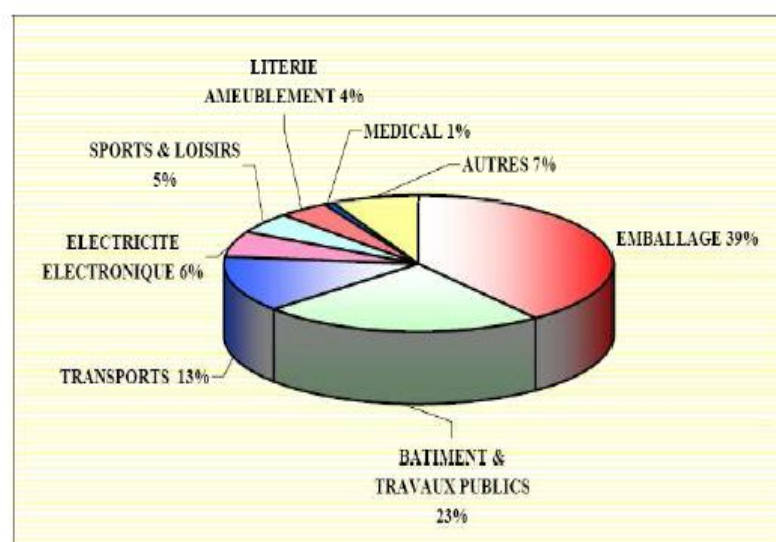


Figure 1.6: principaux domaines d'utilisation des polymères en Europe [26]

Généralités sur les polymères

Tableau I.1 : Les domaines d'application des polymères [25].

Domaines	Exemples
secteur de la construction	Portes, conduites d'eau et d'assainissement, peinture des murs et des plafonds, revêtement du sol, mousses d'isolation.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	isolation, laveuses, ordinateurs, caméras, Radio, télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, tapis, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur.
Industrie textile	Vêtements, fibres textiles synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.

I.6. Propriétés des polymères

Les propriétés des polymères sont décrites en dessus [27].

1.6.1. Propriétés chimiques des polymères

- les polymères sont peu affectés par les solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés du pétrole...). Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis.
- La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

1.6.2. Propriétés physique des polymères

- Les polymères sont de bons, voire très bons, isolants électriques et des isolants thermiques de qualité moyenne tant qu'ils ne forment pas de mousse.
- La combustion, si elle a lieu, peut-être plus ou moins rapide selon la nature chimique du polymère. De même, selon la nature chimique du polymère et les charges éventuelles qu'il contient, le chauffage excessif ou l'éventuelle combustion peut dégager des fumées épaisses et des gaz nocifs. Il est parfois possible de rendre un polymère auto-extinguible par adjonction d'adjuvants. Ceux-ci sont à base de gaz halogènes (chlore, fluor...) ou d'azote, de phosphore.

1.6.3. Propriétés mécaniques des polymères :

- La résistance mécanique est variable suivant la composition chimique;
- Les pièces plastiques sont souvent plus résistantes et plus légères que les pièces métalliques assurant les mêmes fonctions.

1.6.4. Propriétés thermiques des polymères

- Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

1.5.5. Propriétés optiques des polymères

- Les plastiques diffèrent par leur capacité à transmettre la lumière. Certains plastiques sont transparents, proposant des propriétés optiques similaires à celles du verre. D'autres sont opaques et ne laissent passer aucune lumière
- Certains plastiques sont utilisés pour leur transparence : le polycarbonate, le polystyrène. Ils sont utilisés pour fabriquer des lentilles pour les yeux, des vitres pare-balle, des éclairages de voiture. Contrairement au verre, une exposition prolongée aux U.V. dégrade les polymères qui deviennent jaunes et perdent de leur transparence.
- un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière va la diffuser
- un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent.
- L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de lumière.

Chapitre 2:
Les techniques de
modification de
surface

2.1. Introduction

Afin d'obtenir de nouvelles propriétés, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface des matériaux. Cette approche consiste à attacher de façon covalente, des groupements chimiques fonctionnels spécifiques sur une surface. En modifiant ainsi la surface de ces polymères, il est possible d'obtenir des matériaux possédant des propriétés uniques. En effet, il va être facile de jouer sur certaines propriétés telles que l'énergie de surface du matériau, la balance hydrophobe /hydrophile, la réactivité, les propriétés mécanique (réticulation de la surface), la conductivité électronique ou encore la barrière au gaz suivant l'application souhaitée et les propriétés visées. Dans ce contexte, un certain nombre de méthodes ont été développées qui sont principalement choisies en fonction du type de matériau et de la surface à fonctionnaliser.

2.2. Notion de surface ou d'interface

Par convention, on appelle surface la ligne de séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide). Le terme interface désigne la zone qui sépare deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide). Pour la suite du document, nous emploierons le nom surface comme terme général, qui définit les dernières dizaines de nanomètres en périphérie d'un matériau.

Ces derniers nanomètres superficiels sont en constante interaction avec le milieu extérieur et les propriétés qui découlent sont dûes à des interactions plus ou moins profondes avec le matériau (Figure 2.1). Si la mouillabilité et la biocompatibilité ne sont gouvernées que par les liaisons chimiques ou physiques avec les groupements fonctionnels de l'extrême surface, l'adhésion est un phénomène qui peut mettre en jeu des interactions avec une profondeur un peu plus grande (de l'ordre de 5 nanomètres). Enfin, les phénomènes de dégradation physique peuvent altérer le matériau sur une épaisseur d'une vingtaine de nanomètres [28].

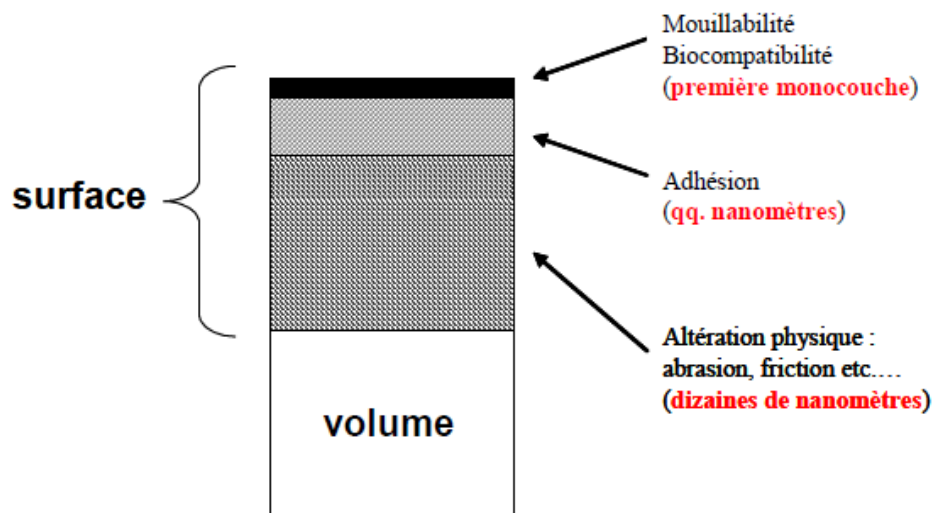


Figure 2.1 : Schéma de l'épaisseur d'une surface et des propriétés associées aux différentes profondeurs [28].

Les surfaces et interfaces sont des régions dans lesquelles certaines propriétés du matériau peuvent être très différentes de celles qui prévalent dans le volume. Sur cette faible épaisseur, le polymère a un comportement particulier. En effet, la dynamique des polymères à la surface est un des sujets de prédilection de la physique macromoléculaire où des grandeurs telles que la température de transition vitreuse (T_g) peuvent être très différentes de celles du volume [29].

Cet exemple illustre le fait que toute caractéristique de surface ne correspond pas forcément à celle du cœur du matériau. De nombreuses applications tirent avantage de cette situation, dans les domaines de l'adhésion, des revêtements ou des biomatériaux.

2.3. Modifications de surfaces par des méthodes chimiques

Ce type de modification de surface implique la réaction entre un produit chimique plus ou moins réactifs en solution et une Surface. Les réactions d'hydrolyses acide ou basique ainsi que les attaques oxydantes et l'aminolyse constituent les grandes méthodes de modification chimique de surfaces. Le liquide en contact avec la surface sera capable de créer des greffons de fonctionnalité plus ou moins contrôlée. Cette approche ne nécessite pas d'équipement particulier et peut être conduite dans n'importe quel laboratoire.

2.3.1. Hydrolyse acide ou basique

Dans le cas des polyesters, les groupements hydroxyles et acides carboxyliques sont générés par hydrolyse de liaisons esters [30]. Ce traitement chimique des matériaux polyesters a été très utilisé par de nombreux groupes et conduit à une augmentation de l'hydrophilie et de la rugosité de surface [31].

Demoustier et Colle [32] ont effectué une hydrolyse basique sur des films de PET afin d'incorporer des fonctions réactives sur les surfaces. L'hydrolyse des films de PET a créé à la surface des fonctions alcools et acides carboxyliques, les fonctions alcools étant ensuite oxydées en fonctions acides carboxyliques (Figure 2.2).

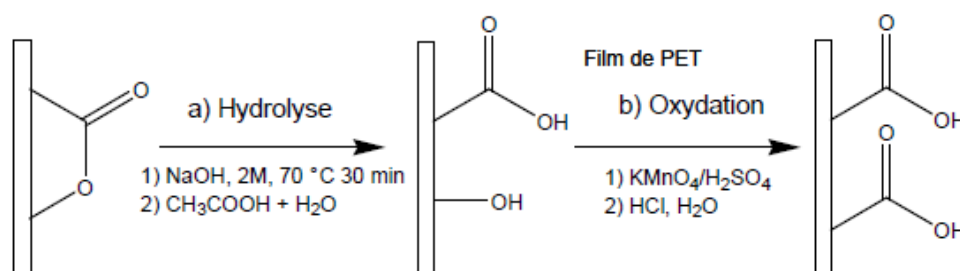


Figure 2.2 : a) Hydrolyse du PET, b) Oxydation du PET [33].

Le poly (méthacrylate de méthyle) est un polymère biocompatible qui entre dans la composition des lentilles de contact ou d'autres objets intracorporels. Ainsi, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études de fonctionnalisation en surface pour des applications dans le

domaine biomédical. Par exemple, l'hydrolyse des groupements esters du PMMA en surface (Figure 2.3) a déjà été réalisée en milieu acide ou basique pour créer des fonctions acide carboxylique [34,35].

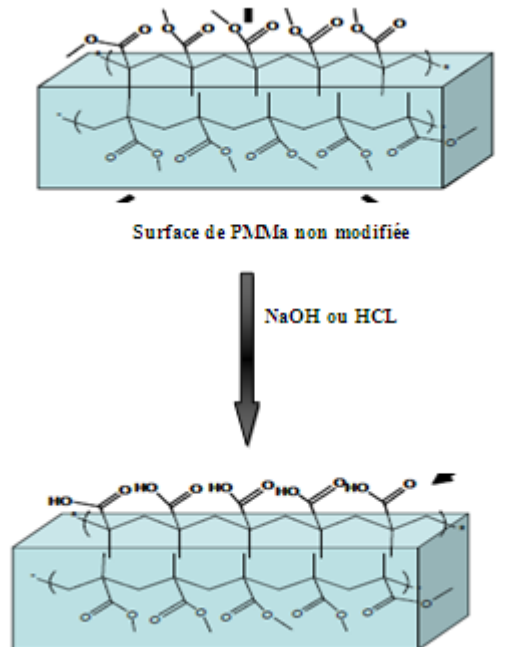


Figure 2.3 : Hydrolyse acide ou basique d'une surface de PMMA [28].

2.3.2. Attaque oxydante

L'oxydation des polyoléfines par l'acide chromique ou le permanganate de potassium dans l'acide sulfurique est un prétraitement permettant d'incorporer sur des polymères inertes chimiquement (polyéthylène (PE), polypropylène (PP), PET) des fonctions alcool, cétone, acide ou encore ester [36].

Heath et Desai [37,38] ont observé que des surfaces de PP et PE devenaient plus hydrophiles après un traitement oxydant à l'acide chromique du fait de l'apparition de fonctions acides carboxyliques et cétones. De plus, la rugosité croît significativement conduisant ainsi à des surfaces hétérogènes.

2.3.3. Aminolyse

Comme l'hydrolyse, l'aminolyse est une réaction de dégradation de surface par coupure des chaînes de polyester [39,40].

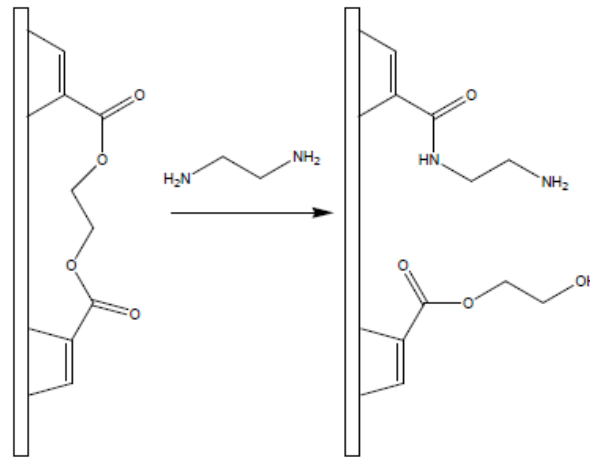


Figure 2.4 : Réaction d'aminolyse sur des fibres de PET avec le 1,2-diaminoéthane [33].

Différents paramètres tels que la température, la concentration en diamine et le temps de réaction ont des effets importants sur le rendement de greffage de fonctions amine et sur la rugosité de surface. Par exemple, il a été observé qu'augmenter le temps de traitement améliore l'incorporation de fonctions amines mais dégrade de plus en plus la surface. En effet, la surface devient hétérogène et le diamètre des fibres diminue [41].

Croll et Coll [39,42] ont aussi observé une perte de poids des fibres de PET et de poly(acide lactique) (PLA) traitées par aminolyse impliquant une forte dégradation de surface et une modification des propriétés intrinsèques du matériau .

La réaction de la surface de PMMA avec des diamines lithiées permet d'obtenir des fonctions pendantes NH₂ [43].

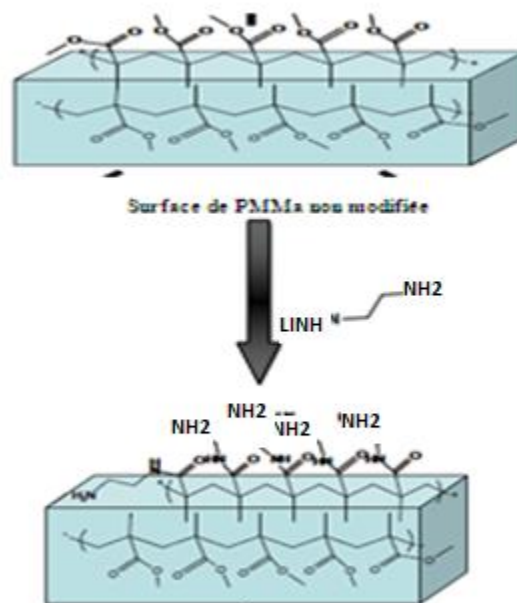


Figure 2.5 : Réaction de la surface de PMMA avec des diamines [28].

En dépit d'une grande variété de fonctions produites à la surface, les traitements chimiques ont quelques inconvénients, notamment un manque de maîtrise du nombre de fonctions greffées et des difficultés à reproduire les résultats [44]. Des dégradations de la surface sont aussi observées avec ces traitements chimiques affectant ainsi les propriétés mécaniques des matériaux. C'est pour pallier à ces inconvénients que les traitements physiques de surfaces ont été largement étudiés ces dernières années.

2.4. Modification physique de surface

De nombreuses techniques de modification de surface ont été développées au cours des trente dernières années. Ces techniques permettent d'incorporer des fonctions réactives à la surface d'un matériau polymère qui peuvent aussi, lors d'une deuxième étape, être utilisées pour greffer de manière covalente des molécules ou des chaînes polymères. L'intérêt de ces traitements physiques est multiple.

- Plus faciles à mettre en œuvre que les traitements chimiques, ces traitements sont largement utilisés pour des applications industrielles [42] ;
- Si les conditions opératoires sont adaptées (temps de traitement, intensité des faisceaux etc.), les modifications n'engendrent généralement pas de changements sur les propriétés intrinsèques du substrat (propriétés mécaniques, transparence, etc.) [45] ;
- Le greffage covalent de polymères peut aussi être effectué via la combinaison de procédés physiques et chimiques ou de deux procédés physiques [46,47].

2.4.1. Modification de surface par ozonolyse

L'ozone est une molécule chimique couramment employée dans l'industrie textile et papetière, dans les procédés d'épuration de l'eau, dans la chimie des sucres aussi, ou encore pour modifier la surface des polymères. Ses propriétés oxydantes, sa réactivité élevée envers la plupart des composés chimiques expliquent l'intérêt que lui portent les industriels.

L'action de l'ozone sur les polymères est un processus d'oxydation dont les mécanismes sont complexes car ils dépendent de nombreux paramètres, mais qui s'avère efficace en pratique.

Hoffman et Coll [48] ont introduit des fonctions peroxydes et hydroperoxydes par ozonolyse sur des surfaces de PP. Ils ont observé une diminution importante de la masse molaire du PP après cinq minutes de traitement. Il en a ainsi résulté une augmentation de l'hydrophilie de la surface.

Les réactions d'ozonolyses peuvent être utilisées seules, mais il a été montré que combiner ozonolyse et traitement UV augmente la cinétique de réaction. En effet, Walzak & Coll ont comparé les effets de l'ozonolyse seule, et de la combinaison UV/ozonolyse sur le PET [49]. Ils ont montré qu'avec une réaction d'ozonolyse seule, il fallait un temps de traitement plus long pour augmenter l'hydrophilie de la surface de PET. En effet, le traitement par ozonolyse est un traitement lent avec moins de coupures de chaînes par rapport à un traitement UV/ozonolyse

2.4.2. Modification de surface par irradiation UV

L'irradiation UV représente une technologie de traitement de surface qui utilise la radiation électromagnétique (radiation UV) pour induire des changements chimiques (incorporation des fonctions réactives) et physiques (réticulation) à la surface des matériaux. [50,51].

Le traitement UV a également été souvent utilisé pour greffer des polymères sur des surfaces en présence de photoamorceurs comme la benzophénone. Par exemple, Xing et Coll ont greffé photo-Chimiquement la polyvinylpyrrolidone (PVP) sur des films de PP pour leur conférer des propriétés antibactériennes [52].

Yu et Coll [53] ont greffé du polyacrylamide (PAAM) et du poly (2-aminoéthylmethacrylate) par irradiation UV sur des membranes de PP afin d'améliorer les propriétés antadhésives du PP. La présence de fonctions amines sur les polymères greffés semble améliorer les propriétés antibactériennes du matériau

Cette technique présente divers avantages, par exemple aucun relargage de la part du matériau, pas de dégagements de produits volatils, la possibilité de modifier la formulation pour obtenir des propriétés particulières.

2.4.3. Modification de surface par plasma froid basse pression

Le physicien américain Langmuir est le premier qui a été introduit le terme "plasma" à la physique en 1928, pour définir un gaz ionisé [54]. Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, globalement neutre. C'est un état de la matière haut en énergie considéré comme le quatrième état de la matière. Il se compose ainsi d'électrons, d'ions, de radiaux libres et de particules neutres (atomes, molécules). Pour le créer, il suffit d'appliquer à un gaz une énergie suffisante (champ électrique) pour réorganiser la structure électronique des espèces (atomes, molécules...) menant à la production d'espèces excitées et d'ions.

Les particules excitées peuvent revenir à leur état initial par photoémission. C'est ce qui explique en partie la lumière émise par un plasma [55].

L'énergie nécessaire à la formation d'un plasma peut avoir différentes sources. On trouve des plasmas dans la nature, par exemple sur le soleil aussi bien que dans les éclairs et les flammes mais aussi dans des phénomènes atmosphériques tels que les "aurores boréales"

La figure 2.6 illustre la différence entre un plasma et un gaz neutre

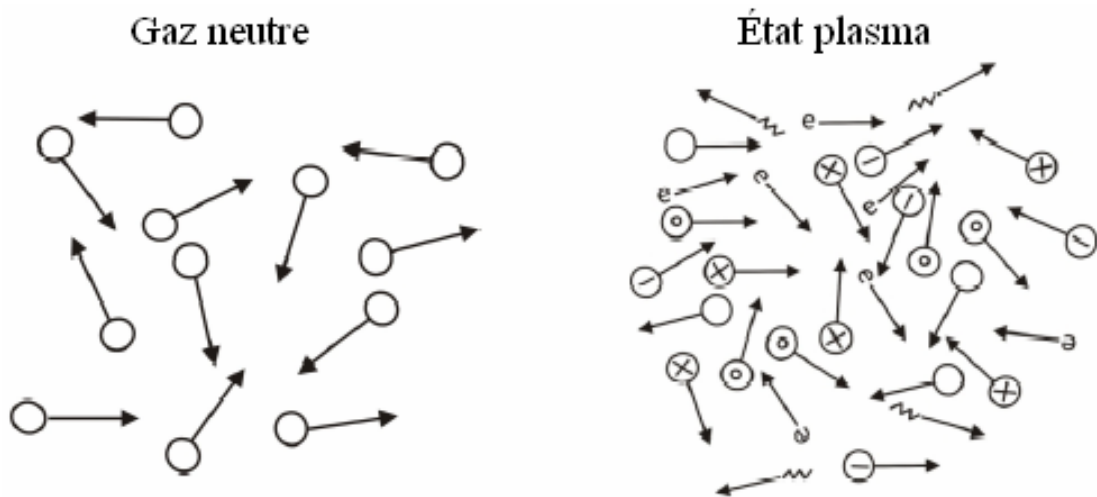


Figure 2.6 : Schéma de la différence entre plasma et gaz neutre [56].

Le plasma à basse pression est produit dans une enceinte confinée placée sous vide, au sein de laquelle un gaz est introduit puis soumis à une décharge électrique contrôlée. Cette décharge peut s'obtenir entre deux électrodes (décharge capacitive) ou générée par des radiations incidentes de champs électriques continu ou alternatif (radio fréquence (RF) ou micro-ondes (MO)).

Dans ce type de plasma, les particules énergétiques (électrons, ions, métastables, radicaux et les photons (UV essentiellement)) interagissent avec la surface du polymère et entre eux générant ainsi des réactions en chaîne relevant le plus souvent de la chimie radicalaire [57].

Le processus réactionnel est décrit dans la Figure 2.7:

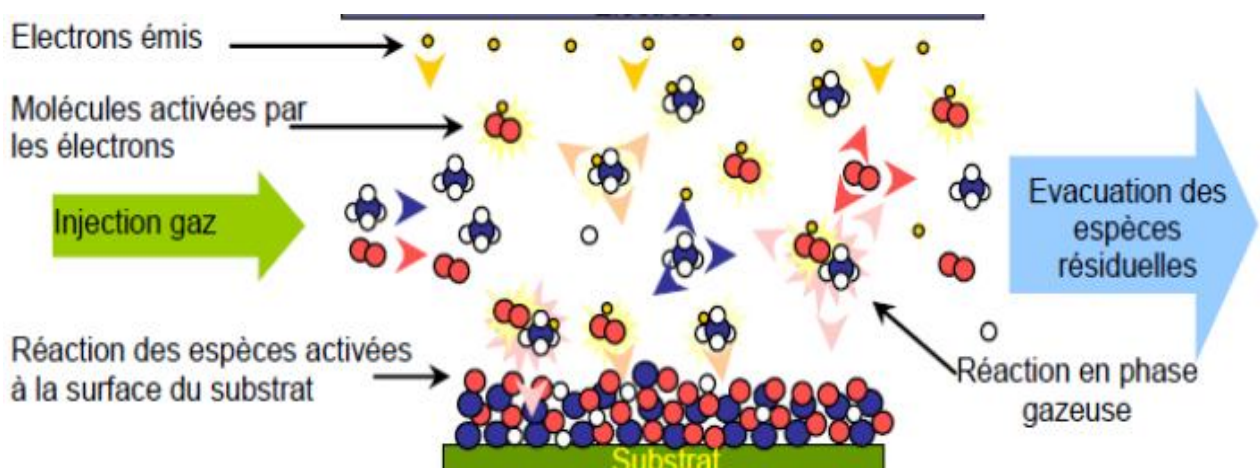


Figure 2.7: Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid [58].

La modification d'une surface se fait de la façon suivante : les électrons émis par le champ électromagnétique entrent en collision avec les molécules de gaz et peuvent transférer

leur énergie. Il se produit alors une ionisation où une dissociation avec création de radicaux. Ces espèces excitées vont diffuser dans l'enceinte du réacteur et à la surface du substrat.

A ce stade, plusieurs types de réactions peuvent intervenir à la surface : implantation, transfert d'énergie, création de liaisons ou destruction de liaisons [59].

2.4.3.1. Effets du traitement plasma

La modification d'une surface polymère par un plasma froid se traduit par différentes réactions induites par le bombardement de la surface par les espèces énergétiques créées au sein du plasma. Dans ce type de plasma, quatre effets majeurs sur la surface sont généralement observés. Chacun de ces effets est présent dans un procédé plasma mais l'un peut être favorisé par rapport aux autres en fonction des paramètres expérimentaux (substrat, gaz, design du réacteur, puissance, temps du traitement, etc.). Les quatre effets majeurs sont :

- **Le nettoyage de la surface** : Par le retrait des contaminants organiques et des produits de basse masse molaire (comme les additifs de la surface); c'est une des plus importantes actions d'amélioration des surfaces traitées plasma. Les autres procédures de nettoyage laissent une couche de contaminants organiques. Il est très difficile et cher d'obtenir des solvants ou de l'eau, en quantités industrielles, qui contiennent moins de 10 ppm, de produits non volatils, ce qui entraîne qu'une surface nettoyée avec des liquides reste contaminée [60].
- **Le décapage ou l'ablation de couches superficielles de la surface** : Le concept d'ablation traduit une érosion progressive du matériau s'effectuant couche à couche. Ce phénomène peut avoir lieu aussi bien avec une radiation IR que UV mais ses caractéristiques sont cependant étroitement liées à la nature de la radiation utilisée. L'ablation légère par ce type de plasma permet également d'enlever les couches de faible cohésion cela permet d'améliorer l'adhésion de substrats polymères traités par plasma [56]. Elle peut créer une forte rugosité de la surface et se distingue du nettoyage par la quantité de matériau enlevé.
- **La réticulation ou l'embranchement** : La réticulation a été le premier effet reconnu d'un traitement plasma. Comme suggéré par le nom de l'acronyme, CASING (Crosslinking via Activates Species of INert Gases) apparaît sur les surfaces de polymères exposés à des plasmas de gaz nobles (ex :He ou Ar). Les espèces actives (métastables de grande durée de vie) de ces gaz entraînent la création en surface du matériau de radicaux libres et d'instaurations qui conduisent à la formation de pontages carbonés entre les chaînes polymères par des réactions en chaînes. Ces gaz nobles sont efficaces pour créer des radicaux libres mais ne rajoutent aucune nouvelle fonctionnalité chimique à partir de la phase gaz. Les réticulations en surface sont souvent utilisées pour améliorer les performances des polymères. En effet, ces phénomènes peuvent augmenter la résistance à la chaleur. De plus, ils permettent de réduire la diffusion des molécules vers l'intérieur et l'extérieur des polymères en formant un réseau tridimensionnel qui jouera le rôle d'une barrière. Pour obtenir de la réticulation en surface du polymère, il est nécessaire d'utiliser des gaz inertes. Or, des résultats dans la littérature démontrent cet effet pour d'autres gaz réactifs, comme l'oxygène et l'air, par exemple [61, 62].

- **Modification chimique** : L'effet le plus souvent reporté d'un traitement plasma sur un polymère dans la littérature est la modification de la composition chimique de la surface par l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques venant de l'atmosphère gazeuse du plasma. La fonctionnalisation de surface consiste à attacher des groupes chimiques fonctionnels spécifiques de façon covalente sur une surface pour obtenir un matériau ayant des propriétés de surface fabriquées sur mesure tout en conservant les propriétés de volume [38]. On se sert généralement de plasmas réactifs d'oxygène ou contenant des espèces azotées (N_2 , N_2-H_2 , NH_3) pour greffer des fonctions polaires qui permettent d'améliorer de façon impressionnante l'adhésion, la mouillabilité, la biocompatibilité, etc [63].

2.4.4. Traitement par Décharge couronne

Le traitement par corona peut également être classifié dans les traitements par plasma froid couramment utilisés dans l'industrie. La rapidité et la facilité d'utilisation de ce procédé en a fait une méthode de choix pour beaucoup d'applications de prétraitement, en particulier pour les films de polyoléfinés. La décharge couronne se produit entre deux électrodes, l'une étant portée à haut potentiel et l'autre reliée à la masse. Les gaz actifs (air, O_2) ou inertes (Ar, He) situés entre les électrodes sont ainsi ionisés. La décharge couronne est stable et traite la surface du polymère sur une profondeur de quelques centaines d'Angströms [64].

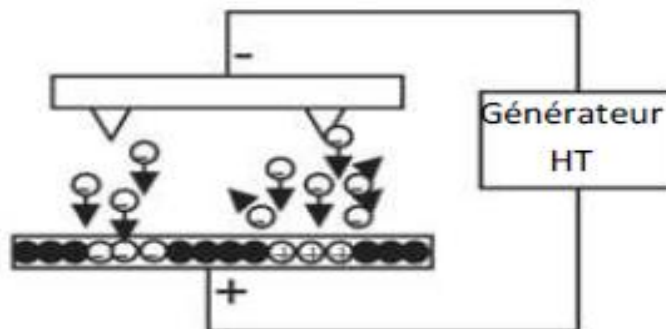


Figure 2.8 : décharge couronne [33].

Ce procédé, permet de traiter le matériau directement sur la ligne de production. Le traitement en enceinte fermée et avec une atmosphère contrôlée permet de traiter des pièces de forme plus complexe et d'apporter un plus grand nombre de fonctionnalités à la surface. [65,66]

Bien que le CDT soit largement utilisé pour l'amélioration de certaines propriétés (mouillabilité, adhésion, énergie de surface, ect...), les nombreuses hypothèses quant à son mode d'action sont encore sujet à caution.

Les plus importantes concernent [65] :

- **Le phénomène de dégradation ou d'ablation** ;
- **La réticulation** : la rupture des liaisons covalentes par des espèces métastables de gaz rares génère en absence d'oxygène des carbones radicalaires pouvant être à l'origine de liaisons C-C, et donc d'une structure réticulée.
- **L'oxydation** : en réagissant avec une molécule d'oxygène, les carbones radicalaires forment des radicaux peroxydes qui en capturant un hydrogène radicalaire dans la chaîne génèrent des sites réactifs sur cette dernière. Les groupements peroxydes peuvent être à l'origine de la formation de fonctions acides, cétones, aldéhydes et insaturées.

Le phénomène d'oxydation peut être résumé par la figure 2.9:

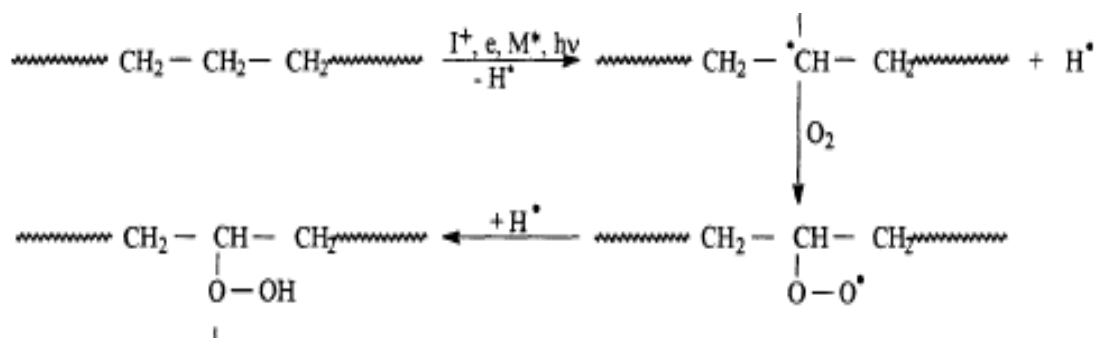


Figure 2.9: Phénomène d'oxydation par décharge couronne [67].

- **Le phénomène d'ozonation**: dans une décharge électrique, l'oxygène atmosphérique présent est partiellement transformé en ozone, qui peut donc attaquer la surface du polymère.

2.4.5. Traitement par décharge à barrières diélectriques

La décharge à barrière diélectrique (DBD) permet de générer un plasma hors-équilibre thermodynamique à des pressions proches de la pression atmosphérique. Les DBD sont utilisables pour de nombreuses applications industrielles telles que la production d'ozone, le traitement d'effluents gazeux ou la modification d'état de surface [66].

Les DBD sont en général excitées en appliquant une tension alternative de forme sinusoïdale, d'amplitude de quelques kilovolts avec une fréquence de répétition pouvant atteindre quelques kilohertz, entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant. L'utilisation de la barrière diélectrique homogénéise la répartition des charges en surface des électrodes et empêche toute transition à l'arc et tout échauffement local important, ce qui permet le traitement de films de polymères sans risque d'altération [67].

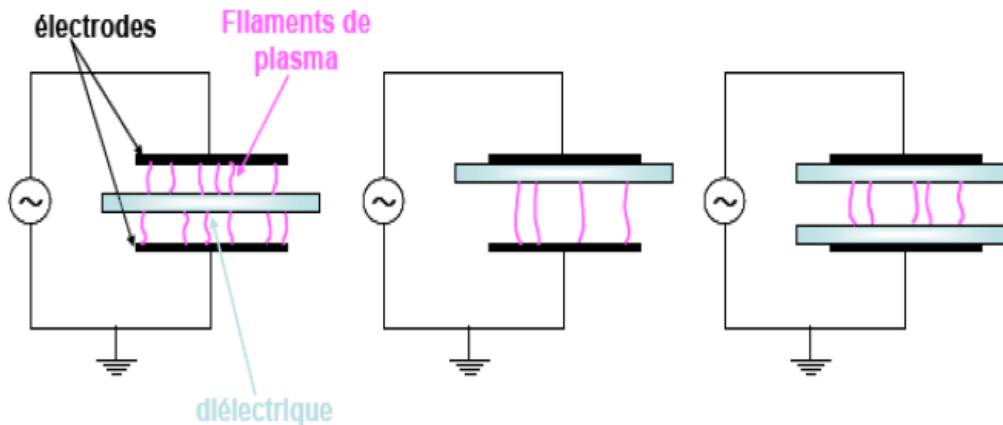


Figure 2.10 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique [68].

La décharge à barrière diélectrique est caractérisée par [67]:

- Sa pression de travail élevée (autour de la pression atmosphérique) ;
- La tension appliquée aux bornes des deux électrodes qui est de l'ordre de quelque kV ;
- La fréquence d'excitation qui est de l'ordre du kHz ;
- La décharge qui est contrôlée par une barrière diélectrique qui rend la décharge de courte durée et une répartition de charges telle que les micros décharges soient rares ;
- La distance entre les électrodes est de l'ordre de quelque millimètre.

Ces types de plasma sont industriellement utilisés pour augmenter l'adhésion de certains matériaux polymères comme les polyoléfines par introduction de groupements polaires [69, 70]. Cependant, comme la modification de surface ne se fait pas sous vide, des contaminations et des variations locales de température peuvent avoir des conséquences importantes sur le traitement [71]. De plus, il a été montré que les groupements polaires introduits par DBD sur des polyoléfines sont très instables et les matériaux doivent être utilisés rapidement après traitement.

2.4.6. Modification de surface par faisceaux d'électrons

Lorsqu'un matériau est exposé à des rayonnements ionisants, l'interaction radiation-matière éjecte des électrons et conduit à la création de radicaux libres sur la surface traitée. Cette technique ne traite pas que l'extrême surface du matériau mais également le volume [72].

Jagieslski et Coll [73] ont montré que l'irradiation du PE par faisceaux d'électrons conduit à la création de radicaux par coupures de liaisons C-H puis oxydation de la surface par contact avec l'air. La surface est plus hydrophile, ce qui augmente la biocompatibilité. Les nouvelles fonctions créées à la surface peuvent être utilisées comme amorceurs pour le greffage de polymères.

C'est dans le but de greffer des polymères que Riquet et Coll [74] ont utilisé l'irradiation par faisceaux d'électrons sur des films de PP. Après irradiation, des radicaux sont formés à la surface et par contact avec l'air, des fonctions peroxyde sont créées en surface. Les auteurs ont utilisé ces fonctions peroxydes pour amorcer la polymérisation de l'acide acrylique (AA).

Riquet et Coll [74] ont aussi utilisé les faisceaux d'électrons comme prétraitement afin d'obtenir des surfaces de PP avec des propriétés antimicrobiennes. Des copolymères à base de AA et de sel d'ammonium quaternaire (SAQ) sont ensuite greffés en solution. Les ratios molaires AA/SAQ sont étudiés afin d'obtenir des surfaces avec des propriétés antibactériennes. Avec un ratio AA/QAS : 1/2, les surfaces modifiées deviennent très hydrophiles. Ainsi, les bactéries gram positives de type *Listeria monocytogenes* présentent moins d'adhésion sur des surfaces modifiées que sur des surfaces de PP vierges.

Le prétraitement par rayonnement ionisant est efficace pour incorporer des fonctions réactives sur des matériaux polymères quelle que soit leur forme. Contrairement au traitement plasma, les faisceaux d'électrons ne modifient pas que l'extrême surface du matériau mais pénètrent plus ou moins dans le volume selon l'énergie du faisceau d'électrons ce qui peut altérer ses propriétés intrinsèques comme la cristallinité ou la stabilité thermique [74].

2.5. Modification thermique

2.5.1. Modification de surface par flammage

Le flammage est l'une des techniques de modification de surface très utilisée et efficace pour les polymères hydrocarbonés de type polypropylène. Un à deux passages suffit pour modifier la réactivité de la surface aussi bien au niveau des groupements chimiques présents en surface identifiées par XPS qu'au niveau des propriétés de mouillabilité de la surface [50].

Le flammage consiste à exposer la surface d'un matériau (la plupart du temps un polymère) à une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure [75]. L'oxydation thermique qui en résulte permet l'introduction de fonctions polaires dans les molécules de la surface du matériau. Cela a pour effet, d'une part, d'augmenter l'énergie de surface et donc la mouillabilité et, d'autre part, de créer des fonctions chimiques en surface pouvant interagir avec un revêtement. Ce traitement permet également de brûler les contaminations organiques résiduelles telles que les huiles et les graisses pour lesquelles le dégraissage serait resté inefficace.

Le flammage est un procédé simple à mettre en œuvre. Il est appliqué industriellement à des matériaux suffisamment épais et avec des géométries relativement simples.

Ce procédé a pour avantage de limiter l'utilisation de produits chimiques. Il est assez peu coûteux et c'est un procédé simple à mettre en œuvre qui peut être utilisé en continu.

Afin d'optimiser le traitement, plusieurs paramètres peuvent être modifiés tels que la distance de l'échantillon à la base de la flamme, le nombre de passages sous la flamme et la vitesse de l'échantillon sous la flamme. La nature du gaz est également un paramètre important (air/propane ou air/méthane) ainsi que sa température [76].

2.6. Modification mécanique

2.6.1. Abrasion / Sablage

Ces modes de traitements font partie des traitements de surface de type mécanique. Ils sont généralement appliqués aux polymères composites [76]. Ils consistent, le plus souvent, à faire subir une abrasion par du papier abrasif (traitement mécanique « léger ») ou par projection de particules (traitement mécanique « dur ») à la surface du substrat.

Les paramètres du traitement sont la granulométrie, la forme et la vitesse des particules utilisées (sablage). Ces traitements permettent la modification de la topographie de surface des substrats en augmentant la surface réelle de contact et permettent de modifier la surface en enlevant les couches indésirables du substrat.

Schmidlin et Coll [77] ont montré une amélioration de l'adhérence après traitement par sablage. Toutefois, ce changement est amplifié par association de ce traitement à un traitement chimique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Certains matériaux polymères ne possèdent pas les propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation dans différents domaines. En effet, modifier et contrôler les propriétés de surface d'un matériau sans changer ses propriétés intrinsèques est un enjeu majeur dans de nombreux secteurs d'activités.

La nécessité d'avoir un matériau polymère aux propriétés spécifiques a entraîné le développement de techniques de traitements de surface. Notre but dans ce mémoire était de cerner au mieux ces techniques afin de comprendre les phénomènes mis en jeu dans le traitement d'une surface polymérique.

Des méthodes chimiques, physiques, thermiques, ou mécaniques ont été mises au point pour favoriser l'adhésion de revêtements ainsi que la mouillabilité et l'impression des polymères par un changement de morphologie et de propriétés chimiques de surface.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M.Reyene, **Plastiques : polymères, transformation et application**, Paris, France : Eds Hermès, 224 p.
- [2] Cercle nationale de recyclage. **Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation**,capturé par mémo web www.cercle-recyclage.asso.fr, (1999).
- [3] société chimique et plastiques de Jarville. Historique du plastique. Capturé par mémo web www.scpj.fr.
- [4] P. Weiss, **la chimie des polymères**, support de cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [5] M.Fontanille, Y.Gnanou, **Structure moléculaire des polymères**, Technique de l'ingénieur, AM 3037, PP 1-14, (2008).
- [6] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. **Dendrimers and other Dendritic Polymers**; Wiley, New York, (2001).
- [7] F. Moigeon, **synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique vivante et fonctionnalisation de leur surface**, thèse de doctorat en chimie, Université Louis Pasteur Strasbourg 1, (2006).
- [8] P. J Flory, **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1953).
- [9] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, **Synthesis**, 155, (1978).
- [10] D. A. Tomalia, H.Baker, J. Dewald , M. Hall , G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J.Ryder, P .Smith, **A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules**, 17, 117, (1985).
- [11] G. R.Newkome, Z. Q .Yao, G. R.Baker, V. K, Gupta, **the journal of organic chemistry**. 1985, 50, (2003).
- [12] M. Fontanille, Y. Gnanou, **Chimie et physico-chimie des polymères**, 3ème édition, collection dunod, paris, (2002).
- [13] P.Combette, Ernoult, I. **Physique des polymères**. Hermann éditeurs. (2005).
- [14] C. Decker, **Progress in Polymer Science**, 21, 593, (1996).
- [15] G.Nora, **Préparation et étude de la stabilité thermique des polyurethanes , thèse de magister en génie des procédés**, Université Ferhat Abbas ,Sétif,51P, (2012).
- [16] J.L.Halary, F.Lauprêtre, **De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes**, Ed Belin, pp 40, (2007).

- [17] J.P.Mercier, E.Marechal, **Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation**, 1ère édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, pp16, 330,393-395, (1993).
- [18] R.Harry, A.Cock, F.W.Lampes, J.E.Marck, **Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization**, Edition Pearson education, pp 4,78, (2003).
- [19] Gottfried, W.Ehrenstein, F.Montagne, **Matériaux polymères : Structure, propriétés et application**, Ed Hermes Science, pp 59-63, (2000).
- [20] P.Frajman, J.M.Urbain, **Chimie organique et polymères**, Edition Nathan, pp 37,390-396, (2007).
- [21] J.Bost, **Matières plastiques. I.Chimie application**, Techniques et documentation, Ed Lavoisier, pp 88-105, 126,388, (1985).
- [22] R. Oboigbaotor Ebewele, **Polymer science and technology**, CRC Press, (2000).
- [23] C.Chassanieux, H.Lefebvre, S.Pascual, **Indispensable en polymère**, Ed Bréal, pp 42-44,111, (2008).
- [24] R.Harry, A.Cock, F.W.Lampes, J.E.Marck,**Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization**, Edition Pearson education, pp 4,78, (2003).
- [25] E. Blond, G. Elie, D. Kay, **la spécification des géomembranes depolyéthylène Vis –à- Vis de la durabilité**, Groupe CTT –Division Geosynthétiques (SAGEOS), St-Hyacinthe (Quebec), Canada.
- [26] Hatem Ben Romdhane,**cours pour les étudiants de première année de master de chimie**, Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie.
- [27] Abdoulaye seyni,**Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage**, L'institut National Polytechnique de Toulouse,thèse de doctorat en génie des procédés et environnement,(2008).
- [28] A. Bousquet, **Nouvelles stratégies d'élaboration contrôlée de surfaces Polymères**, thèse de doctorat en chimie, Université Bordeaux, (2008).

- [29] H. Xu, R. Hong, X. Wang, R. Arvizo, C. You, B. Samanta, D. Patra, T. Tuominen, V. M. Rotello, **Controlled formation of patterned gold films via site-selective deposition of nanoparticles onto polymer-templated surfaces**, *Advanced Materials*, 19, (10), 1383-1386, (2007).
- [30] Y. P. Jiao, F. Z. Cui, **Surface modification of polyester biomaterials for tissue engineering**, *Biomedical Materials*, 2, R24, (2007).
- [31] M. Deldime, J. L. Dewez, Y. J. Schneider, **reactivity assay of surface carboxyl chain-ends of Poly(ethylene-terephthalate) (PET) film and track-etched microporous membranes using fluorine labeled and or H-3 labeled derivatization reagents –tandem analysis by X-Ray photoelectron-spectroscopy (XPS) and liquid scintillation-counting (LSC)**, *Applied Surface Science*, 90,1, (1995).
- [32] S. Roux, S. Demoustier-Champagne, **Surface-initiated polymerization from poly(ethylene terephthalate)**, *Journal of Polymer Science part A*, 41, 1347, (2003).
- [33] J. Casimiro, **Modifications de matériaux polymères pour des visées antibactériennes**, thèse de doctorat en physique chimie, université paris-sud 11,301p, (2011).
- [34] M. Tanahashi, T. Yao, T. Kokubo, M. Minoda, T. Miyamoto, T. Nakamura, T. Yamamuro, **Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: Improvement in its adhesion to substrate by NaOH treatment**, *Journal of applied biomaterials*, (1994), 5, (4), 339-347.
- [35] K. Holmberg, H. Hyden, **Methods of Immobilization of Proteins to Polymethylmethacrylate**, *Preparative Biochemistry*, 15, (5), 309-319, (1985).
- [36] J. A. Lee, T. J. McCarthy, **Polymer Surface Modification: Topography Effects Leading to Extreme Wettability Behavior**, *Macromolecules*, 40, 3965, (2007).
- [37] E. Sheng, I. Sutherland, D. M. Brewis, R. J. Heath, **Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces**, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9, 47, (1995)
- [38] S. M. Desai, R. P. Singh, **Surface Modification of Polyethylene, “Long term properties of polyolefins**, *Advances in Polymer Science*, (2004), 169, 231.
- [39] T. I. Croll, A. J. Connor, G. W. Stevens, J. J. Cooper-White, **Controllable surface modification of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by hydrolysis or aminolysis I: physical, chemical, and theoretical aspects**, *Biomacromolecules*, 5, 463, (2004).
- [40] Y. Gong, Y. Zhu, Y. Liu, Z. Ma, C. Gao, J. Shen, **Layer-by-layer assembly of chondroitin sulfate and collagen on aminolyzed poly (L-lactic acid) porous scaffolds to enhance their chondrogenesis**, *Acta Biomaterialia*, 3, 677, (2007).

- [42] L. Bech, T.Meylheuc, B. Lepoittevin, P. Roger, **Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers by aminolysis and grafting of carbohydrates**, Journal of Polymer Science, (2007), 45, 2172. (17).
- [43] J. M .Goddard, J. H. Hotchkiss, **Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds**, Progress in Polymer Science 32, 698, (2007).
- [44] H. C. Kim, X.Jia, C. M. Stafford, D. H .Kim, T. J. McCarthy, M. Tuominen C. J. Hawker, T. P. Russell, **A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates**, Advanced Materials, 13, (11), 795-797, (2001).
- [45] M.H. Kish, S. Borhani, **Degradation Cracking of Poly(ethylene terephthalate) Filaments by Methyamine and N-Propylamine** , Journal of Applied Polymer Science , 78, 1923, (2000).
- [46] I. Djordjevic, L. G.Britcher, S. Kumar, **Morphological and surface compositional changes in poly(lactide-co-glycolide) tissue engineering scaffolds upon radio frequency glow discharge plasma treatment** , Applied Surface Science , 254, 1929, (2008).
- [47] Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada, **Surface modification of polymers by grafting. Advances in polymer science**, Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling, 137, 1, (1998).
- [48] L. Cen, K. G. Neoh, E. T.Kang, **Langmuir**, 19, 10295, (2003).
- [49] P. Gatenholm, T. Ashida, A.S. Hoffman, **Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene**, Journal of Polymer Science Polymer Chemistry, 35, 1461, (1997).
- [50] M. J. Walzak, S. Flynn, R. Foerch, J. M. Hill, E. Karbasheski, A. Lin, M. J. Strobel, **UV and OZONE Treatment of polypropylene and poly (ethylene terephthalate)**, Journal of Adhesion Science and Technology, 9, 1229, (1995).
- [51] C.Darque, Feldere, J.M.Haudin, **Etude et analyse des surfaces de polymères**, techniques de l'Ingénieur.
- [52] C. M .Chan, T. M .Ko, H. Hiraoka, **Polymer surface modification by plasmas and photons**, Surface Science Reports, 24, 3, (1996).
- [53] C. M. Xing, J. P. Deng, W. T. Yang, **Synthesis of Antibacterial polypropylene film with surface immobilized polyvinylpyrrolidone-iodine complex**, Journal of Applied Polymer Science 97, 2026, (2005).

- [54] H. Y. Yu, Z. K. Xu, H. Lei, M. X. Hu, Q. Yang, **Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor** Separation and Purification Technology, 53, 119, (2007).
- [55] I. Langmuir, **Oscillations in ionized gases**, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S, vol. 14, p. 628, (1928).
- [56] P. K .Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N .Huang, **Plasma-surface modification of biomaterials** , Materials Science and Engineering, 36, 143, (2002).
- [57] S-B Christian, **Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux**, thèse pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Université Laval Québec (2007).
- [58] S. Petit-Biolleau, **Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre**, thèse de doctorat en génie des procédés et hautes technologies, université Pierre et marie curie, 297P, (2003).
- [59] S .Benali, traitement des surfaces polymères par plasma froid ,**mémoire de fin d'études en physique des gaz et plasmas** , université Abou Bakr Belkaid .tlemcen , (2013).
- [60] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. leprince, Atmospheric pressure plasmas, Spectrochimica Acta Part B :Atomic Spectroscopy, (2006) ,57, 609.
- [61] E. Darque-Ceretti, E. Felder, J. M. Haudin. **Etude et analyse des surfaces de polymères**. Techniques de l'Ingénieur, AM 3 279, PP (1-22), (2003).
- [62] H. Schonhorn, F.W .Ryan, R.H .Hansen, **Surface Treatment of Polypropylene for Adhesive Bondin**, p93, (1970).
- [63] F. Poncinpaillard, B.Chevetand, J.C. Brosse, **Modification of Isotactic Poly(Propylene) with a Nitrogen Plasma - Differences in Comparison to the Treatment with a Carbon-Dioxide Plasma**, Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics, 192(7): p. 1589, (1991).
- [64] B.D .Ratner , A. Chilkotiand , G.P. Lopez, **Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications, in Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, R. d'Agostino and e. al, Editors, Academic Press: San Diego. p. 463, (1990).
- [65] V. Doyer, **Greffage de polyorganophosphazenes sur polymères organiques. Application au greffage sur copolymère éthylène-alcool vinylique et sur polyéthylène haute densité**, thèse de doctorat en spectrochimie, Université des sciences et technologies de Lille, (1995).

- [66] N. Belgacem, P. Bataille, S. Saphieha, **Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites**, Journal of Applied Polymer Science, 53, 4, 379– 385, (1994).
- [67] M. cachol, **Développement de procédés « verts » pour modifier la surface d'ABS avant sa métallisation**, thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2009).
- [68] S.H. Kim, S.H. Cho, N.E. Lee, H. M. Kim, Y. W. Nam, Y- H. Kim, **Adhesion properties of Cu/Cr films on polyimide substrate treated by dielectric barrier discharge plasma**, Surface & Coatings Technology 193 ,101– 106, (2005).
- [70] O. Bouleghlimat, **Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à barrière diélectrique**, magister en microélectronique, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [71] L. Dumaine, **Corrélation entre les propriétés physicochimiques de polymères permettant de moduler la prolifération cellulaire et celles permettant de favoriser le glissement de lentilles intraoculaire**, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, (2004).
- [72] J.M. Lane, D.J .Hourston, **Surface treatment of Polyolefins**, Progress in Organic Coatings, 21, 269-284, (1993).
- [73] D. Briggs, D. M. Brewis, R. H. Dahm, I. W. Fletcher, **Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene: comparison of XPS and ToF-SIMS**, 35, 156, (2003).
- [74] S. M. Desai, R. P. Singh, **Surface modification of polyethylene in long term properties of polyolefins**, Advances in Polymer Science, 169, 231, (2004).
- [75] N. Anjum, O. Moreau, A.M. Riquet, **Surface designing of polypropylene by critical monitoring of the grafting conditions**, J. Appl. Polym. Sci, 100, 546–558, (2006).
- [76] J. Jagielski, A.Turos, D. Biefinski, A. M. Abdul-Kader, A.Platkowska, **ion beam modified polymers for biomedical applications**, Nuclear Instruments and Methods B, 261, 690, (2007).
- [77] N.Anjum, M.N. Bellon-Fontaine, J.M. Herry, A.M. Riquet, **Surface designing of polypropylene by critical monitoring of the grafting conditions: Structural investigations**, Journal of Applied Polymer Science, (2008), 109,1746.