

N° d'ordre : D.U. :
EDSPIC :

Ecole Polytechnique
École Doctorale
Sciences des matériaux
T H È S E

présentée et soutenue publiquement par

Olivia CUSCITO
le **19 mars 2008**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Polytechnique
(Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères)

**Elaboration de membranes PVDF- β par
attaque de traces et fonctionnalisation
spécifique des nanopores**

Jury :

MME CATHERINE AMIEL	Rapporteur
M. EMMANUEL BALANZAT	Rapporteur
M. ETIENNE FERAIN,	
M. JEAN-LUC GARDETTE	
M. YVES GNANOU	
MME MARIE-CLAUDE CLOCHARD	Co-directeur de thèse
M. DIDIER LAIREZ	Directeur de thèse

**Laboratoire des Solides Irradiés (LSI),
Ecole Polytechnique / Commissariat à l'Energie Atomique.**

*à mes parents,
ma famille,
à Natacha*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI - Ecole Polytechnique, CEA-Saclay) et du Laboratoire Léon Brillouin (LLB - CEA-Saclay). Je tiens à remercier Guillaume Petite, directeur du LSI, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse monsieur Didier Lairez. Ses nombreux conseils, sa rigueur scientifique m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans Madame Marie-Claude Clochard. Marie-Claude, merci pour ta confiance, tes conseils et pour tes qualités humaines. Merci d'avoir été là.

Je souhaite également remercier toutes personnes qui ont participé à ma thèse et notamment Daniel Caldemaison (Laboratoire de Mécanique des Solides, Ecole Polytechnique), Carla Bittencourt et monsieur J.-J. Pireaux (Laboratoire LISE, Université de Namur), Emmanuel Balanzat (CIMAP, GANIL), Xavier Le Goff (Laboratoire Hétéroéléments et coordination, Ecole Polytechnique), Stéphane Esnouf, Gérard Jaskierowicz, Travis Wade et J.-E. Wegrowe, Caroline Aymes-Chodur.

Je tiens à remercier vivement les membres de mon jury pour leur lecture attentive de ce manuscrit et leurs remarques pertinentes.

Je remercie également mes collègues de travail pour leur bonne humeur, les bons moments passés en leur compagnie, les discussions que nous avons pu avoir autour d'un couscous ou même d'un verre. Je suis heureuse d'avoir fait votre connaissance. Un petit mot à Yassine et Feng : courage, c'est bientôt terminé !

Je tiens à remercier toutes les personnes du LLB et du LSI que j'ai côtoyé au cours de ces trois années.

Enfin je voudrais remercier mes amis et ma famille pour m'avoir supporté, surtout à la fin, et particulièrement mes parents pour leur soutien.

Table des matières

1	Contexte	9
1.1	Membranes et réactivité	10
1.2	Fabrication de membranes "track-etched" en PVDF	24
	Conclusion	32
	Bibliographie	33
2	Caractéristiques des membranes à traces.	39
2.1	Vitesse d'attaque et forme des pores	40
2.2	Propriétés structurales	42
2.3	Propriétés de transport	55
	Conclusion	62
	Bibliographie	63
3	Etude RPE des radicaux présents après irradiation	65
3.1	Nature des radicaux créés par irradiation	66
3.2	Stabilité thermique des radicaux	67
3.3	Présence des radicaux après attaque chimique	69
	Conclusion	73
	Bibliographie	75
4	Greffage induit par irradiation électronique	77
4.1	Avantages et paramètres du radio-greffage	78
4.2	Polymérisation de l'acide acrylique	82
4.3	Greffage de films irradiés par des électrons	85
4.4	Etude de la polymérisation en solution en présence d'agent de transfert	93
4.5	Effet de l'agent de transfert sur les films radio-greffés	99
	Conclusion	101
	Bibliographie	102
5	Greffage sélectif dans les nanopores	105
5.1	Etude du radio-greffage	106
5.2	Localisation du radio-greffage par microscopie confocale	114

5.3	Caractéristiques des pores après radio-greffage	124
	Conclusion	132
	Bibliographie	133
A	Protocoles expérimentaux	137
A.1	Irradiations	137
A.2	Greffage	138
B	Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)	139
B.1	Principe	139
B.2	Conditions expérimentales	140
C	Microscopie confocale	143
C.1	Origine et principe du microscope confocal à balayage laser	143
C.2	La fluorescence	144
C.3	Définition de quelques paramètres	146
C.4	Avantages de la microscopie confocale	146
	Bibliographie	147
D	Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	149
D.1	Principe	149
D.2	Données complémentaires concernant les différentes analyses XPS	150
	Bibliographie	152
E	Microscopie confocale	155
E.1	Origine et principe du microscope confocal à balayage laser	155
E.2	La fluorescence	156
E.3	Définition de quelques paramètres	158
E.4	Avantages de la microscopie confocale	158
	Bibliographie	159
F	Diffusion de neutrons aux petits angles et son application à l'étude de la structure des membranes.	161
F.1	Principes généraux	162
F.2	Application au cas des membranes	166
	Bibliographie	175

Introduction générale

La fabrication des membranes ne concerne plus seulement le domaine de la filtration. La grande diversité des matériaux et le développement des techniques de modifications chimiques de surface ont élargi le domaine d'étude. Le Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) étudie la dégradation de matériaux sous irradiation par faisceaux d'électrons, depuis plusieurs décennies. La dégradation d'un polymère sous ces faisceaux est à l'origine de la formation de radicaux capables d'amorcer une polymérisation. D'autres rayonnements ionisants comme l'irradiation par des ions lourds rapides, permettant de fabriquer les membranes, peut également permettre cet amorçage. Les propriétés de surface d'un matériau tel que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), peuvent ainsi être améliorées par radio-greffage.

Le PVDF est un polymère fluoré très étudié pour ces propriétés piézo et pyro-électrique, depuis les années 1970. Ce polymère présente une grande inertie chimique (résistance aux bases et aux acides) et de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Il existe sous plusieurs formes cristallines dont la phase β obtenue par étirement du film. Ses caractéristiques en font un polymère très intéressant notamment pour la fabrication de membranes. Cependant, son hydrophobicité est un handicap pour son utilisation en milieu aqueux. Le radio-greffage est une solution efficace pour modifier les propriétés du polymère et notamment lui donner un caractère hydrophile. Le terme radio-greffage s'utilise lorsque le greffage est amorcé par des radicaux créés lors d'une irradiation préalable du matériau. Pour cela, différents rayonnements ionisants peuvent être utilisés dont les électrons et les ions lourds rapides.

Nous avons étudié le radio-greffage de l'acide acrylique sur des membranes de PVDF- β , amorcé par irradiation préalable du film par des électrons ou des ions lourds rapides. Nous exposerons dans un premier temps les différentes techniques de fabrication de membranes micro- et nanoporeuses. Parmi ces procédés, détaillés dans le chapitre 1, la technique de l'attaque de traces après irradiation par des ions lourds rapides est la méthode que nous avons choisie ici. L'irradiation du PVDF conduit à la formation de zones endommagées, localisées autour du passage de l'ion. Ces zones, appelées traces latentes, peuvent être révélées c'est-à-dire éliminées en présence d'une solution aqueuse oxydante. Ceci conduit à la formation de pores de taille et de densité contrôlées.

La caractérisation de pores de taille nanométrique nécessitent des méthodes adaptées. La Microscopie Electronique à Balayage est certainement l'une des plus utilisée mais nous

verrons, dans le cadre du second chapitre, que pour des pores inférieurs à 15 nm de rayon la caractérisation devient difficile. Cette limitation se justifie notamment par le caractère isolant du PVDF. Nous avons donc utilisé d'autres techniques comme la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, la perméation gazeuse ou encore la diffusion ionique pour la caractérisation de faibles rayons. Cette caractérisation des nanopores fait l'objet du chapitre 2.

Le caractère hydrophobe du PVDF peut être contrarié par modification chimique. Cette modification peut être réalisée en profitant du rayonnement ionisant utilisé pour produire les pores. L'irradiation par les ions lourds crée des dommages dans le film, tels que des coupures de chaînes, des réticulations mais engendre également la formation d'espèces actives telles que des radicaux. Nous montrerons ainsi dans le chapitre 3, par des mesures de Résonance Paramagnétique Electroniques (RPE), que ces radicaux dans le cas du PVDF- β sont encore présents après attaque chimique des traces laissées par les ions lourds.

La quantité de radicaux produite par l'irradiation par des ions lourds est relativement faible comparée à celle produit par une irradiation par des électrons. Cette faible quantité rend difficile l'étude détaillée et quantitative de la réaction de radio-greffage d'un polymère sur le film. Aussi, cette étude et la mise au point des conditions optimales du radio-greffage ont été réalisées sur des films irradiés par des électrons. Ces films sont vus ici comme un modèle de ce qui se passe sur la paroi d'un pore obtenu par l'attaque de la trace d'ion lourd. C'est l'objet du chapitre 4. Cette étude a eu pour objectif de comprendre l'influence des paramètres intervenant dans ce processus de greffage. Le solvant par exemple joue un rôle essentiel dans la localisation du greffage dans la matrice PVDF. Les effets d'autres paramètres tels que la concentration en acide acrylique ou la présence d'agent de transfert sont également détaillés.

Certaines similitudes entre les effets de l'irradiation par des électrons et de l'irradiation par des ions lourds sont développées dans le chapitre 5. Elles nous permettent d'extrapoler le comportement observé pour le radio-greffage de films irradiés par des électrons, au comportement attendu de membranes irradiées par des ions lourds. La similitude de ces comportements a pu être confirmée par des analyses XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X). Toutefois, la faible quantité de greffage nécessite l'utilisation d'une technique de fluorescence : la Microscopie Confocale à Balayage Laser. L'utilisation de cette technique nous a permis de démontrer la sélectivité du radio-greffage dans les nanopores. En fin de chapitre des résultats préliminaires sont présentés et visent à caractériser les propriétés structurales et de transport des pores radio-greffés, notamment en fonction du pH.

Chapitre 1

Contexte

Sommaire

1.1 Membranes et réactivité	10
1.1.1 Membranes synthétiques	10
1.1.1.1 Principales méthodes de mises en oeuvre	11
1.1.1.2 Membranes microporeuses	14
1.1.1.3 Membranes nanoporeuses	15
1.1.2 Fonctionnalisation des membranes	16
1.1.2.1 Irradiation d'un milieu dense	16
1.1.2.2 Polymères stimulables	19
1.1.2.3 Applications	22
1.2 Fabrication de membranes "track-etched" en PVDF	24
1.2.1 Généralités sur le PVDF	24
1.2.2 Formation de la trace latente	27
1.2.3 Révélation des traces latentes	29
Conclusion	32
Bibliographie	33

La fabrication de membranes poreuses est un vaste domaine d'étude car de nombreux matériaux peuvent être utilisés. Elles sont néanmoins couramment classées selon la taille des pores qui les constituent. Les méthodes de mises en oeuvre sont nombreuses et seront détaillées dans ce chapitre. Parmi ces techniques nous verrons que l'irradiation par des ions lourds rapides présente de nombreux avantages. Cependant, selon l'application ou l'environnement d'application de ces membranes, il peut s'avérer nécessaire de modifier les propriétés du matériau. Pour cela une modification chimique est réalisée par greffage de polymères, qui peuvent être stimulables comme le poly(acide acrylique), présentant des propriétés intéressantes. Parmi les méthodes de modification, les rayonnements ionisants, à l'origine de la création d'espèces actives telles que des radicaux, sont efficaces. La polymérisation est alors amorcée. Nous présenterons ainsi quelques exemples de membranes modifiées par cette technique.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une présentation du PVDF- β et nous détaillerons le procédé de fabrication de membrane nanoporeuses préalablement irradiées par des ions lourds rapides.

1.1 Membranes et réactivité

1.1.1 Membranes synthétiques

L'essentiel des opérations sur membranes sont basées sur des procédés de séparation. Les membranes synthétiques ont été développées à partir des années 1970, pour des opérations de filtration. Par la suite, la disponibilité des matériaux a facilité le développement de nouveaux procédés, remplissant de nouvelles fonctions et permis l'élaboration de nouvelles structures. Des applications autres que la filtration se sont ainsi développées.

Une membrane est une barrière matérielle qui permet le passage sélectif de composés de fluide à traiter entre deux compartiments, sous l'action d'une force qui peut être un gradient de pression ou de concentration. Les propriétés de transport sélectif de la membrane résultent de la nature du matériau (organique ou inorganique), de sa géométrie (plane, fibres creuses, tubulaire) mais également de la taille des pores, de la présence de charges électriques... Les membranes peuvent alors être classées selon leurs structures, leurs natures, leurs méthodes de préparation ou encore les procédés de séparation (Fig. 1.1).

Les membranes peuvent être de nature très différentes -polymères organiques, matériaux inorganiques (oxydes, métaux, céramiques), et composites- et de structures très diverses -symétriques, asymétriques ou composites-. La structure dépend de la technique de préparation des membranes. Elle peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses (Fig. 1.2) :

- les membranes denses sont produites par extrusion, par inversion de phases ou par polymérisation directe,
- les membranes poreuses se différencient par leur porosité qui peut être uniforme (structure symétrique) ou variable (structure asymétrique) dans l'épaisseur de la membrane :

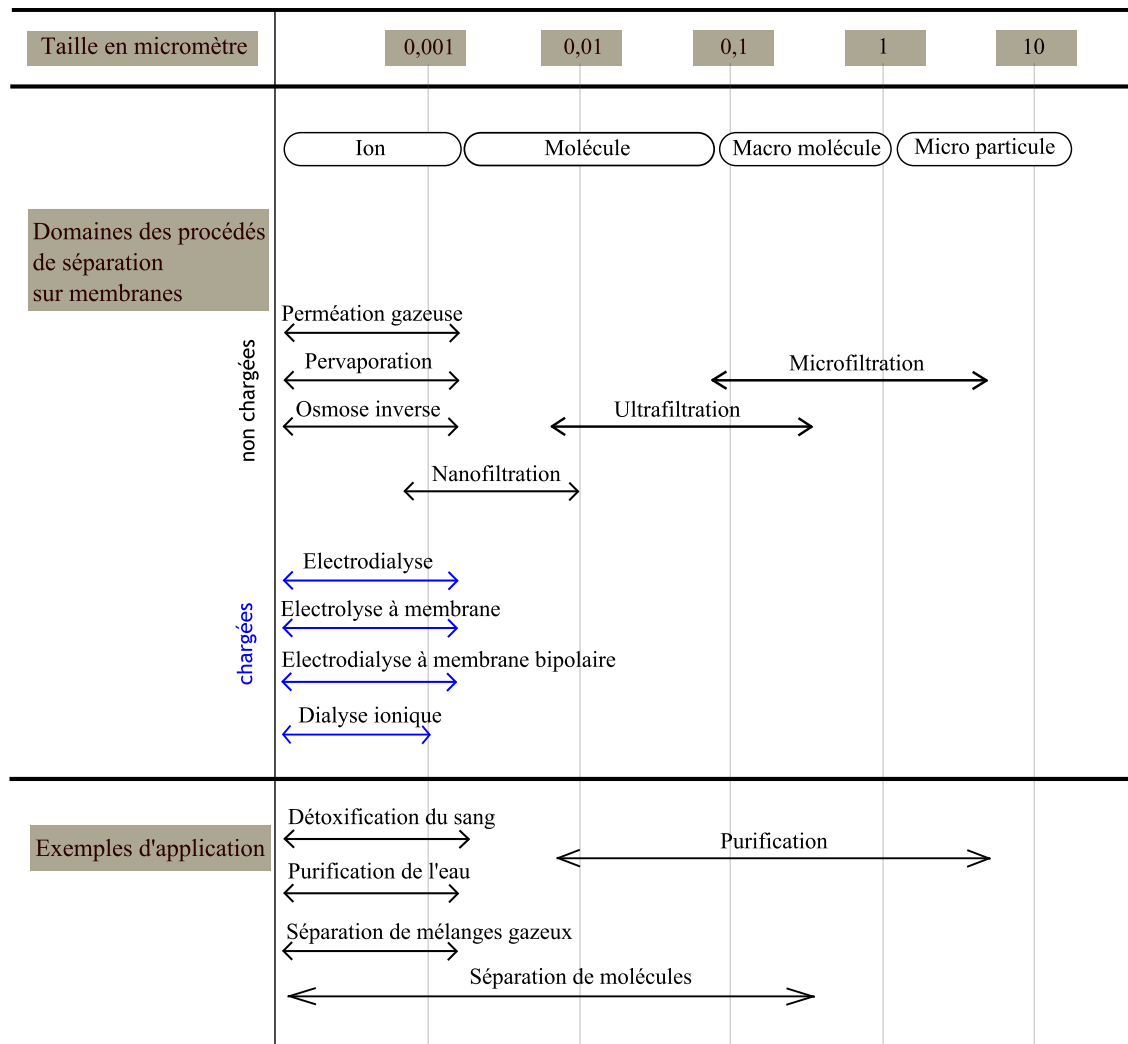


FIGURE 1.1 – Correspondance entre la taille des pores, les procédés de séparation et les applications des membranes synthétiques.

- les structures symétriques, composées d'un même matériau, sont généralement produites par inversion de phase, extrusion, attaque de traces,
- les structures asymétriques, par inversion de phase.

1.1.1.1 Principales méthodes de mises en oeuvre

Ces différents types de membranes peuvent être classés selon leur structure, comme le montre la Figure 1.2, leur nature ou encore leur porosité. Cette porosité est le plus souvent associée à un mode de filtration : la macrofiltration, la microfiltration et la nanofiltration. Citons les méthodes les plus répandues [1] :

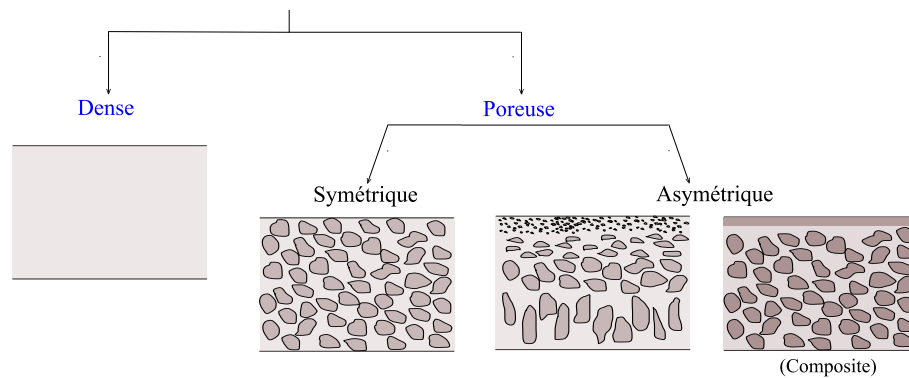


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des différentes structures membranaires.

1. *Frittage*

Les matériaux disponibles sous forme de granulés ou de particules solides peuvent être mis en oeuvre par frittage. Il s'agit de mettre en forme les particules, puis de les agglomérer sous l'effet de la pression et de la chaleur. Sous l'effet de la pression, les points de contact entre les particules subissent une déformation plastique et sont soudés par diffusion locale des atomes ou molécules (Fig. 1.3). La taille des pores des membranes obtenues dépend, notamment, de la taille des particules initiales et de la distribution de taille des particules. Cette technique permet d'obtenir des pores dont les ouvertures sont comprises entre $0.01 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$. Ces membranes trouvent leur principale application dans le domaine de la filtration.

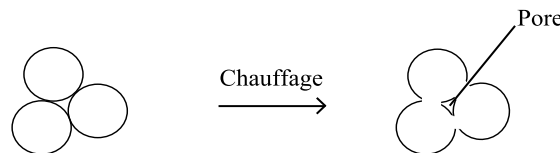


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de la formation de membrane par frittage.

2. *Etirage de film polymère*

Une autre procédure est basée sur l'étirage de films polymères semi-cristallins. Le procédé en deux étapes, consiste à extruder à grande vitesse un film dense de polymère à une température proche de son point de fusion. Cette extrusion rapide permet d'orienter les cristallites. Après refroidissement et recuisson, le film polymère est étiré (jusqu'à 300%) dans une direction perpendiculaire à la direction de l'extrusion. Lors de cet étirement, les zones amorphes de plus faible résistance mécanique sont étirées puis rompues tandis que les zones cristallines restent intactes. Les zones amorphes ainsi étirées forment les structures poreuses. Ces membranes ont une structure symétrique et les pores sont supérieurs à $0.03 \mu\text{m}$. Cette méthode permet d'obtenir une large gamme de diamètres de pores et une forte porosité. Cependant la structure du pore et la taille sont difficiles à contrôler.

3. *Inversion de phase*

C'est un procédé par lequel une solution homogène de polymère (phase continue) "s'inverse" en une structure hétérogène d'aggrégats moléculaires (séparation de phase). Le principe général consiste à dissoudre le polymère dans un bon solvant puis à mettre en forme ce collodion par coulage (formation de membranes planes) ou extrusion (formation de fibres creuses). L'inversion de phase est ensuite déclenchée en changeant l'état thermodynamique du collodion. Par suite des échanges thermiques et/ou de matière, le polymère se trouve dans un milieu dans lequel il n'est plus soluble. Une séparation de phase se produit conduisant à la formation de deux phases. Une phase riche en polymère qui donnera, après solidification, la membrane, et une phase pauvre en polymère qui donnera les pores.

4. *Copolymérisation à blocs*

Cette technique consiste à polymériser en solution des monomères de nature différente (A-B). Suivant la composition, l'un des blocs A va se structurer en cylindre dans la matrice de bloc B, à l'état solide. Après dégradation du polymère constituant les cylindres, une membrane nanoporeuse peut être obtenue. Cette méthode présente cependant de nombreux inconvénients :

- maîtrise de la copolymérisation à bloc nécessitant une étape de synthèse ;
- difficulté de générer des membranes à densité de pore très variables ;
- restriction du choix de la matrice polymère : les monomères doivent être favorable à une copolymérisation à bloc, donnant lieu à deux phases bien distinctes aux propriétés de dégradation très différentes ;
- faible surface polymérisée, très complexe à imaginer à l'échelle industrielle ;
- pas de possibilité d'orientation des canaux (traces croisées).

5. *Traces attaquées*

Cette technique de fabrication de membranes nécessite deux étapes : (i) l'irradiation du matériau par des ions lourds rapides, et (ii) la révélation par voie chimique des zones endommagées formées par le passage des ions. Ces zones sont appelées "traces latentes". L'étape d'irradiation dépend de nombreux paramètres tels que la nature de l'ion, son énergie, l'environnement d'irradiation (sous atmosphère inerte ou sous oxygène), la fluence (nombre d'impact par unité de surface). La révélation chimique est complexe et nécessite une très bonne connaissance du matériau comme sa stabilité en température ou encore sa stabilité chimique. Cette étape est évaluée et mise au point "au cas par cas".

Ces techniques (Fig. 1.4) peuvent s'appliquer à différents type de matériaux et conduire à la formation de pores de géométrie et de taille variable. L'IUPAC définit trois gammes de taille de pore : les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm, les mésopores de 2

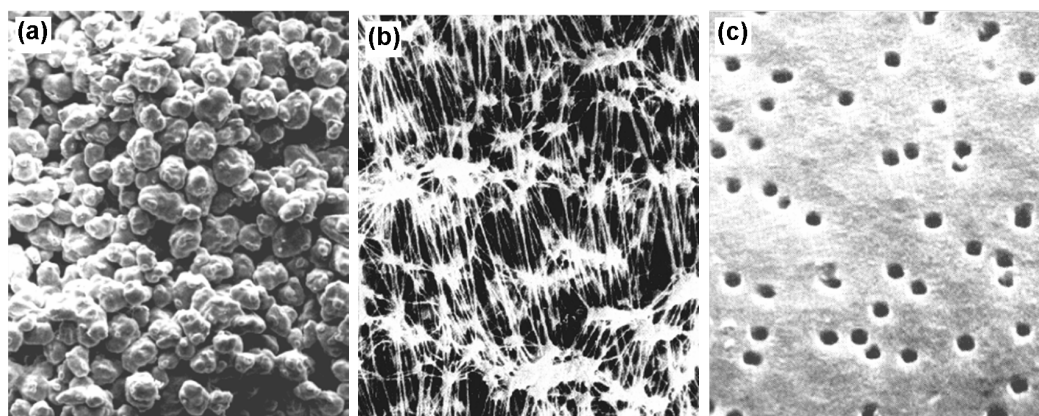


FIGURE 1.4 – *Exemple de structures membranaires : (a) verre obtenu par frittage, (b) polypropylène obtenu par étirage et (c) polycarbonate obtenu par une attaque de trace.*

à 50 nm et macropores supérieurs à 50 nm. Cependant, cette définition est en conflit avec la définition des objets nanométriques, qui dans le cadre de matériaux nanoporeux définit des pores de diamètre allant de 1 à 100 nm. On distingue alors deux gammes de diamètres : les structures microporeuses et nanoporeuses.

1.1.1.2 Membranes microporeuses

Ces membranes sont constituées de pores de tailles comprises entre 100 nm et 10 μm . Différents matériaux les composent ; parmi eux, les matériaux organiques dont les polymères, les céramiques ou encore les métaux. Leur structure peut être symétrique ou asymétrique, sous forme de films ou de fibres creuses. Ces membranes sont préparées par inversion de phase, frittage, étirage ou par attaque de traces.

TABLE 1.1 – *Nature et procédés de mise en oeuvre de quelques membranes microporeuses.*

Matériau	Taille de pore	Procédé de fabrication
Céramique, métal ou poudre de polymère	0.1 à 10 μm	frittage
Films polymère		
PE, PTFE	0.5 à 10 μm	étirage
PC	0.02 à 10 μm	attaque de traces
Polymères en solution	0.01 à 5 μm	inversion de phase
	2 nm à 5 μm	

Whatman (Millipore^R) commercialise par exemple des membranes en polymère pour la plupart, ou en fibre de verre. Selon la nature des matériaux et les techniques de mise en oeuvre, les caractéristiques sont variables. Le tableau 1.2 donne quelques exemples des membranes disponibles.

TABLE 1.2 – *Caractéristiques de quelques membranes commercialisées par Millipore^R.*

Matériau	Taille de pore (μm)	épaisseur (μm)	porosité (%)
PC (traces-attaquées)	0.05-12	7-22	5-20
fibre de verre	0.7-2.7	230-1200	90
PTFE	0.1-10	30-150	65-85
PVDF	0.1-5	125	70

Les membranes obtenues par la méthode des "traces-attaquées" sont généralement de faible porosité contrairement aux autres techniques de mise en oeuvre ; la forme, la structure, la distribution spatiale et la distribution en taille de pores sont cependant des paramètres contrôlés.

1.1.1.3 Membranes nanoporeuses

Le terme nanoporeux définit généralement des tailles de pores comprises entre 1 et 100 nm avec un rapport surface sur volume élevé. Ces membranes sont de nature organique (polymères) pour la plupart, et inorganique dont les plus courantes sont les alumines, les verres borosilicatés, le carbone pyrolysé. Les alumines poreuses sont obtenues par anodisation d'un substrat d'aluminium en solution acide. Ces membranes sont formées des pores cylindriques, de diamètre uniforme allant de 5 à 200 nm et dont la densité peut aller jusqu'à $10^{11} \text{ pores/cm}^{-2}$.

Les membranes polymères sont le plus souvent mises en oeuvre par inversion de phase. La méthode des "traces-attaquées" offre de nombreuses possibilités et permet notamment de préparer des membranes sur une large gamme de diamètres, de quelques nanomètres à quelques micromètres. Les épaisseurs sont de quelques micromètres à une vingtaine de micromètres. Ceci dépend de l'ion mais aussi du matériau. Après attaque chimique il en résulte des pores de taille et de densité maîtrisées. La forme du pore est principalement liée à la résistance chimique du matériau. Ces membranes sont commercialement disponibles mais le choix sur la nature du matériau et les tailles de pores sont très restreints (généralement du polycarbonate). Les alumines poreuses, le silicium poreux ou les mem-

TABLE 1.3 – *Classification des matériaux nanoporeux.*

	Polymère	Carbone	Verre	Alumine	Oxyde	Métal
d_{pores}	>2 nm	0-50 nm	>2	0-50 nm	0-50 nm	>2 nm
Aire _{surface}	faible	importante	faible	importante	moyenne	faible
Porosité	>0.6	0.3-0.6	0.3-0.6	0.3-0.7	0.3-0.6	0.1-0.7
Perméabilité	faible-moyenne	faible-moyenne	élevée	faible	faible-moyenne	élevée

branes polymères élaborées par attaque de traces ont pour caractéristique commune d'avoir des pores nanométriques parallèles les uns aux autres. La méthode par "traces-attaquées" présente l'avantage d'être une technique souple permettant par exemple la fabrication de structures croisées ou coniques. D'autres techniques de gravure par faisceau d'ions (par

exemple la technique FIB) se développent mais concernent des matériaux de faible épaisseur, généralement supportés ; ceci a pour objectif la formation du pore unique [2].

Parmi toutes ces membranes, la technique de l'attaque de traces présentant de nombreux avantages, est celle que nous avons utilisée au cours de la thèse.

1.1.2 Fonctionnalisation des membranes

L'augmentation du caractère hydrophile des membranes peut être obtenue par différents traitements et notamment par l'adsorption de molécules telles que des alcools, des tensio-actifs ou des polyélectrolytes. Par exemple, des membranes dont les pores sont mouillés d'alcool maintiennent une certaine hydrophilie durant l'immersion dans l'eau, mais une fois la membrane séchée, le caractère recherché est immédiatement perdu. Bien que ces techniques soient extrêmement simples, elles ne permettent pas un effet permanent. Il en est de même dans le cas d'agents tels que des tensio-actifs. Au cours des quinze dernières années des technologies plus complexes telles que le greffage de surface [3, 4], le remplissage de pores [5, 6] et la polymérisation *in situ* [7] sont employées pour modifier les propriétés des membranes. Parmi ces méthodes, le radio-greffage est l'une des plus efficaces car d'une part cette modification est permanente, d'autre part elle permet une polymérisation contrôlée de la surface des membranes. Le radio-greffage nécessite la formation de centres actifs ; ces centres actifs peuvent être créés par décharge lumineuse [3], traitement à l'ozone [8], rayonnement γ [9, 10], irradiation UV [11], traitement plasma [12, 13, 4], irradiations aux électrons [14, 15].

Le Laboratoire des Solides Irradiés utilise principalement deux types de rayonnements : les électrons et les ions lourds rapides. Dans ce contexte, nous nous limiterons à l'étude du greffage induit par ses deux sources de rayonnements.

1.1.2.1 Irradiation d'un milieu dense

Une particule chargée en mouvement, perd son énergie au cours d'interactions avec les atomes et les molécules du milieu qu'elle traverse. L'interaction particule-matière donne lieu à des processus physiquement différents : le transfert de quantité de mouvement aux atomes-cibles (par des chocs élastiques), l'excitation-ionisation de la cible (chocs inélastiques), la production de photons, et diverses réactions nucléaires.

1.1.2.1.a Grandeurs caractéristiques des rayonnements ionisants

- **La fluence**, notée ici n , est le nombre de particules ionisantes par unité de surface. Elle est reliée au flux Φ , et au temps d'exposition t_e par la relation :

$$n = \int_0^{t_e} \Phi dt \quad (1.1)$$

- **La dose absorbée** exprime la quantité d'énergie absorbée par un échantillon par unité de masse. Elle est notée D et son unité est le **Gray** (Gy) : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1} = 100 \text{ rad}$. La dose absorbée correspond à la quantité d'énergie moyenne E absorbée

par la cible par unité de masse. Elle est reliée à la fluence et au pouvoir d'arrêt électronique massique exprimé en $\text{MeV cm}^2/\text{mg}$ par la relation :

$$D = 1.6 \times 10^{-7} \times n \frac{dE}{dx} \quad (1.2)$$

- **Le débit de dose** $\dot{D} = dD/dt$ (en Gy s^{-1}) est la variation de la dose absorbée par unité de temps.
- **La longueur du parcours** R d'une particule chargée dans la matière peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$R = \int_0^E \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.3)$$

Elle dépend de la masse et de l'énergie du projectile, de la composition atomique et de la densité du matériau cible.

1.1.2.1.b Irradiation par des électrons

Les électrons peuvent interagir avec la matière au moyen de collisions élastiques et inélastiques (ionisations, excitations). Cependant lorsque l'énergie des électrons est de quelques MeV, les interactions par collisions inélastiques sont prépondérantes. Par contraste avec un ion, un électron transporte une charge constante et possède une masse très faible. De ce fait, l'énergie transmise est faible mais suffisante pour que l'électron incident, entré en collision avec un électron des atomes cibles, lui cède une partie de son énergie cinétique et soit dévié de sa trajectoire initiale. L'électron cible (appelé électron secondaire) est ainsi éjecté et peut à son tour induire l'ionisation d'un nouvel atome. Cette réaction en cascade se poursuit jusqu'à ce que l'énergie des électrons ne soit plus suffisante pour entraîner de nouvelles ionisations. Le dépôt d'énergie est homogène dans l'épaisseur du film polymère.

1.1.2.1.c Irradiations par des ions lourds : Interactions ions-matière

La technique du bombardement ionique nécessite des accélérateurs d'ions couvrant une large gamme d'énergie, de flux et d'angle d'incidence. Cette technique présente comme caractéristiques :

1. *une distribution aléatoire* des ions sur la cible ;
2. *une distribution radiale* de l'énergie autour de la trajectoire de l'ion dans un rayon d'environ 10 nm ;

Elle concerne des matériaux de nature très variée. Le passage d'un ion entraîne la formation d'une zone endommagée qui, par révélation chimique, entraînera la formation d'un pore. Spohr [16] décrit de façon simplifiée la formation des membranes en trois étapes distinctes : l'irradiation, la formation de la trace latente et l'attaque chimique, comme le montre la Figure 1.5.

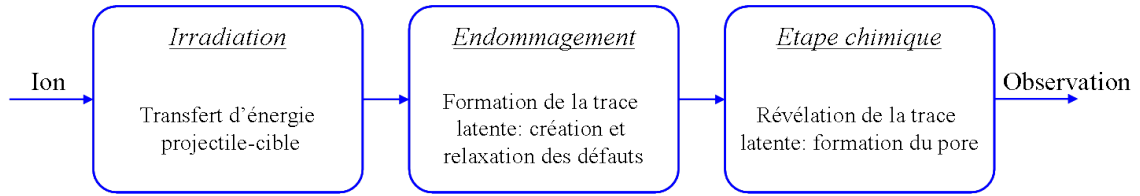


FIGURE 1.5 – Principales étapes de formation d'une membrane "track-etched" [16].

Le passage de particules chargées dans la matière fait intervenir différents types d'interactions avec les atomes du milieu traversé. Deux types d'interactions physiques peuvent alors se produire selon les valeurs de l'énergie incidente de l'ion et de sa masse atomique. Selon que la particule subit une collision élastique ou inélastique sur un électron ou un noyau, quatre types d'interactions peuvent se produire :

- collisions inélastiques avec les électrons atomiques (collisions de type électronique). C'est le mécanisme prépondérant qui conduit à l'ionisation ou l'excitation du milieu traversé. Elles sont prédominantes pour des ions ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de keV par unité de masse atomique (uma).
- collisions inélastiques avec un noyau (collisions de type nucléaire). La particule est déviée par les forces coulombiennes et son ralentissement se manifeste par l'émission d'un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung). Elle peut aussi céder de l'énergie au noyau et amener celui-ci dans un état excité. C'est l'excitation coulombienne du noyau.
- collisions élastiques avec les noyaux. La particule incidente est diffusée sans rayonner ni exciter les noyaux. Ce processus est majoritaire pour des énergies de quelques keV/uma.

Une particule se déplaçant dans un milieu va perdre son énergie par une combinaison de chocs élastiques et inélastiques. En première approximation, le pouvoir d'arrêt des ions est la somme des pertes d'énergie nucléaire et électronique. On définit alors le rapport

$$\text{comme le pouvoir d'arrêt électronique, } S(E) = -\frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad (1.4)$$

comme le pouvoir d'arrêt, où S_n est le pouvoir d'arrêt nucléaire et S_e le pouvoir d'arrêt électronique. Le pouvoir d'arrêt peut être calculé par la relation suivante :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 Z_2}{m_0 v^2} \times \ln\left(\frac{2m_0 v^2}{I}\right) \quad (1.5)$$

Avec, Z_1 (Z_2) le numéro atomique de la particule incidente (de la cible), v la vitesse de l'ion incident, e et m_0 la charge et la masse de l'électron et I le potentiel d'ionisation.

Le pouvoir d'arrêt électronique S_e est prépondérant aux hautes énergies, ce qui sera le cas dans cette étude. La Figure 1.6 représente les variations du pouvoir d'arrêt en fonction

de la vitesse de l'ion incident. La forme générale de ces courbes est valable quel que soient l'ion et le matériau. Dans cette courbe, on distingue trois régions différentes. La zone (1)

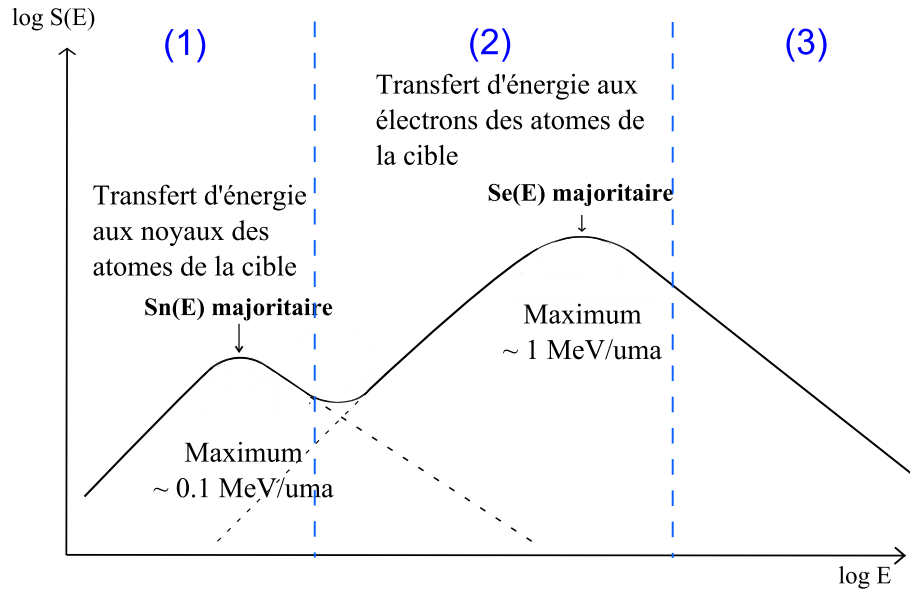


FIGURE 1.6 – Evolution du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de l'ion incident d'après [16].

est dominée par l'arrêt nucléaire. Cette contribution nucléaire est d'autant plus importante que l'ion est lourd. La zone (2) est dominée par l'arrêt électronique. La zone (3) dite de Bethe-Block est la zone où le pouvoir d'arrêt décroît quand l'énergie augmente.

1.1.2.2 Polymères stimulables

Les polymères ne possèdent pas toujours des propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation finale (domaine biomédical, adhésion, techniques séparatives, etc.). De ce fait, les études sur les modifications de surfaces se sont multipliées. Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère, des molécules ou des polymères choisis pour leurs propriétés spécifiques (par exemple les polymères stimulables). Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par là même son comportement de surface. Le polymère possède ainsi de nouvelles propriétés mieux adaptées tout en conservant les propriétés pour lesquelles il a été choisi. Dans le cas de systèmes membranaires, la modification de surface permet de minimiser des phénomènes d'interactions non désirés qui peuvent réduire leurs performances, ou au contraire d'en introduire de nouvelles. Des polymères capables de ré-

agir, ajuster ou moduler leur caractère physico-chimique, c'est-à-dire dans la plupart des cas leur solubilité dans l'eau, en réponse à un stimulus externe, sont généralement considérés comme des polymères stimulables. Les caractéristiques physiques de ces polymères

"stimulables" peuvent alors varier en fonction de paramètres extérieurs tels la température, le pH, la force ionique, l'application d'un champ électrique, d'un champ magnétique, une excitation par la lumière, des changements de pression... (Fig. 1.7). Les changements physiques de la microstructure, déclenchés par divers stimuli, de ces matériaux sont rapides et réversibles. Ces changements microscopiques sont visibles au niveau macroscopique, par exemple, dans la formation d'un précipité ou dans un changement de mouillabilité d'une surface sur laquelle le polymère stimuable est greffé. Parmi ces polymères, les plus utilisés

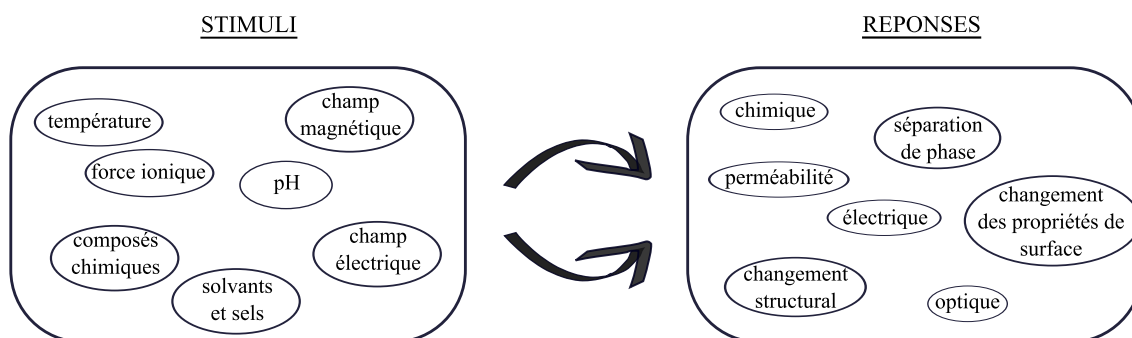


FIGURE 1.7 – Exemples de stimuli et réponses de polymères synthétiques stimulables.

sont généralement les polymères pH-stimulables et thermosensibles [17] car ces paramètres sont simples à maîtriser.

1.1.2.2.a Polymères thermosensibles

Ces polymères sont très utilisés car la température est un paramètre facile à contrôler et facile à mettre en oeuvre [18]. Une des propriétés unique des polymères thermosensibles est la présence d'une température de démixtion. Dans un solvant donné (le plus souvent l'eau), la solubilité du polymère est dépendante de la température. Les diagrammes de phase ci-dessous (Fig. 1.8) délimitent les régions monophasiques et biphasiques d'un système donné. Le polymère thermosensible peut être caractérisé par une température critique supérieure (UCST) (Fig. 1.8a) ou inférieure de démixtion (LCST) (Fig. 1.8b).

Parmi ces systèmes, le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) est de loin le plus utilisé : il passe d'un état soluble à un état insoluble par augmentation de la température. Sa température critique de solubilité dans l'eau est d'environ 32°C [19]. Au-delà de cette température, le poly-NIPAAm précipite ; au-dessous, les chaînes s'hydratent, le gel regonfle et devient transparent (Fig. 1.9).

Les interactions intermoléculaires entre le polymère et l'eau sont responsables de l'état physique du gel formé. Généralement, deux types de forces intermoléculaires peuvent être considérées : les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes. La LCST d'un polymère donné peut être modulée par variation de contenu hydrophile ou hydrophobe de la chaîne polymère.

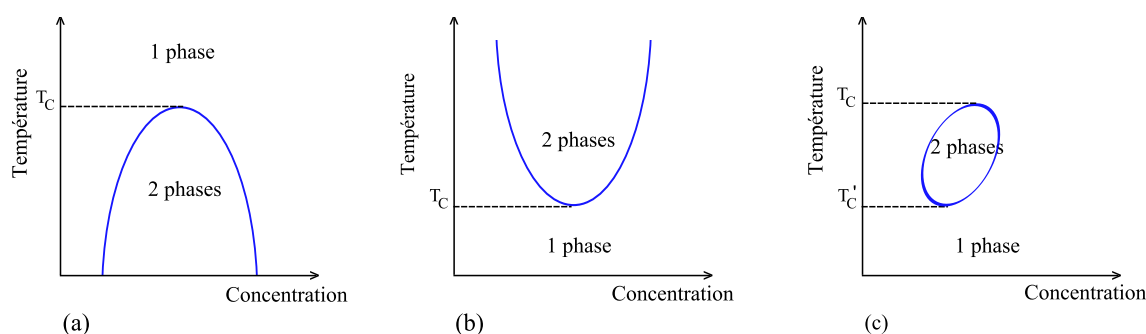


FIGURE 1.8 – Courbes de miscibilité d'un binaire : (a) cas d'une température critique supérieure ; (b) cas d'une température critique inférieure ; (c) cas de deux températures critiques.

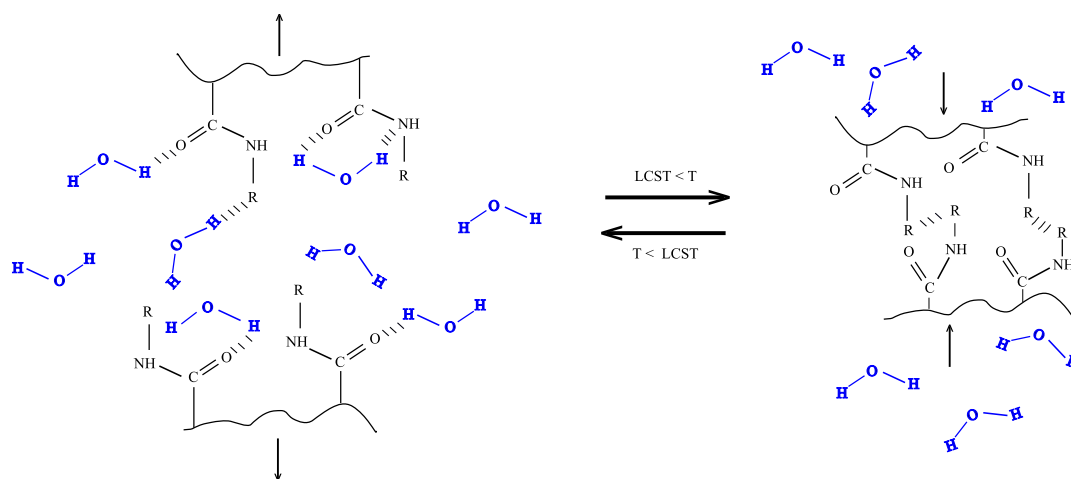


FIGURE 1.9 – Représentation schématique des principales forces attractives et répulsives intervenant dans le gel poly(NIPAAm) lors des variations de température.

1.1.2.2.b Polymères pH-stimulables

L'équilibre entre les charges répulsives et les interactions hydrophobes présentes est sensible à la variation de pH. Lors de la transition d'un état chargé et gonflé vers un état collapsé non chargé, les molécules adoptent cette dernière conformation afin de minimiser les interactions. Les polymères pH-stimulables sont composés de groupements ionisables capables de donner ou d'accepter un proton en réponse à un changement de pH. Le degré d'ionisation (α) varie progressivement avec le pH ce qui correspond à une évolution progressive des groupements vers une forme dissociée. A une certaine valeur de pKa, la quantité de groupements dissociés est équivalente à la quantité de groupements protonés ($\alpha = 0.5$). Les forces répulsives électrostatiques ainsi générées conduisent à l'augmentation du volume occupé par le polymère se traduisant par un état de gonflement. Cette transition conformationnelle est caractéristique d'une augmentation du degré d'ionisation. Dans le cas

inverse, lorsque les groupements ionisables se protonnent et que les forces répulsives électrostatiques disparaissent, les propriétés hydrophobes dominant, conduisant à l'agrégation des chaînes de polymère [20]. L'ionisation des fonctions (protonation ou déprotonation) est donc responsable de l'état physique du polymère. L'équilibre du système est influencé par un certain nombre de facteurs : (i) l'énergie libre du système polymère-solvant ; (ii) la pression osmotique des contre-ions ; et (iii) la réponse physique du polymère.

Le poly(acide acrylique) [21], utilisé au cours de ce travail, le poly(acide methacrylique), polyethyleneimine, polypropyleneimine, chitosan, poly(L-lysine) et la poly(L-histidine) sont les principaux polymères pH-stimulables.

1.1.2.3 Applications

Les changements conformationnels de ces polymères stimulables sont principalement observés en milieu aqueux, ce qui les rend très attractifs pour les biotechnologies et la médecine [22, 23]. Ils sont utilisés pour le relargage de médicaments [24, 25, 26], pour la bioséparation [27] ou encore pour modifier les propriétés des surfaces (hydrophile-hydrophobe).

Il est donc intéressant d'immobiliser ce type de polymères sur des supports pour faciliter leur emploi. Les méthodes de greffage de polymères stimulables sur des membranes type traces-attaquées ont déjà été étudiées en utilisant différents types de rayonnements ionisants (irradiation aux γ [10], photoimmobilisation aux UV [28], modification chimique de surface [29]).

Toutes ces techniques appliquées à des membranes fabriquées par la méthode des "traces-attaquées" permettent d'obtenir un système capable d'interagir avec l'environnement mais cependant aucune n'est spécifique. Le greffage du polymère stimuable s'effectue non seulement à l'entrée du pore ou dans le pore, mais également sur la surface de la membrane. De nombreuses applications en découlent.

Citons quelques exemples :

1. Séparation, traitement de l'eau :

Les limites d'émission environnementales devenant de plus en plus restrictives, les industries favorisent le développement de techniques séparatives qui permettent d'enlever les polluants et les contaminants de l'eau et des déchets gazeux. Les matériaux adsorbants et les membranes (typiquement nanoporeuses) sont en constante évolution et modifiés pour différentes applications dans la séparation de composés tels que SO_2 , NO_x ou le stockage de H_2 ou CH_4 . Pour le traitement de l'eau, l'introduction de groupements fonctionnels spécifiques dans les pores présentant une affinité particulière avec des métaux lourds et toxiques, fait l'objet d'études [30].

2. Capteurs :

Les nanoparticules et les membranes nanoporeuses fonctionnalisées possèdent une grande surface spécifique et une forte sensibilité aux changements environnementaux. C'est pour cette raison qu'ils sont utilisés comme capteurs. Les capteurs de gaz sont par exemple composés d'oxydes métalliques nanoporeux tels que SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , et ZnO .

3. Tissue Engineering :

Des membranes modifiées par immobilisation de PNIPAm peuvent être utilisées comme support pour l'adhésion et la prolifération de cellules [31]. La modification chimique d'implant par du PNIPAm permet de contrôler l'adhésion, de tissus rétiens par exemple [32], par la température : lorsqu'elle atteint 32° , température de changement de phase du PNIPAm, ces tissus adhèrent à la surface de l'implant. Ils se détachent immédiatement de cette surface lorsque la température diminue.

4. Relargage de médicaments :

Le changement physique des polymères stimulables en réponse à une faible variation de pH (par exemple, le poly(acide acrylique)) [21] ou de température peut-être utilisé dans le cadre du relargage contrôlé de médicaments [33]. Les systèmes à libération contrôlée d'insuline pour le traitement du diabète utilisent le principe de ces polymères stimulables : la glucose oxydase et l'insuline sont piégées dans un gel ; l'exposition de ce gel au glucose entraîne son oxydation ainsi qu'une diminution de pH libérant ainsi l'insuline. Une multitude de ces systèmes sont développées et parmi elles les "valves chimiques" dont le principe est développé Figure 1.10.

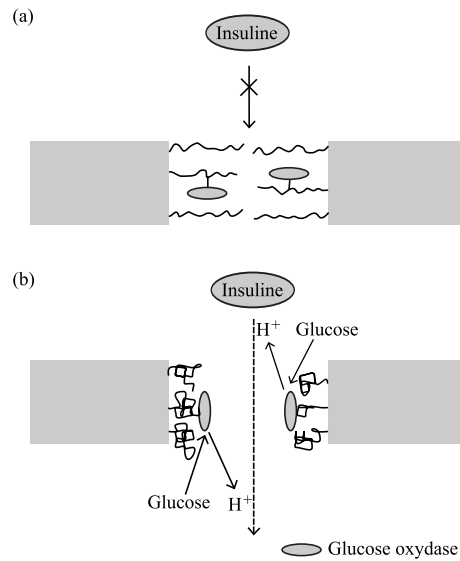


FIGURE 1.10 – Schéma d'une "valve chimique" d'après [34]. La glucose oxydase est immobilisée sur un polymère pH-stimulable, lequel est greffé sur une membrane poreuse de polycarbonate. (a) Le poly(acide acrylique) gonflé bloque l'insuline à l'entrée du pore. (b) De part la diminution de pH générée lors de l'oxydation du glucose, le PAA se effondre permettant ainsi le passage de l'insuline.

1.2 Fabrication de membranes "track-etched" en PVDF

1.2.1 Généralités sur le PVDF

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est obtenu par polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$). La polymérisation a lieu en suspension ou en émulsion en présence de catalyseurs, sous pression et en température. Les films sont ensuite obtenus par extrusion. Selon les conditions de mise en œuvre, plusieurs phases cristallines peuvent être observées dont les plus importantes sont les phases α , β , γ et δ . La Figure 1.11 résume les méthodes de mise en œuvre des différentes phases cristallines du PVDF, obtenues par fusion du polymère ou à partir du polymère en solution.

La phase α , obtenue par refroidissement à partir de l'état fondu, est constituée de deux

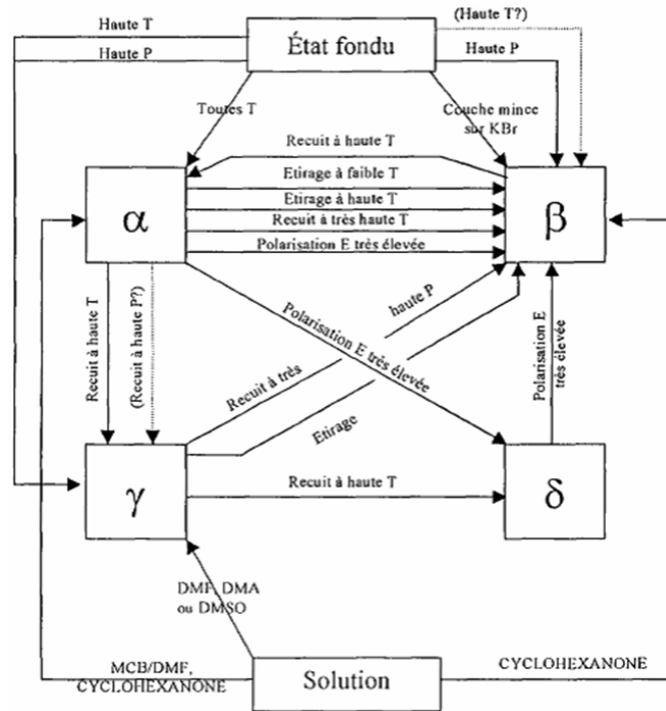


FIGURE 1.11 – Diagramme de conversion des différentes phases cristallines du PVDF, d'après [35].

chaînes antiparallèles qui forment une hélice. La conformation des chaînes est TGTG' [36] et la maille élémentaire est orthorhombique (Fig. 1.12). Les paramètres de maille sont égaux à $a=0.495$ nm, $b=0.964$ nm et $c=0.462$ nm. La maille cristalline comporte quatre monomères dont les moments dipolaires perpendiculaires à l'axe de la chaîne sont opposés. La phase α n'est pas ferroélectrique. Sa densité est de 1.92 g/cm³.

La phase β est obtenue par étirage du PVDF à une température inférieure à 323K. Une cristallisation directe du PVDF- β est possible mais nécessite de très hautes pressions [37]. La chaîne macromoléculaire du PVDF- β est caractérisée par une conformation TT.

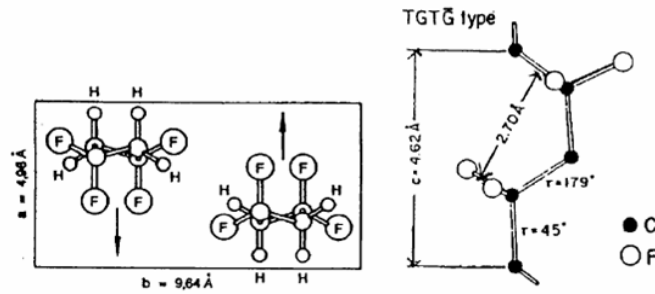


FIGURE 1.12 – Maille élémentaire et conformation de la chaîne du PVDF- α .

La structure de la maille élémentaire, présentée Figure 1.13, est orthorhombique. Les paramètres sont égaux à $a = 0.858$ nm, $b = 0.491$ nm et $c = 0.256$ nm [38, 39]. Elle comporte deux monomères et possède une densité de 1.97 g/cm³.

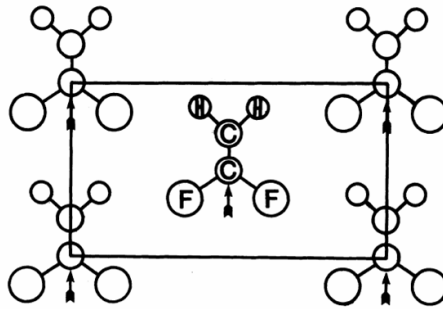


FIGURE 1.13 – Maille élémentaire du PVDF- β .

Le PVDF- β possède une combinaison unique de propriétés mécaniques et électriques. Il est souple, résistant, chimiquement inerte et peut facilement être mis en forme. Il possède également des propriétés piézo- [40] et pyroélectriques [41, 42]. Son point de fusion est de 350 K.

Le PVDF est un polymère semi-cristallin dont les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline forment des lamelles (Fig. 1.14). Ces lamelles ont une épaisseur comprise entre 10 et 20 nm [43], bien inférieure à la longueur des chaînes macromoléculaires, qui dépend des traitements subis lors de la mise en oeuvre. Ces chaînes macromoléculaires sont orientées perpendiculairement à la surface des lamelles et se replient pour constituer des lamelles comme illustrées Figure 1.14.

Ainsi, certaines de ces chaînes peuvent appartenir à la phase amorphe et à la phase cristalline et sont appelées molécules de liaisons. Les polymères cristallisant à partir de l'état fondu, l'arrangement des lamelles a lieu de manière ordonné, c'est-à-dire sous la forme de sphérolites. Les lamelles s'agrègent de façon radiale par rapport au centre de nucléation (Fig. 1.15). Entre les lamelles cristallines il existe des zones désordonnées c'est-à-dire des zones amorphes. La taille des sphérolites peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres.

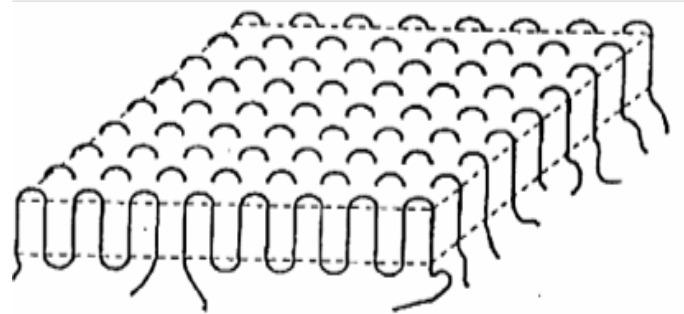


FIGURE 1.14 – Schéma d'une lamelle.

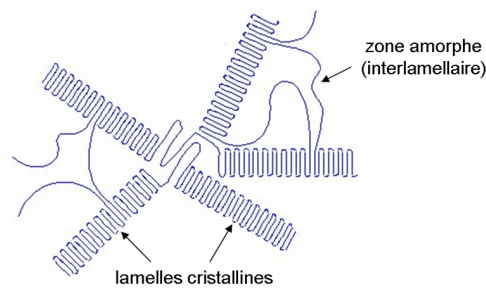


FIGURE 1.15 – Schéma d'une sphérolite.

Les phases α et β sont de loin les phases les plus étudiées. Ces matériaux diffèrent par leur structure cristalline et surtout par l'arrangement des cristaux modifié lors de l'étirement. Les Figures 1.16 de diffraction X, obtenues au cours de cette thèse, montrent clairement que dans le cas de la phase α les parties cristallines du polymère ne possèdent aucune orientation privilégiée contrairement à la phase β , où l'on observe la présence de tâches caractéristiques d'une orientation privilégiée.

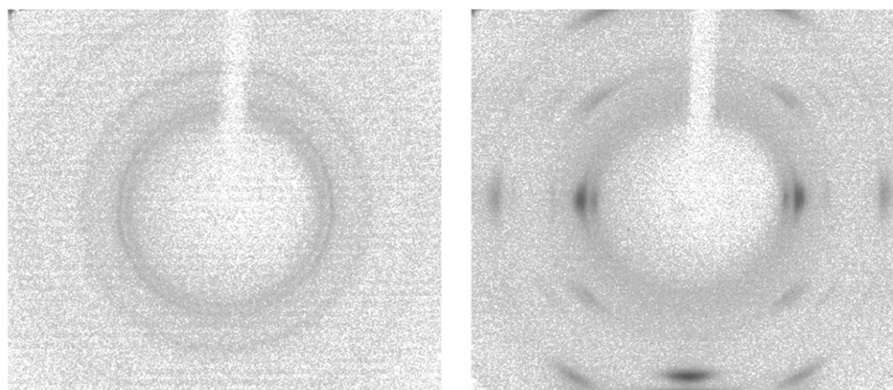


FIGURE 1.16 – Figures de diffraction X d'un PVDF- α et d'un PVDF- β .

Sous la contrainte, les sphérolites se déforment en ellipsoïdes, puis se détruisent et les chaînes se recristallisent. La contrainte mène donc à la destruction des sphérolites et à la formation de fibrilles et microfibrilles d'épaisseur comprise entre 10-20 nm à quelques micromètres de longueur. Les fibrilles et les chaînes macromoléculaires s'allongent parallèlement à la direction d'étirement comme le montre la Figure 1.17.



FIGURE 1.17 – *Impact de la déformation (ici horizontale) sur l'orientation des cristallites.*

L'étirement de films polymère accentue le degré d'orientation des chaînes dans la phase amorphe provoquant une augmentation du module d'Young. Les propriétés physiques des polymères deviennent alors très anisotropes par l'étirage monoaxial. Cette anisotropie peut être diminuée par biétirage des films qui conduit au réarrangement des fibrilles dans les cristaux. Ainsi, une déformation mécanique d'un PVDF- β exige une force trois fois plus grande que dans le cas d'un PVDF- α [44].

1.2.2 Formation de la trace latente

Le développement de la technique de formation de traces par bombardement ionique [45, 46] a permis l'essor des micro- et nanotechnologies par le biais de structures bien définies : des pores étroits, cylindriques pour lesquels il est possible de contrôler le nombre et la distribution. D'autres techniques permettent d'obtenir ces caractéristiques (Tableau 1.4) mais avec des propriétés et des particularités différentes.

La formation de ces traces se fait selon une succession d'événements très rapides dont les étapes sont les suivantes 1.18 :

- **Création de défauts :** L'ion incident entre en interaction avec les atomes du solide (10^{-17} s) engendrant la création de défauts. La perte d'énergie électronique induit alors l'ionisation et l'excitation des atomes et des molécules du milieu absorbant. Ainsi les défauts créés par collisions atomiques se propagent radialement autour du passage de l'ion et forment une zone très perturbée, appelée coeur de trace, d'environ 10 nm de diamètre. Ces interactions primaires sont suivies d'une cascade de collisions

TABLE 1.4 – Principales techniques permettant l'obtention de nanostructures [47].

Technique	Diamètre minimum (nm)	Références
Nanotubes de carbone	> 0.3 nm	[48, 49]
Canaux protéiques	0.5-5 nm	[50, 51, 52]
Faisceau d'électrons	> 1 nm	[53, 54]
Faisceau d'ions focalisé	3-10 nm	[55, 56, 57]
Alumine poreuse	> 4 nm	[58, 59]
Bombardement ionique	8-15 nm	[60, 61]
Lithographie	> 20 nm	[62, 63]

électroniques (10^{-15} - 10^{-14} s). Les défauts ainsi créés sont radialement distribués dans une zone comprise entre 100 et 1000 nm, appelée halo.

- Relaxation des défauts atomiques : Immédiatement après le passage de l'ion le coeur de trace n'est plus qu'une zone très perturbée de densité différente de la densité du matériau lui-même et de faible masses moléculaires (coupures de chaînes).
- Relaxation des défauts moléculaires : Dans le cas des polymères organiques, les espèces chimiquement activées, les radicaux, subissent des réactions secondaires sur des échelles de temps de l'ordre de la seconde. Ce sont ces radicaux qui seront utilisés pour initier une polymérisation.

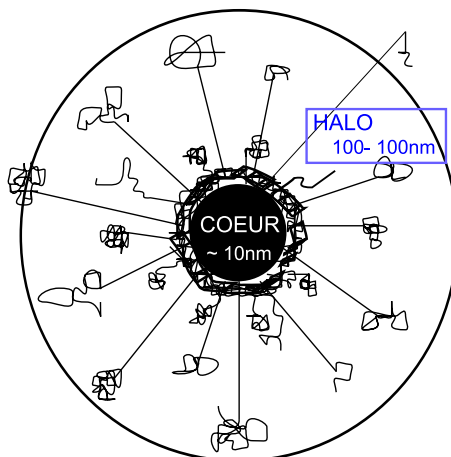


FIGURE 1.18 – Schématisation d'une coupe radiale d'une trace latente dans un polymère.

1.2.3 Révélation des traces latentes

La révélation des traces latentes ne s'avère possible qu'au-delà d'un certain seuil d'énergie déposée par unité de longueur, ou pouvoir d'arrêt. Selon la Figure 1.19 pour des pouvoirs d'arrêt inférieurs à 480 eV/uma, les traces deviennent difficiles à révéler et dans certains cas aucun pore n'est observé (symboles vides). Les dégâts occasionnés par le passage de l'ion sont insuffisants pour une révélation efficace. Les membranes de diamètres de pores monodisperses ne seront donc obtenues qu'après irradiation du matériau avec des ions d'énergie suffisante ou une étape supplémentaire de sensibilisation des traces par rayonnement UV [64].

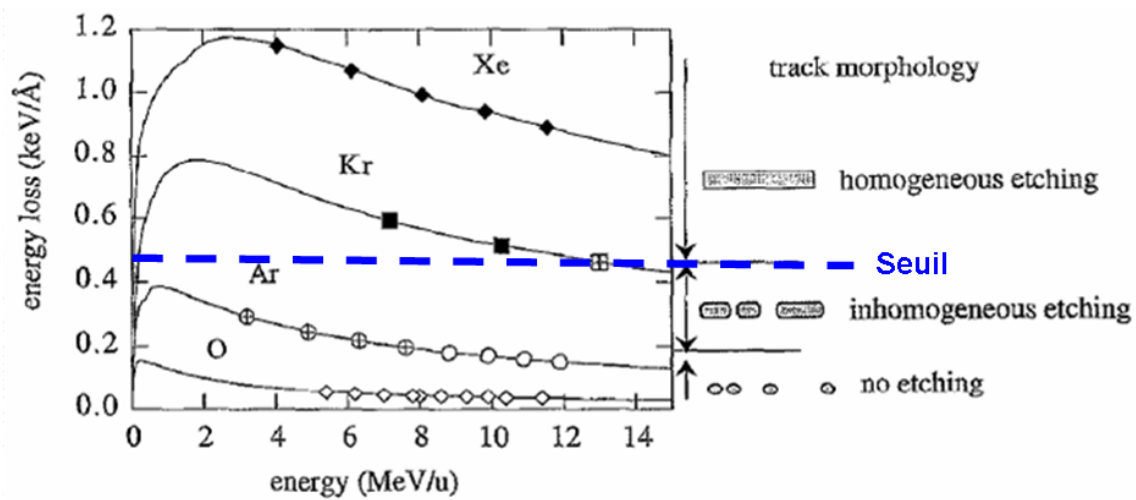


FIGURE 1.19 – Courbes obtenues par calculs de la perte d'énergie des ions Xe, Kr, Ar, et Oxygène dans le Kapton en fonction de leur énergie spécifique. Les points sont obtenus expérimentalement; les symboles vides correspondent à des traces non révélables (d'après [65]).

La révélation des traces par voie chimique (attaque chimique) est un procédé complexe de formation de pores mis au point le plus souvent de façon empirique. Le tableau 1.5 cite quelques exemples de conditions d'attaque possibles pour différents types de matériaux. Ces conditions sont très complexes à déterminer car dépendantes de nombreux paramètres comme la nature du matériau, son épaisseur, les conditions d'irradiation (dose, nature de l'ion), la nature de la solution d'attaque, la concentration de celle-ci, la température...

Au cours de cette étape les zones endommagées par l'irradiation (les traces latentes) sont éliminées et transformées en canaux creux [46, 73]. La révélation d'une trace latente est directement liée aux modifications physico-chimiques induites dans la structure du polymère mais elle dépend aussi de la répartition spatiale des zones endommagées.

Sur l'hypothèse d'un modèle d'attaque à deux vitesses, la géométrie des traces évolue selon deux paramètres : l'élimination du matériau endommagé (trace latente) à une vitesse V_t et l'élimination du matériau non-endommagé par l'irradiation à une vitesse V_b [74, 75]. La Figure ?? illustre le processus de création de la trace. Ainsi, une structure

TABLE 1.5 – Quelques exemples de conditions d'attaque.

Matériau	Conditions d'attaque	Réf.
Cristaux :		
quartz	(a) KOH (aq), 150°C, 3 h	[46]
	(b) 48%HF, 23°C, 24 h	[46]
mica muscovite	48%HF, 20°C, 20 min	[66]
LiF	50 vol% HF/ 50 vol% CH ₃ COOH/ FeF ₃	[67]
Verres :		
SiO ₂	HF(aq)	[68]
verre quartz	48%HF	[46]
Polymères :		
polyéthylène téréphtalate (PET)	(a) 9M NaOH , T.A.	[69]
	(b) 0.74N NaOH, 40°C	[70]
	(c) 6.25N NaOH, 70°C, 10 min	[46]
polyimide (Kapton)	(a) NaOCl, 50°C	[69]
	(b) KMnO ₄ / H ₂ O	[46]
polycarbonate	2N NaOH	[71]
	0.5N NaOH, 70°C	[72]

cylindrique est obtenue si la condition $V_t \gg V_b$ est remplie. Il est possible de considérer (1) V_t constante le long de la trace et (2) V_b constante pour des échantillons de faible épaisseur et des matériaux non cristallins. La Figure 1.20 montre que la surface du matériau est attaquée simultanément au développement de la trace. Ces phénomènes, directement observables par mesure de l'épaisseur de l'échantillon et du diamètre du pore, résultent de la compétition entre V_b et V_t . Ces paramètres sont directement liés à l'environnement d'attaque : la sensibilité du matériau (composition chimique, cristallinité...), les conditions d'irradiation, et les conditions d'attaque (température, concentration...).

Voici de façon plus détaillée, l'influence de quelques-uns d'entre eux :

- *L'Homogénéité* : L'attaque est sensible à la structure du polymère c'est-à-dire à la variation de densité ou de composition du matériau, mais aussi à l'orientation cristallographique [76] susceptible d'influer sur la vitesse d'attaque.
- *La sensibilité du matériau à l'irradiation* : L'irradiation d'un matériau génère des dommages irréversibles tels que des coupures de chaînes, des insaturations mais aussi des réticulations. L'augmentation de la dose absorbée favorise ces réticulations, et donc l'augmentation de la fraction de polymère insoluble. Lors de l'attaque, l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons doit être la plus faible possible afin de conserver une attaque préférentielle de la trace. Pour cela il est nécessaire de connaître la dose-gel du polymère, c'est-à-dire la dose à partir de laquelle le polymère réticule. Les

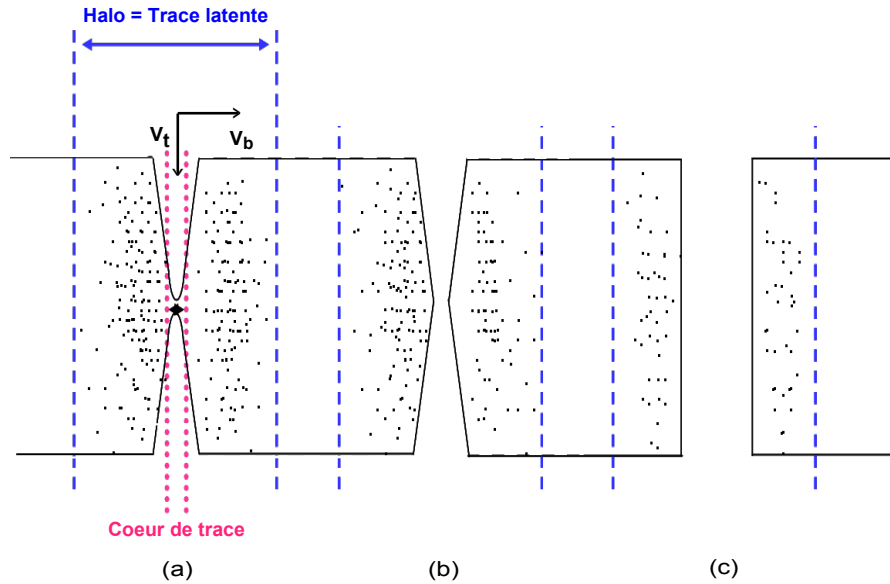


FIGURE 1.20 – Représentation schématique de la formation d'un pore. V_t : vitesse d'attaque de la trace ; V_b : vitesse d'attaque du matériau. (a) début de l'attaque, (b) ouverture du pore, (c) pore formé.

produits gazeux de radiolyse libérés autour de la trace latente et les bulles formées le long de la trace semblent influencer l'attaque [77] de telle façon que l'attaque a lieu principalement à la surface de ces "volumes libres". Ceci est attribué au fait que les ions hydratés, pour des raisons électrostatiques, préfèrent rester dans un milieu de constante diélectrique élevée, l'eau, que de migrer dans le polymère, milieu de faible constante diélectrique.

- *L'existence d'un "attaquant" approprié* : L'attaque de traces est un procédé chimique gouverné par des paramètres étroitement liés les uns aux autres comme la température, la concentration ou la réactivité chimique des divers composants. C'est la raison pour laquelle le choix d'un attaquant approprié est resté empirique. En conséquence, il est nécessaire d'optimiser chaque paramètre afin de contrôler la sélectivité ou encore la viscosité de la solution d'attaque. En effet, la dégradation par attaque chimique doit avoir lieu par rupture de liaisons dans la zone endommagée mais sans gonflement ou dissolution de la matrice. L'attaquant ne doit pas être un bon solvant pour le polymère. La solution doit toutefois être de faible viscosité pour permettre un transport efficace des molécules jusqu'au centre de la trace.

Conclusion

La fabrication de membranes fût très largement étudiée et développée notamment pour des applications dans le domaine de la filtration. Ces membranes peuvent être obtenues par divers procédés de fabrication dont le frittage, l'étirage de films polymères, l'inversion de phase, la copolymérisation à blocs et la technique des traces-attaquées. Le procédé choisi va définir les principales caractéristiques définissant la membrane. L'épaisseur, la taille et la structure du pore, la porosité en sont directement liés. Parmi les procédés de fabrication de membranes nanoporeuses, la technique de l'attaque de traces après irradiation aux ions lourds rapides est une méthode simple à mettre en oeuvre, peu coûteuse et donc extrapolable à l'échelle industrielle. De plus, elle permet d'obtenir des nanopores de densité voulue, cylindriques, parallèles les uns aux autres et monodisperses. Cette technique a donc été choisie pour la préparation des membranes de ce travail de recherche.

La nature chimique et physique du matériau sont des paramètres très importants pour les applications futures de la membrane. Un matériau intéressant pour ses propriétés d'inertie chimique, mécaniques et de biocompatibilité est le PVDF- β .

Après nanostructuration, il est possible de modifier chimiquement les membranes track-etched en greffant d'autres composés ou polymères présentant des propriétés différentes de la structure hôte en utilisant soit d'autres types de rayonnements ionisants (γ , électrons, UV...), soit par modification chimique de surface. Des polymères stimulables peuvent ainsi être greffés sur ce type de membranes. Cette modification permet d'améliorer les propriétés du matériau initial et d'obtenir des systèmes capables d'interagir avec l'environnement.

Bibliographie

- [1] R.W. Baker. *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2nd edition, 2004.
- [2] J. Gierak, A. Madouri, AL Biance, E. Bourhis, G. Patriarche, C. Ulysse, D. Lucot, X. Lafosse, L. Auvray, L. Bruchhaus, et al. Sub-5 nm FIB direct patterning of nano-devices. *Microelectronic Engineering*, 84(5-8) :779–783, 2007.
- [3] Y. Ito, M. Inaba, D.J. Chung, and Y. Imanishi. Control of water permeation by pH and ionic strength through a porous membrane having poly (carboxylic acid) surface-grafted. *Macromolecules*, 25(26) :7313–7316, 1992.
- [4] M. Kim, S. Kiyohara, S. Konishi, S. Tsuneda, K. Saito, and T. Sugo. Ring-opening reaction of poly-GMA chain grafted onto a porous membrane. *Journal of Membrane Science*, 117(1-2) :33–38, 1996.
- [5] J. Johansson and T. Masuoka. Penetration of pores in membranes by plasma polymer forming species. *Macromolecular Rapid Communications*, 20(1) :12–15, 1999.
- [6] A.M. Mika, R;F. Childs, J.M. Dickson, B.E. McCarry, and D.R. Gagnon. A new class of polyelectrolyte-filled microfiltration membranes with environmentally controlled porosity. *Journal of Membrane Science*, 108(1-2) :37–56, 1995.
- [7] E.M. Gabriel and G.E. Gillberg. In situ modification of microporous membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 48(12) :2081–2090, 1993.
- [8] Y. Wang, J.H. Kim, K.H. Choo, Y.S. Lee, and C.H. Lee. Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science*, 169(2) :269–276, 2000.
- [9] C.Y. Shih, K.R. Lee, and J.Y. Lai. ^{60}Co gamma-ray irradiation modified poly(4-methyl-pentene) membrane for oxygenator. *European Polymer Journal*, 30(5) :629–634, 1994.
- [10] R. Mazzei, E. Smolko, D. Tadey, and L. Gizzi. Radiation grafting of NIPAAm on PVDF nuclear track membranes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 170(3-4) :419–426, 2000.
- [11] L. Liang, X. Feng, L. Peurrung, and V. Viswanathan. Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of N-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes. *Journal of Membrane Science*, 162(1-2) :235–246, 1999.
- [12] L. Liang, M. Shi, V.V. Viswanathan, L.M. Peurrung, and J.S. Young. Temperature-sensitive polypropylene membranes prepared by plasma polymerization. *Journal of Membrane Science*, 177(1-2) :97–108, 2000.
- [13] Y.J. Wang, C.H. Chen, M.L. Yeh, G.H. Hsiue, and B.C. Yu. A one-side hydrophilic polypropylene membrane prepared by plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 53(3) :275–286, 1990.
- [14] A.F. Ismail, N. Zubir, M.M. Nasef, K.M. Dahlan, and A.R. Hassan. Physico-chemical study of sulfonated polystyrene pore-filled electrolyte membranes by electrons induced grafting. *Journal of Membrane Science*, 254(1) :189–196, 2005.

- [15] H. Saidi M.M. Nasef and K.Z.M. Dahlan. Preparation of composite polymer electrolytes by electron beam-induced grafting : Proton- and lithium ion-conducting membranes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265(1) :168–172, 2007.
- [16] R. Spohr and K. Bethge. *Ion tracks and microtechnology : principles and applications*. Vieweg, 1990.
- [17] T.G. Park and A.S. Hoffman. Synthesis and characterization of pH- and/or temperature-sensitive hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(4) :659–671, 1992.
- [18] E.S. Gil and S.M. Hudson. Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science*, 29(12) :1173–1222, 2004.
- [19] H.G. Schild. Poly(N-isopropylacrylamide) : experiment, theory and application. *Progress in polymer science*, 17(2) :163–249, 1992.
- [20] O.E. Philippova, D. Hourdet, R. Audebert, and A.R. Khokhlov. pH-responsive gels of hydrophobically modified poly (acrylic acid). *Macromolecules*, 30(26) :8278–8285, 1997.
- [21] S. Åkerman, P. Viinikka, B. Svarfvar, K. Järvinen, K. Kontturi, J. Näsman, A. Urtti, and P. Paronen. Transport of drugs across porous ion exchange membranes. *Journal of Controlled Release*, 50(1-3) :153–166, 1998.
- [22] I.Y. Galaev and B. Mattiasson. Smart polymers and what they could do in biotechnology and medicine. *Biotechnol. Bioeng*, 62 :269–277, 1999.
- [23] A.S. Hoffman. Hydrogels for Biomedical Applications. *Advanced Drug Delivery Review*, 43 :3–12, 2002.
- [24] NA Peppas, P. Bures, W. Leobandung, and H. Ichikawa. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1) :27–46, 2000.
- [25] Y. Qiu and K. Park. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Review*, 53(3) :321–39, 2001.
- [26] D. Schmaljohann. Thermo-and pH-responsive polymers in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Review*, 58(15) :1655–1670, 2006.
- [27] A. Kumar, A. Srivastava, I.Y. Galaev, and B. Mattiasson. Smart polymers : Physical forms and bioengineering applications. *Progress in Polymer Science*, 32(10) :1205–1237, 2007.
- [28] Y.S. Park, Y. Ito, and Y. Imanishi. Permeation control through porous membranes immobilized with thermosensitive polymer. *Langmuir*, 14(4) :910–914, 1998.
- [29] H. Alem, A.S. Duwez, P. Lussis, P. Lipnik, A.M. Jonas, and S. Demoustier-Champagne. Microstructure and thermo-responsive behavior of poly (N-isopropylacrylamide) brushes grafted in nanopores of track-etched membranes. *Journal of Membrane Science*, 2007.

-
- [30] E.S.A. Hegazy, H.A. Abd El-Rehim, N.A. Khalifa, S.M. Atwa, and H.A. Shawky. Anionic/Cationic Membranes Obtained by a Radiation Grafting Method for Use in Waste Water Treatment. *Polymer International*, 43(4) :321–332, 1997.
- [31] S. Barcio. *Thermally Responsive Surfaces for Tissue Engineering and Apparel Applications*. PhD thesis, Université de Caroline du Nord, 2006.
- [32] M. Tunc, X. Cheng, B.D. Ratner, E. Meng, and M. Humayun. Reversible Thermo-sensitive Glue for Retinal Implants. *Retina*, 27(7) :938–942, 2007.
- [33] J. Kost. *Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery*. CRC Press, 1990.
- [34] Y. Imanishi and Y. Ito. Glucose-sensitive insulin-releasing molecular systems. *Pure and Applied Chemistry*, 67(12) :2015–2021, 1995.
- [35] A.J. Lovinger. Poly (vinylidene fluoride). *Developments in Crystalline Polymers*, 1 :195–273, 1982.
- [36] R. Hasegawa, M. Kobayashi, and H. Tadokoro. Molecular Conformation and Packing of Poly (vinylidene fluoride). Stability of Three Crystalline Forms and the Effect of High Pressure. *Polymer Journal*, 3(5) :591–599, 1972.
- [37] K. Matsushige, K. Nagata, and T. Takemura. Direct Observation of Crystal Transformation Process of Poly (vinylidene fluoride) under High Pressure by PSPC X-Ray System. *Jpn. J. Appl. Phys*, 17 :467–472, 1978.
- [38] W.W. Doll and J.B. Lando. Polymorphism of poly-(vinylidene fluoride), 111. The crystal structure of phase 11. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B, 4 :309, 1970.
- [39] J.B. Lando, H.G. Olf, and A. Peterlin. Nuclear magnetic resonance and x-ray determination of the structure of poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part A-1 Polymer Chemistry*, 4(4) :941–951, 1966.
- [40] H. Kawai. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7) :975–976, 1969.
- [41] J. G. Bergman Jr., J. H. McFee, and G. R. Crane. Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films. *Applied Physics Letters*, 18(5) :203–205, 1971.
- [42] K. Nakamura and Y. Wada. Piezoelectricity, pyroelectricity and electrostriction constant in PVF. *Journal of Polymer Science*, 9 :161–73, 1971.
- [43] M.G. Broadhurst and G.T. Davis. Physical basis for piezoelectricity in PVDF. *Ferroelectrics*, 60(1) :3–13, 1984.
- [44] K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro. Elastic Moduli and Molecular Structures of Several Crystalline Polymers, Including Aromatic Polyamides. *Macromolecules*, 10(2) :413–420, 1977.
- [45] P.B. Price and R.M. Walker. Electron Microscope Observation of Etched Tracks from Spallation Recoils in Mica. *Physical Review Letters*, 8(5) :217–219, 1962.
- [46] R.L. Fleischer, P.B. Price, and R.M. Walker. Nuclear Tracks in Solids : Principles and Applications. *University of California press, Berkeley*, 1975.

- [47] R. Spohr. Status of ion track technology : prospects of single tracks. *Radiation Measurements*, 40(2-6) :191–202, 2005.
- [48] V.N. Popov. Carbon nanotubes : properties and application. *Materials Science and Engineering*, 43(R3) :61–102, 2004.
- [49] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, RO Jones, and Y. Ando. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. *Physical Review Letters*, 92(12) :125502, 2004.
- [50] J.J. Nakane, M. Akeson, and A. Marziali. Nanopore sensors for nucleic acid analysis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :R1365–R1393, 2003.
- [51] F. Vial, A.G. Oukhaled, L. Auvray, and C. Tribet. Long-living channels of well defined radius opened in lipid bilayers by polydisperse, hydrophobically-modified polyacrylic acids. *Soft Matter*, 3 :75–78, 2007.
- [52] M. Pastoriza-Gallego, G. Oukhaled, J. Mathé, B. Thiebot, J.M. Betton, L. Auvray, and J. Pelta. Urea denaturation of α -hemolysin pore inserted in planar lipid bilayer detected by single nanopore recording : Loss of structural asymmetry. *FEBS Letters*, 581(18) :3371–3376, 2007.
- [53] A.N. Broers. Fabrication Limits of Electron Beam Lithography and of UV, X-Ray and Ion-Beam Lithographies. *Philosophical Transactions : Physical Sciences and Engineering*, 353(1703) :291–311, 1995.
- [54] AJ Storm, JH Chen, XS Ling, HW Zandbergen, and C. Dekker. Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision. *Nature Materials*, 2(8) :537–540, 2003.
- [55] T. Schenkel, V. Radmilovic, EA Stach, S.J. Park, and A. Persaud. Formation of a few nanometer wide holes in membranes with a dual beam focused ion beam system. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 21 :2720, 2003.
- [56] D.F. Moore, J.H. Daniel, and J.F. Walker. Nano- and microtechnology applications of focused ion beam processing. *Microelectronics Journal*, 28(4) :465–473, 1997.
- [57] K. Arshak, M. Mihov, A. Arshak, D. McDonagh, and D. Sutton. Novel dry-developed focused ion beam lithography scheme for nanostructure applications. *Microelectronic Engineering*, 73 :144–151, 2004.
- [58] S. Shingubara. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(1) :17–30, 2003.
- [59] C.R. Martin. Nanomaterials : A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science*, 266(5193) :1961, 1994.
- [60] W. Ensinger. Formation of nanopore membranes and nanowires by high energy ion irradiation of polymer foils. *Surface & Coatings Technology*, 201(19-20) :8442–8447, 2007.
- [61] D. Fink. Nanoclusters and nanotubes for swift ion track technology. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 162(3) :151–156, 2007.
- [62] A.F. Morpurgo, C.M. Marcus, and D.B. Robinson. Controlled Fabrication of Metallic Electrodes with Atomic Separation. *Applied Physics Letters*, 74(14) :2084–2086, 1999.

-
- [63] F. Hartley and C. Malek. Nanometer X-ray Lithography. *Proceedings of SPIE-The International Society For Optical Engineering*, 3894 :44–54, 1999.
- [64] E. Ferain and R. Legras. Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 208 :115–122, 2003.
- [65] C. Trautmann, R. Spohr, and S. Bouffard. Etching threshold for ion tracks in polyimide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116(1) :429–433, 1996.
- [66] H. Blok, F. Hanappe, F.M. Kiely, B.D. Pate, and Peter J. Further measurement of the track lengths of heavy ions in mica. *Nuclear Instruments and Methods*, 119 :307–312, 1974.
- [67] C. Trautmann, K. Schwartz, and O. Geiss. Chemical etching of ion tracks in LiF crystals. *Journal of Applied Physics*, 83 :3560, 1998.
- [68] G. Spierings. Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions. *Journal of Materials Science*, 28(23) :6261–6273, 1993.
- [69] Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K. Voss. Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, B*, 208 :143–148, 2003.
- [70] Z.Y. Zhu, J. L. Duan, Y. Maekawa, H. Koshikawa, and M. Yoshida. Bulk and track etching of PET studied by spectrophotometer. *Radiation measurements*, 38(3) :255–261, 2004.
- [71] G. Guillot and F. Rondelez. Characteristics of submicron pores obtained by chemical etching of nuclear tracks in polycarbonate films. *Journal of Applied Physics*, 52 :7155, 1981.
- [72] E. Ferain and R. Legras. Pore shape control in nanoporous particle track etched membrane. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 174(1-2) :116–122, 2001.
- [73] R.L. Fleischer, P.B. Price, and E.M. Symes. Novel Filter for Biological Materials. *Science*, 143(3603) :249, 1964.
- [74] R.L. Fleischer and P.B. Price. Tracks of Charged Particles in High Polymers. *Science*, 140(3572) :1221, 1963.
- [75] R.L. Fleischer and P.B. Price. Charged Particle Tracks in Glass. *Journal of Applied Physics*, 34 :2903, 1963.
- [76] B.E. Fischer and R. Spohr. Production and use of nuclear tracks : imprinting structure on solids. *Reviews of Modern Physics*, 55(4) :907–948, 1983.
- [77] H.B. Luck. Mechanism of Particle Track Etching in Polymeric Nuclear Track Detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 202 :497, 1982.

Chapitre 2

Caractéristiques des membranes à traces.

Sommaire

2.1	Vitesse d'attaque et forme des pores	40
2.2	Propriétés structurales	42
2.2.1	Microscopie Electronique à Balayage	42
2.2.1.1	Surface des membranes	42
2.2.1.2	Rayon des pores	42
2.2.1.3	Coupe des membranes	43
2.2.1.4	Rugosité de la paroi	46
2.2.2	Divergence de l'orientation des pores	46
2.2.3	Etude par diffusion de neutrons aux petits angles	47
2.2.3.1	Préparation des échantillons	47
2.2.3.2	Isotropie des spectres	48
2.2.3.3	Résultats bruts et traitements des données	48
2.2.3.4	Forme des spectres	51
2.2.3.5	Prise en compte de la rugosité des pores	54
2.3	Propriétés de transport	55
2.3.1	Perméation gazeuse	55
2.3.2	Diffusion d'un soluté	58
	Conclusion	62
	Bibliographie	63

Ce chapitre est dédié à la caractérisation des membranes obtenues après attaque chimique des traces latentes. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour mesurer par exemple le rayon des pores : microscopie électronique à balayage, diffusion de neutrons aux petits angles, perméation gazeuse. Au-delà des résultats présentés, sont exposées les possibilités et les limites de chacune de ces techniques pour l'étude des membranes nanoporeuses.

Les films de PVDF dont il est question dans ce chapitre ont été irradiés au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL, CIMAP) sur la ligne SME (Sortie Moyenne Energie). Pour cette étude des ions d'énergie suffisante, 78_Kr^{31+} (9.19 MeV/uma) et 208_Pb^{58+} (4.47 MeV/uma), sont utilisés pour obtenir ces structures nanoporeuses.

2.1 Vitesse d'attaque et forme des pores

La structure des pores est directement liée au procédé de fabrication et à la nature du matériau. Pour des membranes obtenues par méthode "track-etched", la forme du pore dépend du rapport des vitesses d'attaque de la trace, V_t , et du film, V_b . De façon générale, la vitesse d'attaque du polymère (V_b) est évaluée en mesurant l'épaisseur du film non endommagé par l'irradiation au cours de l'attaque. Si V_t n'est pas suffisamment grand par rapport à V_b , les pores ne sont pas cylindriques (cf. Tableau 2.1 et figure 2.1).

TABLE 2.1 – *Forme du pore d'un poly(p-phenylene terephthalamide) irradié et attaqué : détermination de rapport V_t/V_b [1].*

Ion	^{238}U	^{129}Xe
Energie (MeV/uma)	11.1	3.5
V_t/V_b	64	15
Structure du pore	cylindrique	entonnoir

Il est par conséquent important de déterminer la vitesse d'attaque du PVDF- β et celle de la trace des ions lourds dans une solution d'attaque donnée, afin d'optimiser les paramètres pour obtenir des pores cylindriques.

La détermination de V_b consiste à mesurer la diminution de l'épaisseur d'un film irradié après différentes durées d'attaque à 65°C. Pour cela, les films sont analysés par infrarouge à un angle de Brewster nul : les franges d'interférences entre les ondes transmises et réfléchies à la surface de l'échantillon permettent d'accéder à l'épaisseur, h , du film selon l'équation :

$$h = \frac{n}{2} \times \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} \times \frac{1}{n_{\text{PVDF}}} \quad (2.1)$$

avec n le nombre d'interférences, σ_1 et σ_2 les nombres d'onde et n_{PVDF} l'indice de réfraction du PVDF ($n_{\text{PVDF}} = 1.42$). Ainsi, pour le PVDF, nous avons mesuré une vitesse V_b de l'ordre de 0.22 $\mu\text{m/h}$, pour une attaque réalisée à 65°C.

La valeur de V_t est déterminée par un suivi du percement par pH-métrie. Pour cela, nous procédons à une attaque asymétrique pour laquelle le film sépare la solution d'attaque

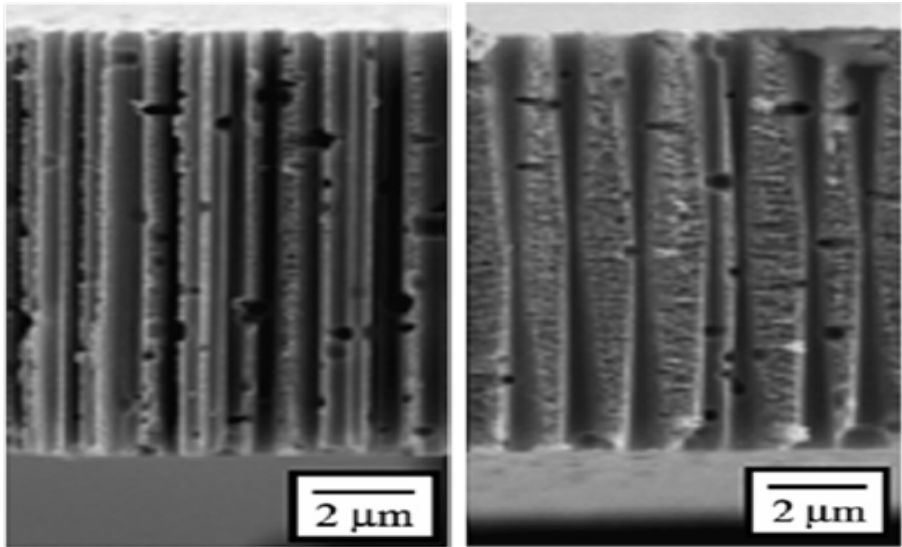


FIGURE 2.1 – Images MEB de membranes de PPTA irradiées par des ions lourds (gauche : ^{238}U et droite : ^{129}Xe) puis attaquées avec une solution de NaClO (d'après [1]).

(solution basique) d'une solution neutre contenant une sonde pH-métrique. Le percement de la membrane correspond au saut de pH enregistré par la sonde. La figure 2.2 donne un exemple de ce suivi du percement par pH-métrie. A 65°C le percement de la membrane est observé au bout de 30 min. C'est le temps nécessaire à la solution d'attaque pour parcourir les $9\ \mu\text{m}$ d'épaisseur de la membrane. Ceci permet d'estimer V_t , qui est donc égale à $18\ \mu\text{m}/\text{h}$ soit un rapport $V_t/V_b > 82$, pour une température de 65°C . Ce rapport élevé des vitesses d'attaque doit conduire à une structure cylindrique des pores.

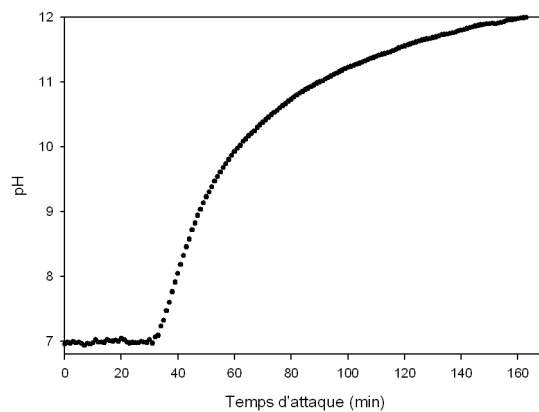


FIGURE 2.2 – Variation du pH lors d'une attaque asymétrique : le film sépare la solution basique d'attaque d'une solution neutre contenant une sonde pH-métrique. Film de PVDF- β d'épaisseur $9\ \mu\text{m}$, irradié aux ions Kr, attaqué à 65°C .

2.2 Propriétés structurales

2.2.1 Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie de surface. Nos images ont été obtenues au Laboratoire de Mécanique des Solides de l'Ecole Polytechnique sur un microscope Philips dont le canon à électrons est constitué par un filament de tungstène.

L'interaction des électrons avec le matériau observé crée des charges à sa surface. Pour un échantillon conducteur, ces charges sont évacuées. Par contre, dans le cas d'un isolant tel que le PVDF, leur accumulation perturbe la réflexion des électrons incidents sur la surface et détériore l'image. Ceci peut être évité en déposant une couche mince conductrice (or, or-palladium, carbone) à la surface de l'échantillon. Nos échantillons ont ainsi été métallisés avec une couche d'atomes d'or de quelques angströms d'épaisseur.

2.2.1.1 Surface des membranes

La figure 2.3 représente des images de la surface de membranes de PVDF- β irradiées aux ions Kr puis attaquées. On observe à la surface des membranes des pores, dont le nombre augmente avec la fluence utilisée lors de l'irradiation et dont le rayon augmente avec la durée de l'attaque chimique.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est très performante pour observer des pores de rayon supérieur à 20 nm. En deçà, le film étant isolant les effets de charges de la surface deviennent importants et les images difficiles à obtenir avec un MEB classique. Un microscope conventionnel utilise un canon à électrons formé d'un filament chauffé par effet Joule. Une amélioration importante consiste à utiliser un canon à effet de champ : les électrons sont extraits d'une pointe très fine en lui appliquant un champ électrique très élevé ($> 10^9$ V/m). Le faisceau est plus fin et gagne en brillance, les images gagnent en résolution. Ce type de microscope appelé FESEM (pour "Field Emission Scanning Electron Microscopy") permet ainsi de forts grossissements (supérieurs à 500 000) tout en limitant les tensions d'accélération (qui varient typiquement de 0.1 à 30 kV). Cette technique est alors bien adaptée à l'observation d'échantillons isolants comme les polymères. La figure 2.4 met en évidence le gain apporté par la microscopie à effet de champ. Pour un échantillon dont le rayon des pores est de 10 nm, on constate avec un MEB classique que le grossissement maximum permettant une image nette est de 60 000. Pour les images obtenues par FESEM les grossissements sont respectivement de 250 000 et 330 000.

2.2.1.2 Rayon des pores

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour mesurer le rayon moyen des pores. Le traitement des images numériques et la détermination automatisée du rayon de toutes les ouvertures des pores contenues dans chaque image ont été réalisés en utilisant le logiciel Visilog de NOESIS¹. Afin d'augmenter l'échantillonnage,

1. <http://www.noesisvision.com/>

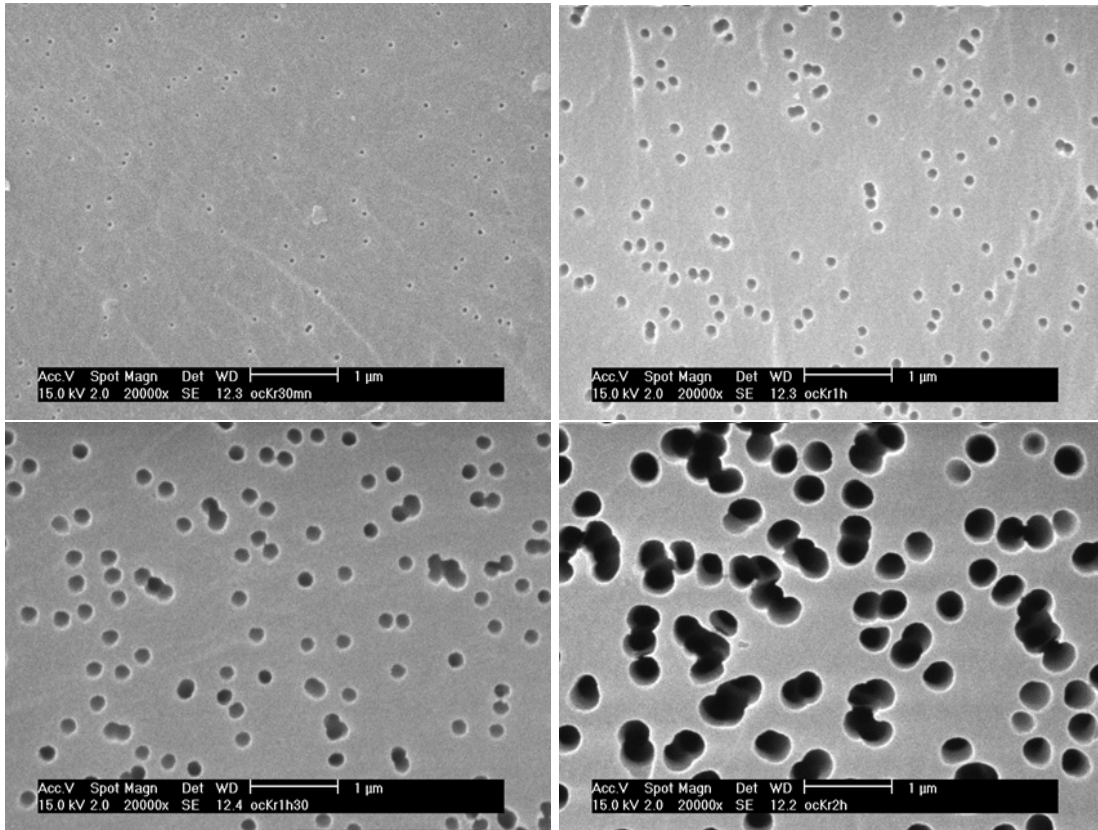


FIGURE 2.3 – Images MEB de la surface de films de PVDF- β irradiés par des ions Kr (10 MeV/uma) après différentes durées d'attaque chimique : 30 min, 1 h, 1 h 30 et 2 h de haut en bas et de la gauche vers la droite.

nous avons travaillé sur des images de membranes irradiées sous fortes fluences (typiquement $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ pour une membrane attaquée durant 30 min) en évitant toutefois les images présentant des recouvrements de traces. Les résultats obtenus sont présentés figure 2.5. Chaque point correspond à la moyenne déterminée sur un échantillonnage d'une centaine de pores. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type.

2.2.1.3 Coupe des membranes

Dans un premier temps, nous avons réalisé des coupes de films de PVDF par cryo-fracture : les échantillons de PVDF sont plongés dans l'azote liquide à une température inférieure à celle de la transition vitreuse du polymère puis cassés rapidement pour obtenir des coupes nettes. La figure 2.6 présente quelques exemples d'images obtenues par MEB. Les pores paraissent de forme cylindrique, perpendiculaires à la surface du matériau et parallèles entre eux.

La cryo-fracture des films de PVDF est possible grâce à leur endommagement, c'est-à-dire grâce à l'attaque du matériau. Aussi, pour des faibles diamètres de pores ($< 30 \text{ nm}$)

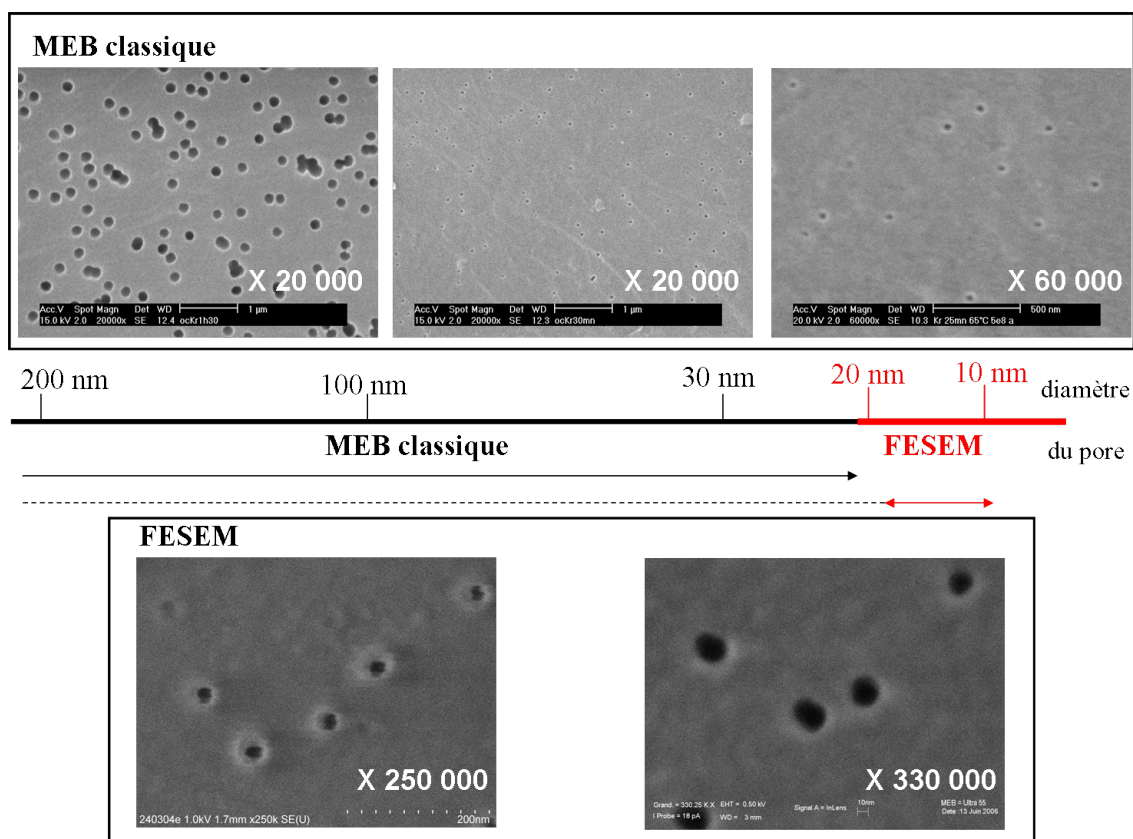


FIGURE 2.4 – Limitation de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour l'analyse de membranes polymère en PVDF : intérêt du MEB à effet de champ.

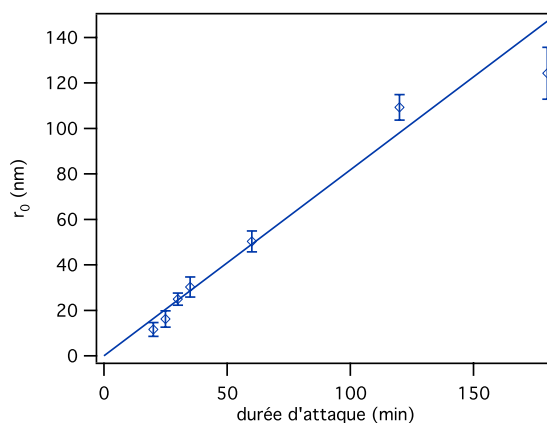


FIGURE 2.5 – Rayon moyen r_0 des pores déterminé par microscopie électronique (MEB et FESEM) en fonction de la durée d'attaque t . La droite a pour équation : $r_0 = (0.82 \pm 0.05)t$. Membranes irradiées aux ions Kr.

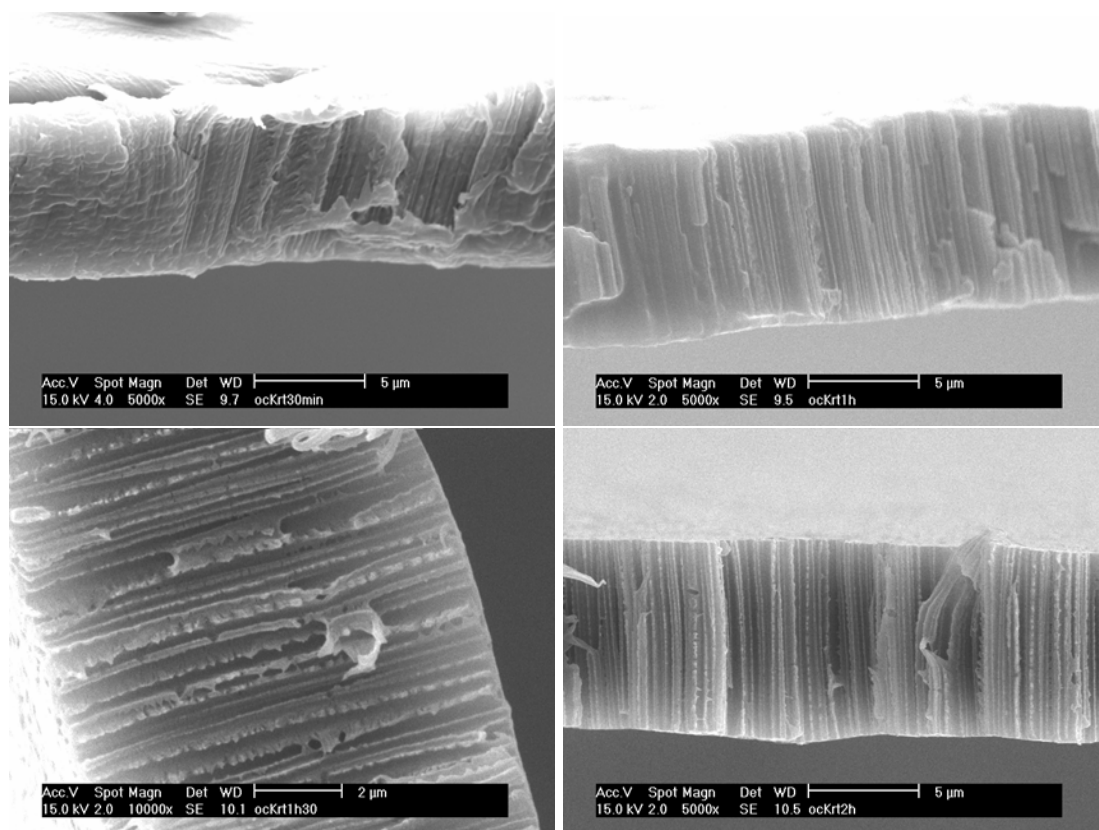


FIGURE 2.6 – Images MEB de coupes de membranes de PVDF- β irradiées aux ions Kr et attaquées durant (du haut vers le bas et de la gauche vers la droite) : 30 min, 1 h, 1 h 30 et 2 h.

elle devient très difficile et cette méthode n'est plus adaptée. Comme alternative, nous avons préparé des échantillons en piégeant les membranes dans une résine rigide puis en les coupant par microtomie. Toutefois, le couteau conduit à un frottement de la lame sur la surface découpée et on obtient alors des coupes sur lesquelles il est impossible de distinguer les pores. Face à ces problèmes, nous avons utilisé un ultra-cryomicrotome réalisant de fines coupes (d'épaisseur inférieure au micromètre) à basse température (-60°C). Les échantillons obtenus ont l'aspect d'un ruban (figure 2.7). Ces coupes sont bien planes et adaptées à la réalisation de profils d'analyse de la composition chimique (sonde EDS). Cependant, les résultats présentés figure 2.7 ne sont pas satisfaisants pour l'étude de pores de faible rayon. Les surfaces observées sont lisses, les pores deviennent très difficiles à visualiser par manque de contraste et probablement divergence du faisceau.

La microscopie électronique à balayage par effet de champ (FESEM) est effectivement plus adaptée aux échantillons polymères et fournit des images de qualité supérieure. Elle repousse les limites de visualisation de pores de taille nanométrique. Mais pour l'étude de la structure des pores, ces limites proviennent des techniques permettant de réaliser les coupes. Enfin, les problèmes d'échantillonnage et de statistique inhérents à toutes les

techniques de microscopie subsistent.

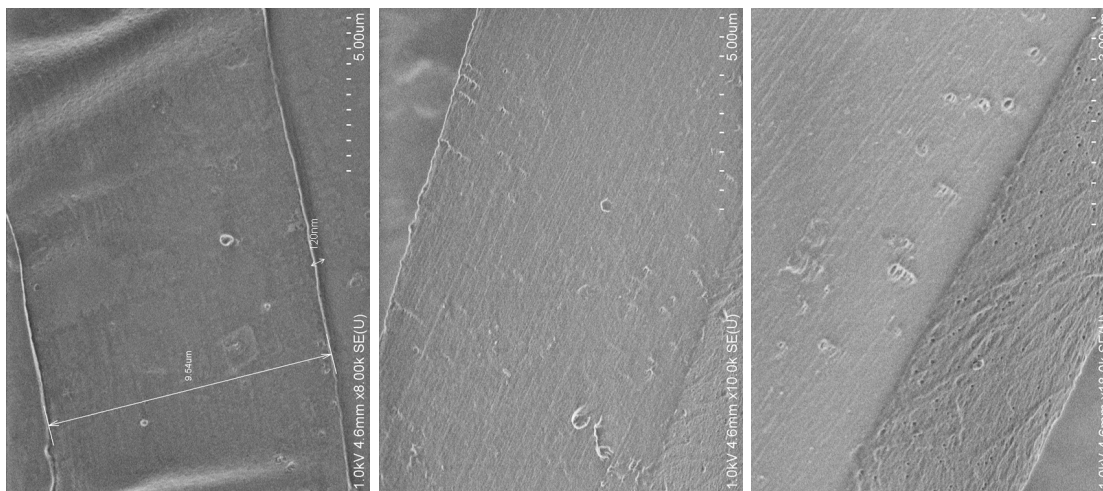


FIGURE 2.7 – Coupe d'un film de PVDF- β irradié et attaqué (rayon des pores d'environ 10 nm), obtenue par ultra-cryomicrotomie. Les découpes de la membrane se présentent sous la forme de rubans d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. Les images correspondent à des grossissements différents du même échantillon. La microtomie ne permet pas d'observer les pores.

2.2.1.4 Rugosité de la paroi

La rugosité de la paroi a pu être mise en évidence pour des pores de grand rayon (supérieur à 200 nm) par microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM). La figure 2.8 donne un aperçu de la paroi d'un pore. La paroi ne se présente pas comme une surface lisse mais est très rugueuse. Cette rugosité est un point important qu'il sera nécessaire de prendre en compte pour l'interprétation des données obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles (partie 2.2.3). Certains auteurs [2] ont été capable d'éliminer cette rugosité de la paroi de pores de membranes polycarbonate.

2.2.2 Divergence de l'orientation des pores

Le faisceau du Ganil est très peu divergent. La divergence dépend des fentes utilisées pour limiter l'intensité, mais elle est typiquement de quelques milliradians. Toutefois, pour l'irradiation des membranes, une fenêtre en inox (12 μm environ) sous atmosphère contrôlée est utilisée. Les collisions élastiques des ions avec les atomes de cette fenêtre induisent une dispersion angulaire. Pour des projectiles lourds (Kr, Xe, Pb) cette dispersion peut être importante et atteindre facilement le degré. Cette divergence des traces des ions induit tout naturellement une divergence des pores qu'il s'agit d'évaluer.

Après imprégnation dans une solution de molécules fluorescentes, les membranes peuvent être examinées par microscopie confocale. Les détails concernant le principe de cette mi-

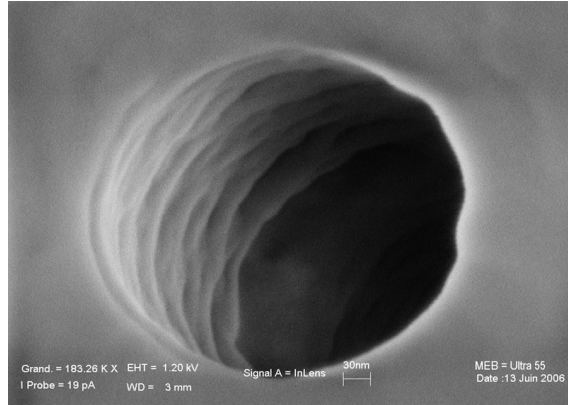


FIGURE 2.8 – Image de microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM) d’un pore d’une membrane de PVDF- β , de rayon d’environ 200 nm. L’image montre la rugosité de la paroi.

croscopie sont donnés en Annexe E. La figure 2.9 est un exemple d’image correspondant à un plan (xy) dans l’épaisseur d’une membrane. Les pores sont trop petits pour être résolus par cette technique, mais l’émission de fluorescence des molécules qu’ils contiennent peut être localisée. Chaque spot de la figure 2.9 correspond ainsi à un pore. La position dans le plan (xy) de chacun d’eux peut être obtenue en fonction de la position z du plan. L’angle que forme chaque pore par rapport au plan (xy) peut ainsi être calculé. Ce plan n’est pas nécessairement parallèle à la surface de la membrane du fait des difficultés de son positionnement. Pour cette raison, cette mesure angulaire ainsi faite est relative. Néanmoins, il est possible d’évaluer l’écart φ de cet angle par rapport à la valeur moyenne (figure 2.10). L’écart type σ_φ de la fonction de distribution de φ est la divergence moyenne des pores. Nous trouvons ainsi :

$$\sigma_\varphi = 0.023 \text{ rd} \quad (2.2)$$

soit une divergence de l’ordre de 1.3° . Ce résultat sera utilisé pour l’interprétation des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (partie 2.2.3).

2.2.3 Etude par diffusion de neutrons aux petits angles

Tandis que la microscopie électronique à balayage ne permet de visualiser que la surface des échantillons, la diffusion de neutrons aux petits angles est sensible au volume de l’échantillon. Cette technique permet donc d’accéder à la structure interne des pores. Les détails de cette technique ainsi que tous les éléments permettant l’interprétation des données sont fournis en Annexe F. Cette partie ne concerne que les détails expérimentaux concernant nos mesures et la présentation des résultats obtenus sur nos membranes.

2.2.3.1 Préparation des échantillons

Les membranes sont placées entre deux fenêtres en quartz dans un dispositif de serrage muni de deux joints étanches (voir les photographies de la Fig.2.11). Cette étanchéité

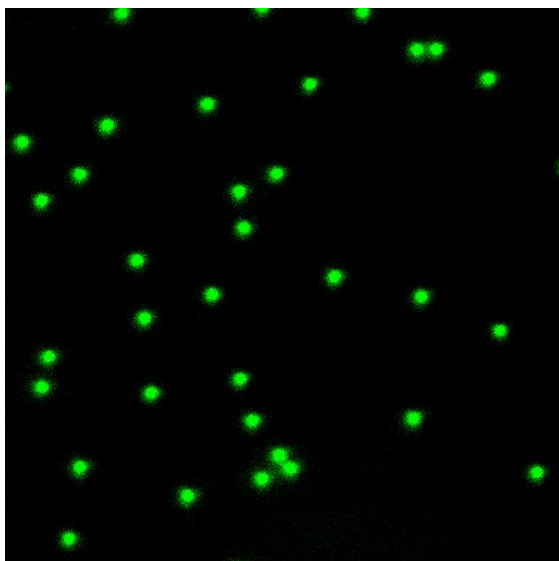


FIGURE 2.9 – Image obtenue par microscopie confocale d'un plan situé dans l'épaisseur d'une membrane imprégnée d'une solution de molécules fluorescentes (Alexa-488). Echelle $24 \times 24 \mu\text{m}$. Membrane : fluence $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, attaque des traces : 3h.

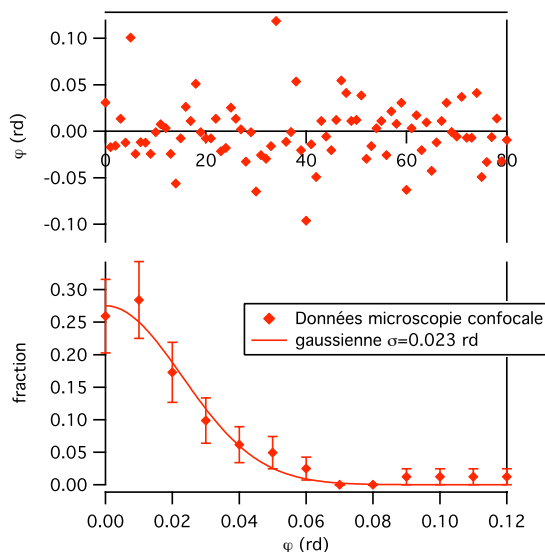


FIGURE 2.10 – *Haut* : φ est l'angle des pores par rapport au plan (xy) . *Bas* : fonction de distribution de φ dont l'écart type σ_φ est la divergence moyenne des pores.

permet les mesures qui seront décrites dans le chapitre 5. En diffusion de neutrons aux petits angles, l'intensité mesurée est proportionnelle au volume de l'échantillon. L'épaisseur des membranes étant de l'ordre de la dizaine de μm , celles-ci sont pliées en 16 épaisseurs pour augmenter le volume diffusant.

2.2.3.2 Isotropie des spectres

Les membranes sont placées perpendiculairement au faisceau de neutrons. Dans cette position, l'image de l'intensité diffusée enregistrée par un détecteur lui même perpendiculaire au faisceau est isotrope. La Figure 2.12 donne un exemple de spectre obtenu sur le spectromètre PAXY au LLB. Cette isotropie s'explique par la divergence des directions des pores discutée dans la partie 2.2.2. Elle autorise en particulier à ne s'intéresser qu'à la norme du vecteur de diffusion et non à son orientation. Pour cette raison, les résultats présentés ici ont été obtenus sur le spectromètre PACE au LLB dont le détecteur est constitué d'anneaux concentriques perpendiculaires et centrés par rapport au faisceau.

2.2.3.3 Résultats bruts et traitements des données

La figure 2.13 donne un exemple des spectres obtenus pour des membranes irradiées aux ions Krypton (10.37 MeV/uma , fluence $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) après différentes durées d'attaque chimique des traces. La courbe " $t = 0$ " correspond à une membrane irradiée mais non attaquée. Ces résultats appellent deux remarques :



FIGURE 2.11 – Cellule de mesure pour la diffusion de neutrons aux petits angles. La membrane étudiée est pliée en 16 épaisseurs placées entre deux disques de quartz. La surface éclairée est de l'ordre du cm^2 et l'épaisseur totale $16 \times 9 \mu\text{m} = 144 \mu\text{m}$.

1. Aux petites valeurs du vecteur de diffusion q ($q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$), l'intensité diffusée augmente avec la durée de l'attaque chimique. Dans ce domaine de vecteur de diffusion, dès 15 minutes d'attaque l'intensité diffusée est beaucoup plus importante que dans le cas de la membrane non-attaquée. Ce comportement est donc directement imputable à la présence des pores.
2. Aux grandes valeurs de q ($q > 0.4 \text{ nm}^{-1}$), les spectres tendent à se superposer à celui obtenu dans le cas de la membrane non-attaquée. Par ailleurs ce dernier n'est pas plat mais présente vers $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ une bosse caractéristique des hétérogénéités du film de PVDF.

Les spectres de la figure 2.13 ont été obtenus en deux fois : pour un faisceau de neutrons de longueur d'onde égale à 1.2 nm mais en utilisant deux distances différentes entre l'échantillon et le détecteur (2.5 et 4.5 m, cf. annexe F Fig.F.4). Etant donné que la partie des spectres intéressante du point de vue de la caractérisation des pores se trouve à

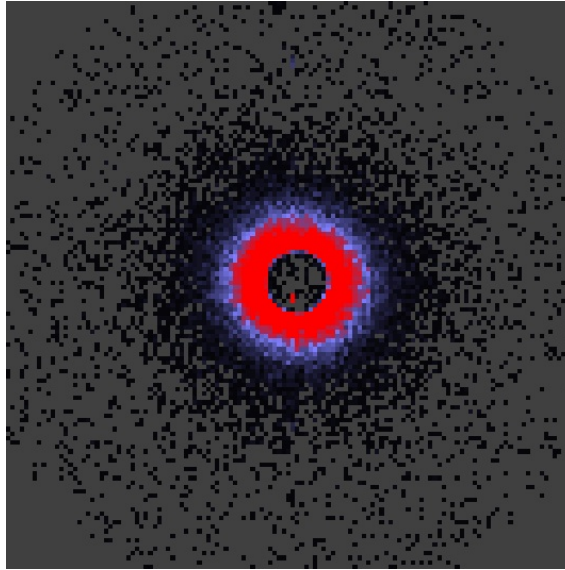


FIGURE 2.12 – *Intensité diffusée par une membrane (irradiée par des ions Kr, fluence : $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, temps d'attaque des traces : 30 min.) recueillie sur un détecteur perpendiculaire au faisceau (spectromètre PAXY au LLB).*

petit vecteur de diffusion, seules les données obtenues avec la plus grande distance seront discutées par la suite.

Du fait de la très forte variation de l'intensité diffusée en fonction de q , les données sont plus facilement représentées en traçant Iq^4 en fonction de q (voir Fig.2.14). Ainsi représentés, les spectres présentent des oscillations (absentes dans le cas de la membrane non-attaquée) caractéristiques du rayon des pores (voir Annexe F). Ainsi le premier maximum de ces oscillations se déplace vers les petites valeurs de q pour des durées d'attaque croissantes, ce qui indique clairement un rayon de pore croissant.

Un matériau homogène ne diffusant pas (voir l'annexe F.1.4), l'intensité diffusée par un film de PVDF non-attaqué se résume à trois contributions :

1. Les hétérogénéités du film de PVDF (bosse à 0.5 nm^{-1} évoquée plus haut).
2. Les fluctuations de la longueur de diffusion de l'hydrogène ^1H liées à son spin nucléaire. Ces fluctuations sont responsables d'une diffusion dite "incohérente", indépendante de q et qui peut être vue comme un bruit de fond inhérent à l'échantillon. Dans une représentation Iq^4 en fonction de q (voir Fig.2.14), cette contribution se manifeste dans notre cas par une remontée des spectres au delà de $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$.
3. La surface de la membrane dont la contribution n'est pas négligeable pour des échantillons d'aussi faible épaisseur.

Ces trois contributions sont également attendues dans le cas des membranes attaquées. En supposant qu'il n'existe aucune corrélation entre l'importance de ces contributions et la croissance des pores, le spectre de la membrane non-attaquée peut être soustrait

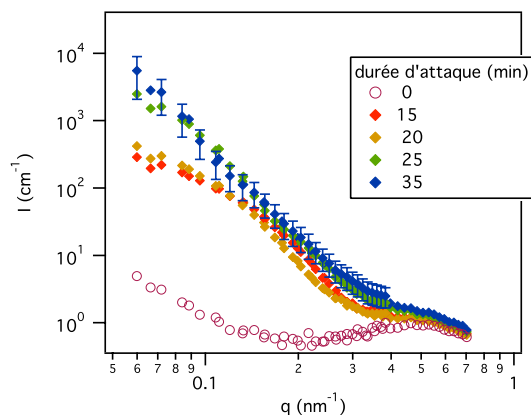


FIGURE 2.13 – Section efficace de diffusion par unité de volume, I , en fonction de la norme du vecteur de diffusion q pour différents temps d'attaque. Sur cette échelle logarithmique, les barres d'erreur statistiques sont de la taille des points. Membranes irradiées aux ions Kr , fluence $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$.

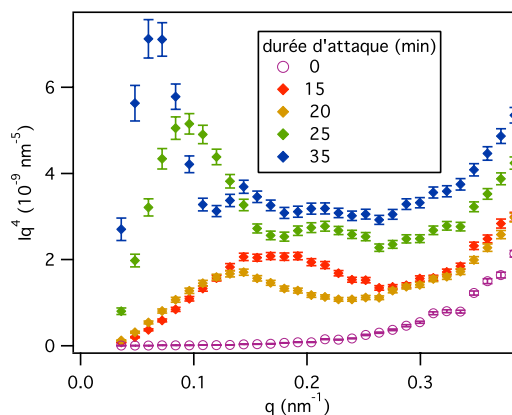


FIGURE 2.14 – Partie à petit vecteur de diffusion q des données de la Fig. 2.13 dans une représentation Iq^4 en fonction de q .

de ceux obtenus pour les membranes attaquées. Cette soustraction est réalisée en utilisant le programme de traitement des données "petits angles" du LLB ([http://www-llb.cea.fr/pace/pasidur.html](http://www-llb cea.fr/pace/pasidur.html)) selon la procédure décrite réf.[3]. Pour les données de la Figure 2.13, les spectres ainsi obtenus sont représentés dans la Figure 2.15.

2.2.3.4 Forme des spectres

L'allure attendue des spectres correspond à celle de cylindres globalement parallèles au faisceau mais présentant une petite divergence. A cela plusieurs raisons :

- La divergence du faisceau d'ions n'est pas négligeable (cf. partie 2.2.2).
- Etant donnée leur faible épaisseur, un empilement des membranes est réalisé pour augmenter l'intensité diffusée (cf. Fig. 2.11). Cet empilement ne peut pas garantir que l'orientation des pores soit conservée.
- Les membranes après leur préparation sont froissées.

Le facteur de forme d'une population de cylindres présentant une distribution des orientations étroite et centrée autour de $\pi/2$ s'écrit (voir Eq. F.23 en Annexe F) :

$$P(qh\sigma_\varphi \gg 1) \propto \frac{1}{q} \times \left(\frac{2J_1(qr_1)}{qr_1} \right)^2 \quad (2.3)$$

où h est l'épaisseur de la membrane et σ_φ l'écart type de la distribution des orientations. Pour $h = 10 \mu\text{m}$ et $q = 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, la condition $qh\sigma_\varphi \gg 1$ correspond à $\sigma_\varphi > 0.01 \text{ rd}$, soit $\sigma_\varphi > 0.6^\circ$ ce qui est compatible avec les résultats exposés dans la partie 2.2.2.

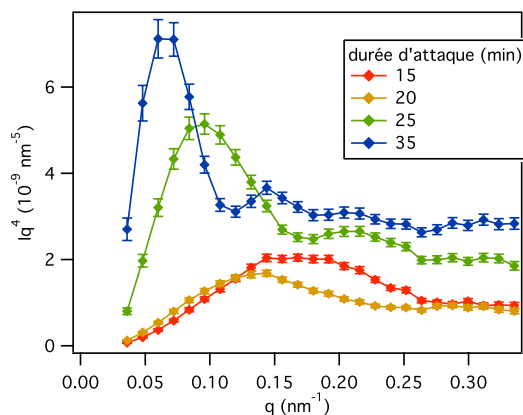


FIGURE 2.15 – Données de la Fig. 2.13 après soustraction du spectre de la membrane non-attaquée, dans une représentation Iq^4 en fonction de q .

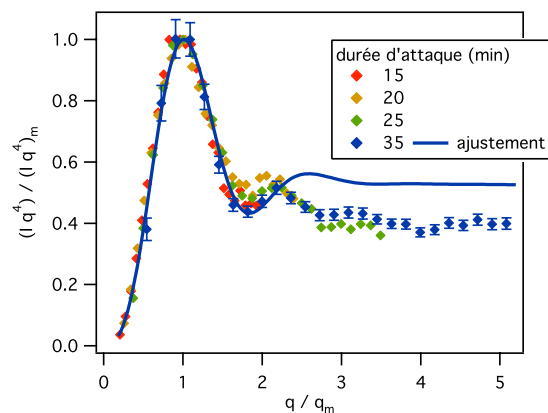


FIGURE 2.16 – Données de la Fig. 2.13 normalisées par rapport à la position q_m du maximum de la première oscillation. La courbe continue est le meilleur ajustement au sens des moindres carrés, de la première oscillation du spectre en bleu ($q/q_m < 2.25$) utilisant l'Eq. 2.4.

On peut montrer que $P(q) \times q^4$, ainsi calculé, tracé en fonction de q passe par un maximum à q_m tel que $q_m R \simeq 2.17$, où R est le rayon des cylindres. Ceci peut fournir une première estimation du rayon des pores. Toutefois, l'amortissement des oscillations des spectres ne peut pas être expliqué par la résolution instrumentale dont les effets restent faibles (voir Annexe F.2.10). Il est nécessaire d'introduire une fonction de distribution $p(r)$ du rayon des pores (voir F.2.8). L'intensité diffusée, $I(q)$, s'écrit alors :

$$I(q) \propto \int p(r)r^4 P(q,r) dr \quad (2.4)$$

où $P(q,r)$ est le facteur de forme d'un cylindre donné par l'Eq. 2.3. Les données obtenues pour les durées d'attaque les plus petites ne montrent qu'une seule oscillation (Fig. 2.15). Toutefois la largeur de cette première oscillation est déjà sensible à la largeur de la distribution des rayons (cf. partie F.2.8). Aussi, pour ajuster les courbes sur des domaines de vecteur de diffusion q équivalents, les spectres ont été ajustés dans un premier temps sur cette première oscillation. Un exemple est montré sur la Figure 2.16. Seulement trois paramètres ajustables sont utilisés : le facteur de proportionnalité I_0 de l'équation 2.4 ; le rayon moyen r_0 et l'écart type σ_r de la distribution considérée comme normale. Les valeurs des paramètres minimisant l'écart des données à la courbe théorique sont présentées tableau 2.2 et Figure 2.17. Les ajustements ont été réalisés en tenant compte de la résolution instrumentale. Nous observons une croissance linéaire du rayon avec la durée t de l'attaque chimique, tandis que la largeur relative de la fonction de distribution reste constante :

$$\begin{aligned} r_0 \text{ (/nm)} &= (0.80 \pm 0.05) \times t \text{ (/min)} \\ \sigma_r/r_0 &= 0.27 \pm 0.02 \end{aligned} \quad (2.5)$$

TABLE 2.2 – Résultat du meilleur ajustement de la première oscillation des spectres introduisant une fonction de distribution du rayon des pores (Eq.2.4).

durée d'attaque (min)	I_0 (10^2 cm^{-1})	r_0 (nm)	σ_r (nm)	σ_r/r
15	19 ± 0.5	11.5 ± 0.07	3.0 ± 0.1	0.25 ± 0.01
20	31 ± 1	13.7 ± 0.15	4.3 ± 0.12	0.31 ± 0.01
25	240 ± 7	19.7 ± 0.2	5.4 ± 0.2	0.27 ± 0.01
35	1100 ± 50	30.2 ± 0.6	7.4 ± 0.4	0.25 ± 0.02

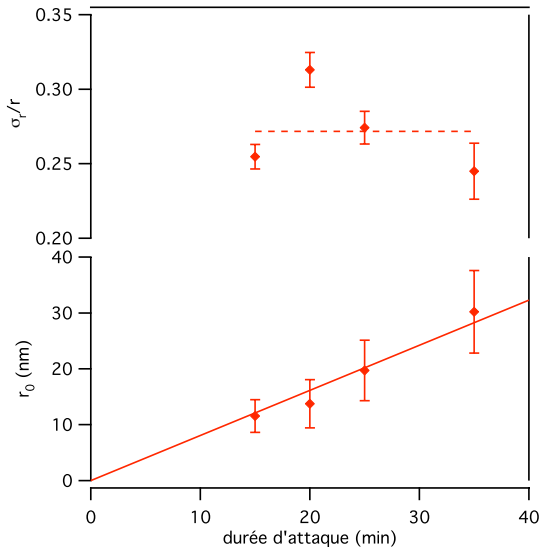
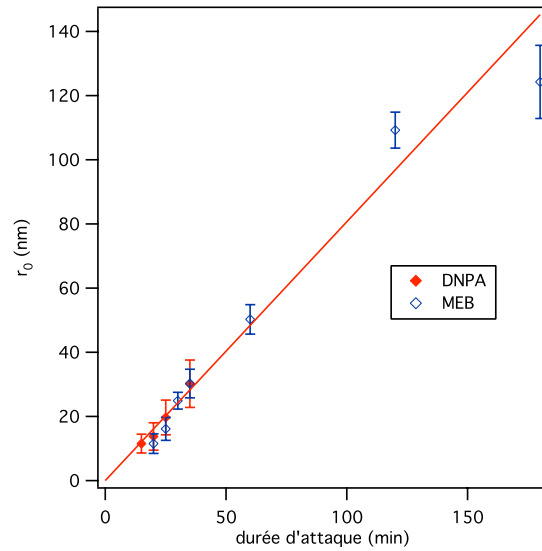

 FIGURE 2.17 – Résultats de l'ajustement des données de la Figure 2.15 au moyen de l'Eq.2.4. En bas : rayon moyen r_0 des pores en fonction de la durée d'attaque t . Les barres d'erreur correspondent à l'écart type σ_r de la fonction de distribution. La droite a pour équation : $r_0 = (0.80 \pm 0.05)t$. En haut : largeur relative de la fonction de distribution σ_r/r_0 . La ligne pointillée correspond à la moyenne : $\sigma_r/r_0 = 0.27$


FIGURE 2.18 – Comparaison du rayon moyen des pores mesuré par microscopie électronique à balayage (MEB, données de la Fig.2.5) et par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA, données de la Figure 2.17). La droite est la même que celle de la Figure 2.17.

Sur la Figure 2.16, les courbes d'intensité diffusée $I(q)$ fois q^4 en fonction de q ont été normalisées par rapport à la position q_m du maximum de la première oscillation (voir

Annexe F.2.8). Une très bonne superposition des courbes est obtenue. Sans qu'il soit nécessaire d'ajuster les courbes, ce résultat démontre que les pores obtenus après différents temps d'attaque sont homothétiques (le résultat $\sigma_r/r_0 = cst$ obtenu plus haut va dans le même sens). A grand vecteur de diffusion ($q/q_m > 2$), le plateau autour duquel les oscillations sont amorties est significativement plus bas que celui de la courbe théorique. Les observations de microscopie électronique (cf. partie 2.2.1.4, Fig.2.8) et les raisons exposées en annexe F.2.9, nous permettent de penser que cette différence est due à la rugosité de la paroi des pores. L'homothétie des pores suggérée par la bonne superposition des courbes de la Figure 2.16 concernent également cette rugosité. Aussi le résultat le plus important des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles peuvent se résumer ainsi :

1. Le rayon des pores croît linéairement avec la durée d'attaque chimique.
2. La largeur relative de la distribution des rayons est constante.
3. La rugosité relative de la paroi des pores est constante.
4. Autrement dit : rugosité et largeur de la distribution augmentent en proportion du rayon.

2.2.3.5 Prise en compte de la rugosité des pores

Sur les Figures 2.15 et 2.16, le spectre de la membrane correspondant à la durée d'attaque la plus longue présente une information à grand vecteur de diffusion ($q > q_m > 2$) qui doit être suffisante pour appréhender la rugosité de la paroi. Aussi un ajustement de ce spectre a été réalisé en introduisant un paramètre supplémentaire visant à rendre compte de cette rugosité (voir annexe F.2.9). Pour un pore donné, la rugosité s'exprime par une distribution, $p_a(r)$, du rayon de la section du pore. Une fois réalisée la projection selon l'axe z de ce cylindre rugueux, la section "moyenne" ainsi obtenue présente un facteur de forme qui s'écrit :

$$P(q) = \left(\int p_a(r) r^2 \frac{2J_1(qr)}{qr} dr \right)^2 \quad (2.6)$$

Comparée à l'effet de la polydispersité (Eq.2.4), on somme ici les amplitudes des ondes au lieu de leur intensité. Pour l'ajustement des données, nous avons supposé la distribution $p_a(r)$ comme étant normale, centrée sur r_0 et d'écart type σ_a . Cet écart type peut être vu comme l'épaisseur moyenne de la paroi rugueuse. Quatre paramètres sont ajustables : le facteur de proportionnalité I_0 de l'Eq.2.4, le rayon moyen r_0 des pores, l'écart type σ_r de leur fonction de distribution (supposée normale) et l'épaisseur σ_a de la paroi rugueuse. Le résultat du meilleur ajustement obtenu est présenté sur la Figure 2.19. Nous trouvons pour la membrane attaquée durant 35 min :

$$I_0 = (1.4 \pm 0.1) \times 10^2 \text{ cm}^{-1} \quad (2.7)$$

$$r_0 = (30.6 \pm 0.8) \text{ nm} \quad (2.8)$$

$$\sigma_r = (8.8 \pm 0.6) \text{ nm} \quad (2.9)$$

$$\sigma_a = (3.0 \pm 0.2) \text{ nm} \quad (2.10)$$

Comparé à celui de la Fig.2.16, l'ajustement de la courbe expérimentale est très bon dans tout le domaine de vecteur de diffusion. La rugosité semble bien être le paramètre décisif

permettant de rendre compte du spectre de DNPA. Notons que l'ajout de ce paramètre ne modifie que très peu la valeur de ceux précédemment utilisés (cf. Table 2.2). Par exemple, nous trouvons maintenant $\sigma_r/r_0 = 0.29$ pour cette membrane au lieu de 0.27 ± 0.02 en moyenne pour l'ensemble des membranes étudiées en DNPA (cf. Eq.2.5). Ajoutons enfin que la valeur trouvée pour la rugosité relative de cette membrane :

$$\frac{\sigma_a}{r_0} = 0.10 \pm 0.1 \quad (2.11)$$

est celle attendue quelle que soit la durée de l'attaque.

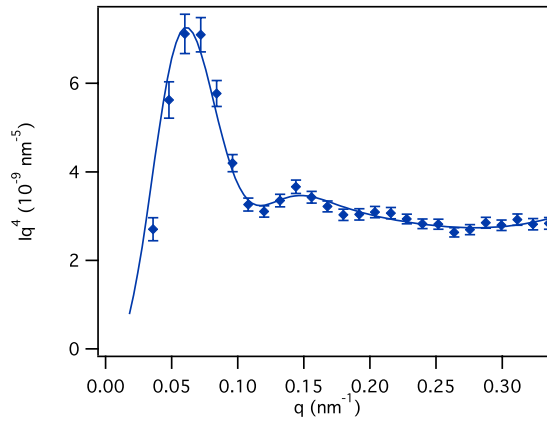


FIGURE 2.19 – *Spectre de diffusion de neutrons aux petits angles dans une représentation Iq^4 en fonction de q pour une membrane de PVDF irradiée aux ions Kr et attaquée durant 35 min (mêmes données que celle de la Fig.2.15). La ligne correspond au meilleur ajustement utilisant à la fois une distribution du rayon des pores (Eq.2.4) et une rugosité (Eq.2.6).*

2.3 Propriétés de transport

Les propriétés de transport d'un fluide ou d'un soluté à travers une membrane déterminent leur choix pour certaines applications. Les pores sont-ils réellement ouverts ? Quel est leur rayon effectif pour une utilisation en filtration par exemple ? Au-delà de sa structure, les propriétés de transport de la membrane sont ses propriétés effectives du point de vue de ces applications.

2.3.1 Perméation gazeuse

Les propriétés de transport peuvent être appréhendées en mesurant la vitesse d'écoulement d'un fluide à travers les pores de la membrane. Pour éviter tous les problèmes liés au mouillage des pores par un liquide, nous avons travaillé avec un gaz. Les mesures de perméation gazeuse sont largement utilisées pour la caractérisation des membranes [4, 5, 6]

et notamment de celles obtenues par attaque de traces [7, 8]. Le montage mis en place est schématisé sur la figure 2.20. Une bouteille de gaz équipée d'un détendeur et d'un manomètre est reliée à un dispositif étanche supportant la membrane. En aval de ce support, un débitmètre de précision à bille dont la sortie est à la pression atmosphérique mesure le volume du gaz débité à travers la membrane par unité de temps.

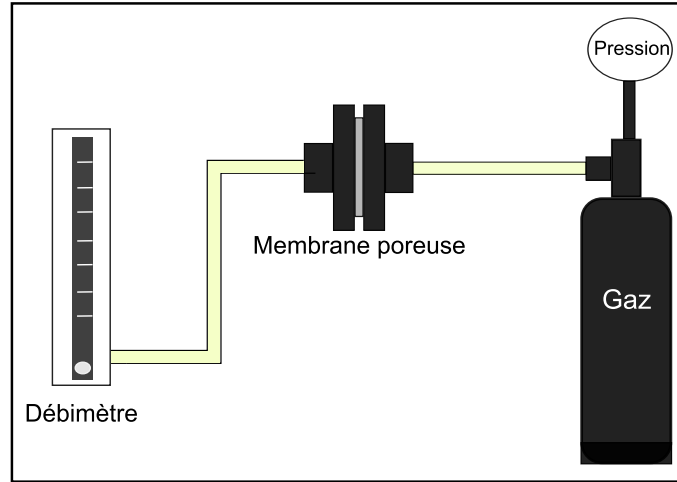


FIGURE 2.20 – Schéma du montage de mesure de la perméation gazeuse.

Selon la longueur λ_m du libre parcours moyen des molécules de gaz comparée au rayon r des pores, deux régimes sont attendus pour le débit de gaz traversant la membrane :

1. pour $\lambda_m \ll r$: les molécules du gaz entrent principalement en collision avec leurs semblables. Le gaz s'écoule comme un fluide visqueux. Pour les faibles vitesses d'écoulement, celui-ci est laminaire et obéit à la loi de Poiseuille. Le débit par pore est égal à :

$$v/t = \Delta P \times \frac{\pi r^4}{8h\eta} \quad (2.12)$$

où v est le volume écoulé dans un pore pendant un temps t , ΔP la différence de pression de part et d'autre de la membrane, r le rayon du pore, h l'épaisseur de la membrane (longueur d'un pore) et η la viscosité du fluide. Si on note A_m l'aire de la membrane et n le nombre de pores par unité de surface (fluence), le débit des nA_m pores de la membrane s'ajoutent, d'où pour le volume total V :

$$\frac{V/t}{\Delta P} = \frac{nA_m\pi}{8h\eta} \times r^4 \quad (2.13)$$

$(V/t)/\Delta P$ est le débit total par unité de différence de pression.

L'équation 2.12 fût initialement établie pour des tubes capillaires. Son application aux matériaux poreux est connue sous le nom de loi de Darcy. Elle est utilisée pour déterminer le rayon effectif de pores de grande taille [9].

2. pour $\lambda_m \gg r$: les molécules de gaz entrent principalement en collision avec la paroi du pore. Le transport du gaz à travers les pores ne procède pas d'un mécanisme d'écoulement d'un fluide visqueux mais d'un mécanisme de diffusion dit de Knudsen [10]. Pour un pore de la membrane, le flux J de molécules de gaz (nombre de molécules par unité de temps et de surface) s'écrit $J = -D \times d(N/V)/dz$ où $d(N/V)/dz = -(\Delta P/kT)/h$ est le gradient du nombre de molécules de gaz dans le pore et D leur coefficient de diffusion. Dans le cas de pores cylindriques très long par rapport à leur rayon ($h \gg r$) : $D = \frac{2}{3}\bar{v}r$, où $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ est la vitesse moyenne d'une molécule de masse m et kT l'énergie thermique. Finalement, on a pour un pore :

$$J = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{2r\Delta P/kT}{3h} \quad (2.14)$$

Pour un pore de section πr^2 , le débit v/t de gaz mesuré à la pression P_0 est :

$$v/t = \frac{kT \times (J\pi r^2)}{P_0} = \Delta P \times \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{2\pi r^3}{3hP_0} \quad (2.15)$$

Le débit total à travers la membrane par unité de différence de pression s'écrit donc :

$$\frac{V/t}{\Delta P} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{nA_m 2\pi}{3hP_0} \times r^3 \quad (2.16)$$

qui est à comparer à l'Eq.2.13.

Nous avons réalisé nos mesures en utilisant de l'hélium dont la pression en amont de la membrane est comprise entre 1 et 4 bar. Chaque expérience consiste à mesurer le débit V/t à la pression atmosphérique P_0 en fonction de la différence de pression ΔP de part d'autre de la membrane. L'étanchéité du montage est vérifiée sur une membrane non-attaquée. La figure 2.21 donne un exemple de résultats expérimentaux pour une membrane de fluence 10^9 cm^{-2} attaquée pendant des durées différentes. Dans tous les cas, le rapport $(V/t)/\Delta P$ est indépendant de ΔP . La figure 2.22 représente le rayon déduit de ce rapport élevé à la puissance 1/4 (hypothèse d'un écoulement de Poiseuille, cf. Eq.2.13) ou élevé à la puissance 1/3 (hypothèse d'une diffusion de Knudsen, cf. Eq.2.16). Ces différentes valeurs sont comparées aux mesures du rayon des pores réalisées par diffusion de neutrons aux petits angles et par microscopie électronique à balayage.

La figure 2.22 montre que l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille conduit à des valeurs de rayon des pores systématiquement plus élevées que celles obtenues par les autres techniques. Aucune interprétation physique ne pourrait expliquer cette différence. Par exemple, l'étanchéité à l'hélium du film de PVDF a été vérifiée sur des membranes non-attaquées et ne peut donc expliquer un débit supérieur à celui attendu. Par ailleurs, aux pressions utilisées le libre parcours moyen d'un atome d'hélium est compris entre 175 et 44 nm. Ces valeurs sont supérieures aux rayons des pores déduits de l'hypothèses d'un écoulement de Poiseuille. Cette hypothèse, valable justement dans le cas contraire, n'est donc pas auto-cohérente.

L'hypothèse d'une diffusion de Knudsen évite ces deux écueils et semble plus solide. Les rayons sont plus petits que ceux mesurés par les méthodes sensibles seulement aux

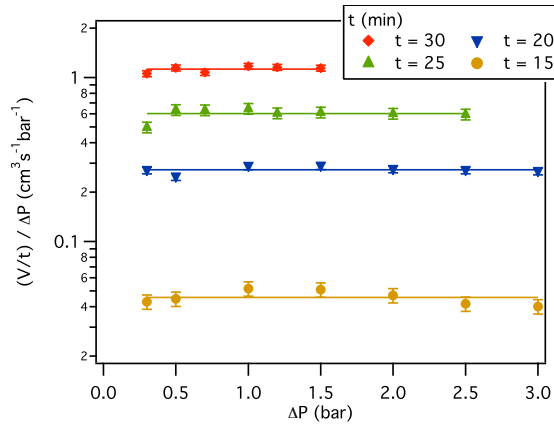


FIGURE 2.21 – Débit d'hélium V/t traversant la membrane par unité de différence de pression ΔP en fonction de ΔP , mesuré pour des membranes irradiées aux ions Kr (fluence de 10^9 cm^{-2}) et attaquées pendant différentes durées avec $A_m = 0.785 \text{ cm}^2$.

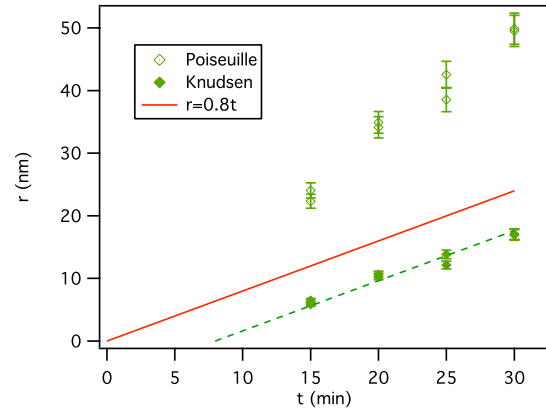


FIGURE 2.22 – Rayon des pores déduit du rapport $((V/t)/\Delta P)^{1/4}$ (écoulement de Poiseuille) ou du rapport $((V/t)/\Delta P)^{1/3}$ (diffusion de Knudsen). La ligne continue correspond aux résultats obtenus par DNPA et MEB (cf. Fig. 2.18). La ligne pointillée correspond à un ajustement linéaire des points obtenus selon l'hypothèse d'une diffusion de Knudsen

propriétés structurales des membranes (partie 2.2). Le rayon ainsi déterminé varie linéairement avec la durée d'attaque, mais la droite d'ajustement ne passe pas par l'origine (en pointillé sur la Fig. 2.22). Ces points restent à élucider mais sont peut-être liés à un régime intermédiaire entre un écoulement laminaire et une diffusion de Knudsen ou à la rugosité de la paroi des pores déjà évoquée (partie 2.2.1.4 et 2.2.3.5).

2.3.2 Diffusion d'un soluté

Lorsqu'une membrane poreuse sépare deux solutions d'un même soluté à des concentrations différentes et si la taille des pores le permet, la diffusion des molécules due à l'agitation thermique tend à égaliser les concentrations. La mesure du temps caractéristique nécessaire pour atteindre cet équilibre doit permettre de déterminer certaines caractéristiques de la membrane.

On considère une membrane d'épaisseur h , séparant deux compartiments de volume identique V , contenant un soluté de coefficient de diffusion D . Si ce coefficient de diffusion est suffisamment élevé pour que la concentration dans chaque compartiment soit homogène, la loi de Fick appliquée à ce cas s'écrit : $dN/dt = -DA\Delta C/h$, où N est le nombre de molécules de soluté d'un compartiment et $A = nA_m\pi r^2$ l'aire de la surface d'échange de la membrane (avec n la fluence, A_m l'aire de la membrane et r le rayon des pores). En terme de concentration $C = N/V$ on obtient $dC/dt = -\frac{DA}{hV}\Delta C$. Lorsqu'une molécule entre dans un compartiment, elle doit être décomptée de l'autre : $d\Delta C/dt = 2dC/dt$, d'où l'équation

différentielle :

$$\frac{d\Delta C}{dt} = -\frac{2DA}{hV}\Delta C \quad (2.17)$$

qui a pour solution :

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 e^{-t/\tau_c} \quad \text{avec} \quad \tau_c = \frac{hV}{2DA} \quad (2.18)$$

où τ_c est le temps caractéristique de mise à l'équilibre des concentrations dans les deux compartiments et ΔC_0 leur différence initiale de concentration. La concentration dans le compartiment initialement le moins concentré (aval) s'écrit donc :

$$C(t) = C_e(1 - e^{-t/\tau_c}) \quad (2.19)$$

où C_e est la concentration à l'équilibre des deux compartiments, c'est à dire la moyenne des deux concentrations initiales qui sont connues. Dans la pratique, les temps caractéristiques de diffusion pour les membranes "track-etched" sont toujours très longs comparés à la durée des mesures : $t \ll \tau_c$. Par ailleurs, des mesures réalisées sur des durées courtes limitent d'éventuels problèmes de convection dus à de possible fluctuations de température. L'équation 2.19 donne :

$$C = \frac{C_e}{\tau_c} \times t \quad (2.20)$$

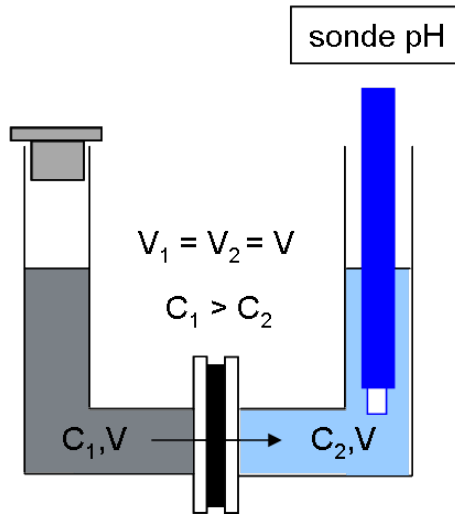


FIGURE 2.23 – Schéma du montage de diffusion pour la mesure de la diffusion d'ions H_3O^+ ou OH^- à travers une membrane.

À terme, l'objectif de cette étude est d'étudier le comportement des chaînes greffées en solution (cf. chapitre 5). C'est pourquoi le choix du soluté s'est porté sur deux électrolytes forts : l'acide chlorhydrique et la soude, tous deux entièrement dissociés en solution aqueuse. La concentration C est mesurée par pH-métrie (voir Fig.2.23). Les membranes sont au préalable nettoyées sous pression (i) à l'eau chaude puis (ii) avec une solution de NaOH ou HCl 0.1N afin de remplir les pores et enfin (iii) imprégnées une nuit dans

cette même solution. Les mesures sont réalisées à température ambiante. Le volume, l'aire et l'épaisseur de la membrane sont constants quel que soit l'électrolyte. Les valeurs des coefficients de diffusion utilisées sont $1.91 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $3.05 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivement pour NaOH et HCl à 25°C [11, 12]. La figure 2.24 donne un exemple de variation de la concentration en soude pour une membrane de fluence de 10^7 cm^{-2} . La valeur du temps caractéristique est directement déduit de la pente des courbes. On voit clairement que les courtes durées d'attaque nécessitent l'utilisation de fluences plus importantes. Des fluences de 5×10^8 ou 10^9 cm^{-2} ont donc été utilisées lorsque cela était nécessaire.

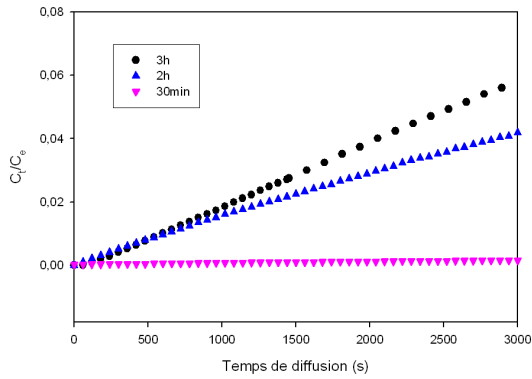


FIGURE 2.24 – Augmentation de la concentration C en soude due à la diffusion de l'électrolyte à travers les pores de trois membranes (fluence 10^7 cm^{-2} , trois durées d'attaque différentes). $C_e = C_0/2$ est la concentration à l'équilibre calculée à partir de la concentration initiale C_0 connue dans le compartiment amont. La pente des courbes est la vitesse de diffusion $1/\tau_c$ de l'Eq.2.20.

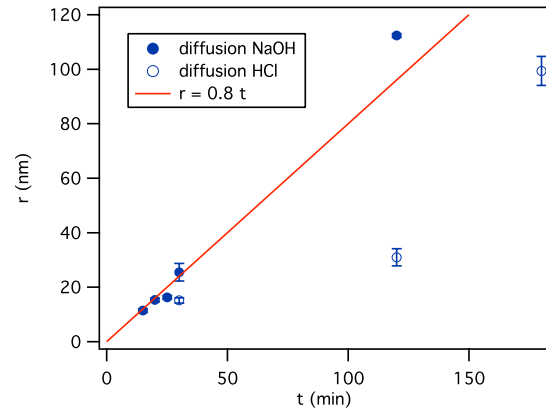


FIGURE 2.25 – Rayon des pores déduit des mesures de diffusion d'un électrolyte, NaOH et HCl 0.1 N, à travers une membrane de PVDF- β "track-etched". La ligne continue correspond aux résultats obtenus par DNPA et MEB (cf. Fig.2.18).

La figure 2.25 présente les résultats obtenus pour les rayons apparents des pores de membranes de PVDF- β après différentes durées d'attaque. Les résultats diffèrent selon l'électrolyte employé pour les mesures :

- En milieu basique, les valeurs des rayons des pores déduites des mesures de diffusion sont de l'ordre de grandeur de celles mesurées par DNPA ou MEB.
- En milieu acide, la diffusion de l'électrolyte est systématiquement plus lente et conduit à sous-estimer le rayon. Par ailleurs des temps d'attaque inférieurs à 30 min, les résultats ne sont pas reproductibles et la diffusion est très difficile à mesurer.

Des effets liés à la mouillabilité du PVDF sont envisageables : les films de PVDF sont hydrophobes mais l'attaque chimique est susceptible de créer des charges à la surface des pores et de modifier ses propriétés de surface. Afin d'évaluer ces effets, des mesures de mouillabilité et de potentiel zêta des films ont été réalisées.

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées sur nos échantillons par le Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique à Namur. Le tableau 2.3 donne les valeurs de l'angle de contact d'une goutte d'eau à pH=7 sur des films de PVDF- β vierge, irradié et attaqué. On constate une augmentation du caractère hydrophile des films du fait de l'attaque chimique. Les mesures ont été également réalisées en fonction du pH de la goutte déposée sur le film (Fig. 2.26). On observe une augmentation de la mouillabilité de la surface des membranes avec le pH.

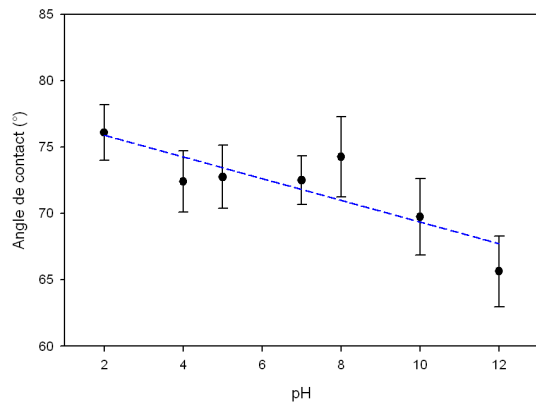


FIGURE 2.26 – Variation avec le pH de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une membrane de PVDF- β attaquée 30 min.

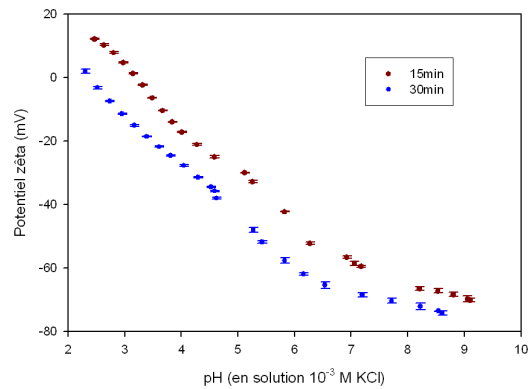


FIGURE 2.27 – Variation avec le pH du potentiel zeta de membranes de PVDF- β attaquées 15 et 30 min.

Le potentiel zeta reflète la charge globale du film. Les mesures ont été réalisées sur nos échantillon par la société Anton Paar. Le tableau 2.4 indique les valeurs mesurées dans une solution 1 mM KCl à pH=5.2 pour des membranes de PVDF- β après différentes durées d'attaque. Le potentiel zeta diminue lorsque le temps d'attaque augmente, ce qui indique que l'attaque chimique est responsable de la formation de charges négatives à la surface du film. La figure 2.27 montre la variation du potentiel zeta avec le pH. La diminution observée est nettement plus importante que celle reportée dans la littérature [13] concernant des films de PVDF vierges (le potentiel zeta varie de 0 à -10 mV environ lorsque le pH augmente de 4.5 à 8). Elle correspond à une dissociation de fonctions acides à la surface des membranes. L'oxydation de la surface accentuée par l'attaque chimique et conduisant à la formation de groupements carboxylates [14] et de charges [15] a déjà été observée pour des membranes de poly(éthylène téréphtalate) ou de Kapton irradiées par ions lourds.

Les variations de la mouillabilité et du potentiel zeta avec le pH pourraient laisser penser que les différences observées pour la diffusion d'électrolytes à pH basique ou acide sont dues à des différences d'hydrophobicité de la paroi des pores. Cependant, les variations observées n'ont pas été modifiées par l'emploi de détergents que ce soit anioniques, cationiques et zwitterioniques. Notons que ces mesures de mouillabilité et de potentiel zeta concernent la surface des membranes et non la paroi des pores dont la nature chimique est vraisemblablement différente. La compréhension du transport d'un électrolyte à travers

TABLE 2.3 – *Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau à pH=7, sur des films de PVDF- β .*

PVDF	angle de contact ($^{\circ}$)
vierge	83.2 ± 2.0
irradié	85.8 ± 1.2
attaqué 30 min	73.3 ± 2.4

TABLE 2.4 – *Potentiel zêta mesuré dans une solution 1 mM KCl à pH=5.2 pour des membranes de PVDF- β après différentes durées d'attaque.*

temps d'attaque (min)	potentiel zêta (mV)
15	-48.03 ± 0.86
30	-56.99 ± 1.07
60	-65.73 ± 0.96

les nanopores nécessite sans doute des mesures du potentiel d'écoulement qui sont très difficiles étant donnée la taille des pores.

Conclusion

Les membranes "track-etched" que nous préparons ont été caractérisées par différentes techniques permettant en particulier de mesurer le rayon de nanopores très petits (jusqu'à 12 nm ici).

Certaines techniques appréhendent la structure de la membrane, par exemple la microscopie électronique à balayage et la diffusion de neutrons aux petits angles. Les résultats obtenus par ces techniques sont en très bon accord. Nos résultats montrent un rayon qui varie linéairement avec la durée de l'attaque chimique, une distribution des rayons de l'ordre de 30% mais également une rugosité de la paroi. Celle-ci exprimée en terme de distribution du rayon pour un pore donné est de l'ordre de 10%.

Les mesures des propriétés de transport des membranes sont plus difficiles à interpréter. Les mesures de perméation gazeuse correspondent peut être à un régime où le transport du gaz est intermédiaire entre un régime d'écoulement laminaire et un régime de diffusion. La rugosité de la paroi est sans doute à prendre en compte. Enfin les mesures de diffusion d'un électrolyte à travers la membrane montrent que les propriétés chimiques de la paroi des pores jouent un rôle important.

Ce dernier point souligne l'intérêt de réaliser une chimie spécifique de la paroi comme celle décrite au chapitre 5.

Bibliographie

- [1] Y. Suzuki, T. Yamaki, H. Koshikawa, M. Asano, K.O. Voss, R. Neumann, and M. Yoshida. Preparation of ion-track membranes of poly (p-phenylene terephthalamide) : Control of pore shape by irradiation with different ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 260(2) :693–695, 2007.
- [2] E. Ferain and R. Legras. Efficient production of nanoporous particle track etched membranes with controlled properties. *Radiation Measurements*, 34(1–6) :585–588, 2001.
- [3] A. Brûlet, D. Lairez, A. Lapp, and J.-P. Cotton. Improvement of data treatment in small angle neutron scattering. *J. Appl. Cryst.*, 40 :165–177, 2007.
- [4] F.W. Altena, H.A.M. Knoef, H. Heskamp, D. Bargeman, and C.A. Smolders. Some comments on the applicability of gas permeation methods to characterize porous membranes based on improved experimental accuracy and data handling. *Journal of Membrane Science*, 12(3) :313–322, 1983.
- [5] D. Wang, K. Li, and W.K. Teo. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 163(2) :211–220, 1999.
- [6] M. Khayet, C.Y. Feng, K.C. Khulbe, and T. Matsuura. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration. *Polymer*, 43(14) :3879–3890, 2002.
- [7] V.V. Ovchinnikov, V.D. Seleznev, V.V. Surguchev, and V.I. Tokmantsev. Investigation of efficiency of gas separation on nuclear track membranes with ultra-small pores. *Journal of Membrane Science*, 55(3) :311–323, 1991.
- [8] I.M. Yamazaki, L.P. Geraldo, and R. Paterson. Characterization of polycarbonate nuclear track-etched membranes by means of the gas permeation method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 418(2) :491–496, 1998.
- [9] David I. Hitchcock. The size of pores in collodion membranes. *The Journal of General Physiology*, 9(6) :755–762, 1926.
- [10] M. Knudsen. The law of molecular flow and of inner friction flow of gases through tubes. *Journal of Membrane Science*, 100 :23–25, 1995.
- [11] R.A. Noulty and D.G. Leaist. Activity coefficients and diffusion coefficients of dilute aqueous solutions of lithium, sodium, and potassium hydroxides. *Journal of Solution Chemistry*, 13(11) :767–778, 1984.
- [12] V.M.M. Lobo. Mutual diffusion coefficients in aqueous electrolyte solutions. *Pure and Applied Chemistry*, 65(12) :2613–2640, 1993.
- [13] J. Lukáš, K. Richau, H.H. Schwarz, and D. Paul. Surface characterization of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and various cationic components. *Journal of Membrane Science*, 131(1-2) :39–47, 1997.

- [14] Z. Siwy, P. Apel, D. Baur, D.D. Dobrev, Y.E. Korchev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K.O. Voss. Preparation of synthetic nanopores with transport properties analogous to biological channels. *Surface Science*, 532 :1061–1066, 2003.
- [15] P. Déjardin, E.N. Vasina, V.V. Berezkin, V.D. Sobolev, and V.I. Volkov. Streaming Potential in Cylindrical Pores of Poly (ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes : Variation of Apparent Potential with Pore Radius. *Langmuir*, 21(10) :4680–4685, 2005.

Chapitre 3

Etude RPE des radicaux présents après irradiation

Sommaire

3.1 Nature des radicaux créés par irradiation	66
3.2 Stabilité thermique des radicaux	67
3.3 Présence des radicaux après attaque chimique	69
Conclusion	73
Bibliographie	75

La préparation des membranes "track-etched" passe par l'irradiation aux ions lourds des films de polymère. Un effet important de cette irradiation est la production de radicaux dans le film. Ce chapitre concerne leur étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) et notamment l'étude de leur stabilité. En particulier, nous montrons que, dans le cas de films en PVDF- β , ces radicaux sont particulièrement stables et subsistent même après attaque chimique de la trace. Cette propriété originale du PVDF- β constitue un point clé qui permettra la chimie sélective dans les pores décrite au chapitre 4.

3.1 Nature des radicaux créés par irradiation

L'énergie transférée aux électrons d'un polymère soumis à des rayonnements ionisants génère des modifications et notamment la production de défauts (réticulations, coupures de chaînes, insaturations) et la formation de nouvelles espèces actives (radicaux), de gaz. Ces modifications chimiques, induites dans le poly(fluorure de vinylidène) à de faibles doses (< 10 MGy) sous rayonnements gamma, électrons [1, 2] et ions lourds [3, 4] sont largement étudiées. Les principaux défauts ont été mis en évidence par IRTF [5, 6, 7], par DSC ou diffraction X [8]. Les principaux défauts concernent l'amorphisation progressive du PVDF sous irradiation. Les espèces actives générées qui ont pu être identifiées sont de nature gazeuse, H_2 , HF et F_2 [3, 2, 4], et radicalaires, caractérisées par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

L'irradiation de films PVDF par des ions lourds conduit à [9] différents phénomènes :

- Le transfert d'énergie de l'ion au polymère s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui provoque aux fortes doses (MGy) une **amorphisation** progressive du PVDF, se traduisant par une disparition progressive de la phase cristalline. Ainsi, les bandes Infra-rouge caractéristiques des groupements CH_2 de la phase cristalline, situées respectivement à 3025 cm^{-1} et 2985 cm^{-1} , diminuent d'intensité lorsque la dose absorbée augmente. De même pour les bandes caractéristiques de la phase (α , β) situées dans la zone $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Cependant, ces observations concernent principalement des doses de l'ordre du MGy. Notre étude quant à elle concerne de faibles doses (quelques kGy) pour lesquelles cette amorphisation n'est pas observée.
- **L'apparition de double-liasons** provenant de la formation de groupements vinylique fluorés, $-CF_2-CH=CF_2$ ou encore d'insaturations, $-CH=CF-$.
- **La formation de radicaux** : Aymes-Chodur [10] a étudié la nature des radicaux présents dans des films de polymère après irradiation sous vide. Les spectres de RPE des échantillons irradiés sous vide sont caractérisés par la présence de radicaux alkyles (R^\bullet), des radicaux de bout de chaîne ($CF_2C^\bullet H_2$) ou ($CH_2C^\bullet F_2$) et des radicaux de milieu de chaîne ($CF_2C^\bullet H-CF_2$) ou ($CH_2C^\bullet F-CH_2$). Dès que les radicaux sont au contact de l'oxygène, une partie se recombine immédiatement pour former des radicaux peroxy (ROO^\bullet) dont le signal RPE se caractérise par une absence de structure hyperfine. La Figure 3.1 représente les signaux de RPE de films de PVDF irradiés aux électrons et aux ions Krypton sous hélium. Les précautions prises lors des irradiations, et notamment celles aux ions lourds, tant au niveau de l'environnement (irradiations

réalisées sous hélium) qu'au niveau de la conservation (échantillons conservés sous azote, à -20°C) ne suffisent pas à empêcher la formation de radicaux peroxytes. De ce fait, les signaux obtenus sont représentatifs à la fois des radicaux alkyles et peroxytes.

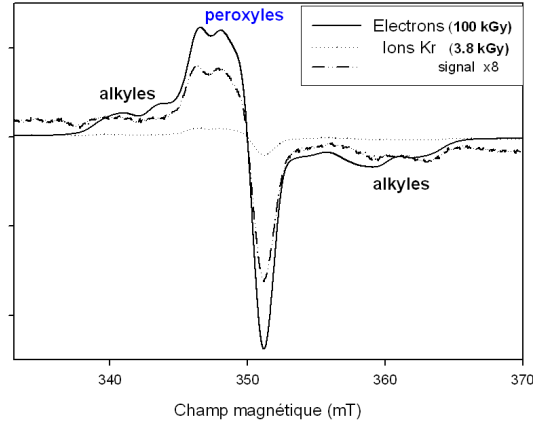


FIGURE 3.1 – Spectres de RPE de films de PVDF- β irradiés par des électrons 100 kGy (traits pleins) et des ions Kr 3.8 kGy (en pointillés).

3.2 Stabilité thermique des radicaux

La Figure 3.2 représente la décroissance relative de la quantité de radicaux alkyles et peroxytes à 40°C et 60°C , de films de PVDF- β irradiés aux électrons 100 kGy. Cette décroissance présente au moins deux temps caractéristiques : un temps de décroissance court (compris entre 80 et 160 min selon la nature des radicaux et la température) et un temps très long qui se trouve en dehors de la fenêtre de temps explorée. Celui-ci se manifeste par la ligne de base vers laquelle tend la quantité de radicaux à temps long. Les données ont été ajustées selon le critère des moindres carrés en utilisant une décroissance exponentielle du type :

$$x_{R\bullet} = x_s + (1 - x_s)e^{-t/\tau_c} \quad (3.1)$$

où x_s représente la proportion de radicaux les plus stables thermiquement et τ_c le temps caractéristique de la décroissance des radicaux les moins stables. Les résultats obtenus pour ces deux paramètres ajustables sont présentés dans le tableau 3.1. On constate que la quantité de radicaux stable thermiquement (x_s) est toujours supérieure dans le cas des alkyles comparés aux peroxytes. La vitesse de décroissance de radicaux les moins stables ($1/\tau_c$) est constante pour les alkyles mais augmente avec la température pour les peroxytes. Globalement, ces derniers sont donc moins stables que les alkyles. Cette observation faite ici sur du PVDF- β avait déjà été faite dans le cas du PVDF- α [11].

La stabilité des radicaux alkyles et peroxytes dans les phases α et β est comparée sur la Figure 3.3. On observe que les radicaux alkyles et peroxytes sont tous les deux

TABLE 3.1 – *Décroissance relative de la quantité de radicaux alkyles et peroxydes à 40°C et 60°C, de films de PVDF-β : résultat de l’ajustement des courbes de la Figure 3.2 par une exponentielle du type $x_{R\bullet} = x_s + (1 - x_s)e^{-t/\tau_c}$*

Température	Alkyles		Peroxydes	
	τ_c (min)	x_s	τ_c (min)	x_s
40°C	120 ± 12	0.84 ± 0.03	160 ± 20	0.70 ± 0.03
60°C	120 ± 30	0.66 ± 0.03	85 ± 15	0.50 ± 0.03

plus stables dans la phase β que dans la phase α . Notons que l’irradiation du PVDF- α a été effectuée aux γ , cependant l’absorption des photons γ provoque l’émission d’électrons au sein du matériau. La nature de l’endommagement est électronique, tout comme une irradiation aux électrons (inerte et homogène). Dans ces conditions, les résultats obtenus sont comparables.

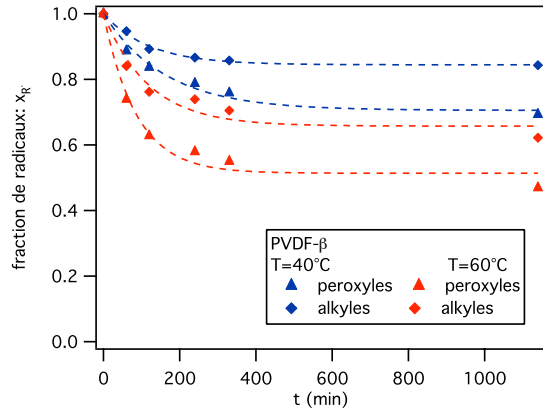


FIGURE 3.2 – *Décroissance au cours du temps de la quantité de radicaux alkyles et peroxydes dans un film de PVDF-β irradié aux électrons (100 kGy). Mesures RPE réalisées après recuit thermique à 40°C et 60°C. Chaque ligne pointillée représente un ajustement exponentiel des données.*

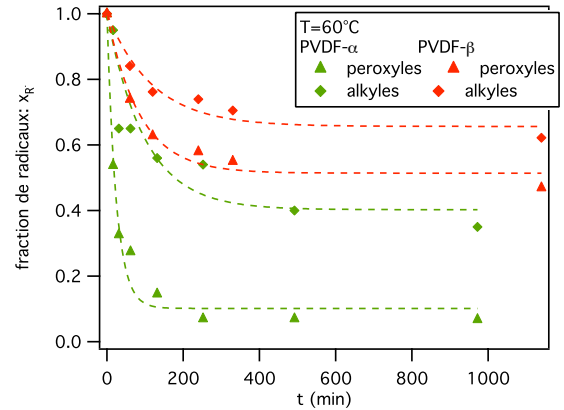


FIGURE 3.3 – *Décroissance au cours du temps de la quantité de radicaux alkyles et peroxydes pour des films de PVDF-α et β irradiés à 100 kGy. Mesures RPE réalisées à 60°C. Les données concernant le PVDF-α sont issues de la réf. [11].*

Ce dernier résultat suggère que la stabilité des radicaux est liée à l’étirement. L’étirement provoque un réarrangement des cristallites, dans une direction donnée. Dans le cas d’une cristallisation statique (en l’absence d’étirement), les structures généralement formées sont des sphérolites alors que sous étirement, différentes structures peuvent être observées. Le premier effet de l’étirement du film sur la morphologie cristalline est lié à l’accélération de la cinétique de cristallisation et à l’augmentation du nombre de germes de cristallisation, qui génèrent des structures morphologiques de taille inférieures à celle générées dans des conditions statiques. L’élongation des chaînes dans le polymère fondu favorise la croissance des lamelles cristallines dans la direction perpendiculaire à la direction de l’écoulement (cf.

chapitre 1), formant des sphérolites de forme ellipsoïdale. La micro-structure du polymère évolue comme une fonction du degré d'étirement. La structure sphérolitique du PVDF- α se transforme en une structure micro-fibrillaire sous l'effet de l'étirement (phase β) [12]. La Figure 3.4 présente des images de microscopie électronique montrant cet effet [12]. Ainsi un PVDF- β se différencie du PVDF- α par :

- des chaînes macromoléculaires orientées selon la direction d'étirement,
- un taux de cristallinité supérieur,
- des cristallites de plus petites tailles,
- des sphérolites déformées, de structure micro-fibrillaire.

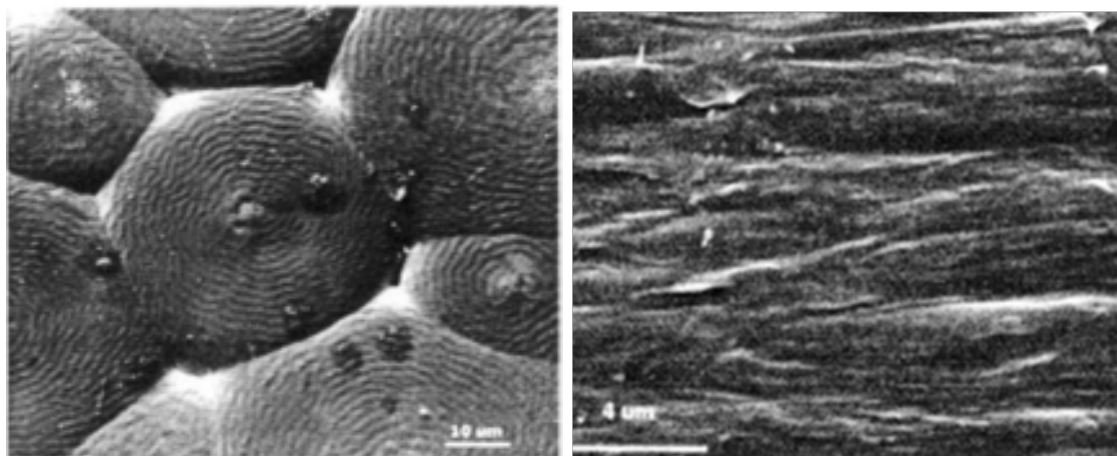


FIGURE 3.4 – Etude par MEB de la structure des sphérolites du PVDF lors de la transformation α - β avec $R = 5$, représentant le degré d'étirement ($Longueur_{finale} / Longueur_{initiale}$). D'après la réf.[12] .

Ces différentes modifications structurales peuvent être à l'origine de la stabilité des radicaux. Cette stabilité des radicaux, différente dans les phases α et β , est elle-même à l'origine des différences de taux de greffages décrites dans le chapitre 4.

3.3 Présence des radicaux après attaque chimique

Les mesures de RPE nous ont permis de mesurer la variation de la quantité de radicaux présents dans la membrane après attaque chimique. Pour cela, nous avons utilisé des films de PVDF- β d'épaisseur $9 \mu\text{m}$ irradiés aux ions 78Kr^{31+} sous une fluence égale à $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ afin d'obtenir un signal RPE suffisant. Des fluences supérieures n'ont pas été utilisées pour éviter le recouvrement des traces qui favorise la recombinaison des radicaux et diminue leur quantité. Les échantillons sont préparés de la façon suivante :

- les films de PVDF- β sont coupés, pesés puis attaqués dans une solution de KOH 10 N / KMnO_4 0.25 N à 65°C.
- les membranes ainsi obtenues, sont lavées à l'eau puis au métabisulfite de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) afin de les décolorer et de réduire la forme active du KMnO_4 .
- les membranes sont séchées durant 12 h dans une étuve sous vide à 50°C afin d'éliminer toutes traces d'eau susceptibles de former un signal RPE (radicaux HO^\bullet).

Le protocole que nous avons établi pour l'attaque des films irradiés aux ions lourds nécessite l'emploi du permanganate de potassium (KMnO_4). Ce dernier colore les films attaqués. Il est donc nécessaire de les rincer abondamment à l'eau puis au métabisulfite de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Son rôle est de réduire KMnO_4 en ions Mn^{2+} incolores. Cette dernière étape pose un problème pour la RPE car elle induit un signal parasite (Fig. 3.5) probablement lié à la présence d'impuretés paramagnétiques. Pour la suite de cette étude RPE, les échantillons n'ont donc pas été nettoyés au métabisulfite.

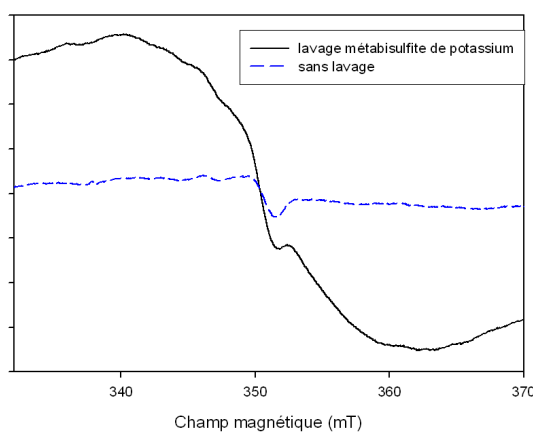


FIGURE 3.5 – Spectres de RPE de membranes de PVDF- β préalablement irradiées par des ions lourds (78Kr^{31+} , 3.8 kGy), attaquées 30 min, avant et après lavage au métabisulfite de potassium.

Une étape supplémentaire consiste à sécher les membranes durant 12 h (une nuit) dans une étuve sous vide à 50°C. Le tableau 3.2 montre l'impact de ce séchage sur la stabilité des radicaux, comparé à un séchage à température ambiante sous azote. Les radicaux persistants après attaque chimique sont stables mais restent sensibles à la température. Par exemple, pour 30 min d'attaque sur les 73% de radicaux disparus (Fig. 3.2 colonne de droite), 16% le sont par effet du séchage. Le séchage sous vide à 50°C est plus efficace que s'il est effectué sous azote à 20°C. Il peut être nécessaire pour la mesure du taux de greffage des films, les mesures RPE ou pour la microscopie électronique à balayage, mais il est préférable de l'éviter si on souhaite préserver les radicaux.

TABLE 3.2 – Impact d'un séchage de 12h sur la quantité de radicaux présents dans les membranes.

durée d'attaque (min)	fraction de radicaux restants après séchage	
	sous azote, 20°C	sous vide, 50°C
0 (trace latente)	1	0.54
30	0.42	0.25
60	0.39	0.20
120	0.31	0.21

L'un des résultats les plus importants de notre travail est d'avoir montré que de nombreux radicaux subsistent dans la membrane même après l'attaque chimique. Ceci est attesté par un signal RPE important (Fig. 3.6).

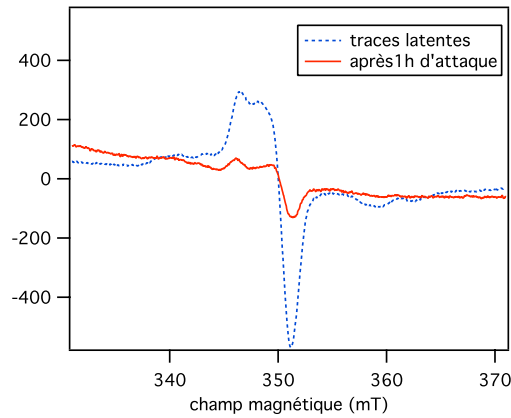


FIGURE 3.6 – Film de PVDF- β irradié aux ions 78Kr^{31+} (fluence $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) : signal RPE comparé des traces latentes avant attaque et de la membrane poreuse après 1h d'attaque chimique ($\text{KOH } 10 \text{ N-KMnO}_4 \text{ } 0.25 \text{ N}$ à 65°C).

La Figure 3.7 représente la variation de la quantité relative de radicaux au cours de l'attaque chimique comparé à un recuit à la même température de la membrane seulement irradiée. Notons que pour des irradiations aux ions lourds, les concentrations des radicaux produits sont faibles comparées à celles obtenues par irradiations aux électrons. Il est alors difficile de différencier les contributions respectives des radicaux alkyles et peroxydes au signal RPE tant celui-ci est faible. Les quantités relatives présentées Figure 3.7 sont donc globales. Après 30 min d'attaque, 27% des radicaux créés lors de l'irradiation sont encore présents dans la membrane.

Sous l'effet de la température, la fraction $x_T(t)$ de radicaux présents dans une membrane seulement irradiée présente un temps de décroissance court (de l'ordre de 50 min, Fig.3.7) et un temps très long qui se trouve en dehors de la fenêtre de temps explorée. Celui-ci se manifeste par la ligne de base vers laquelle tend x_T à temps long. La fraction $x_a(t)$ de radicaux présents dans la membrane après attaque chimique atteint très rapidement un plateau qui se trouve par ailleurs à un niveau beaucoup plus bas que celui de la ligne

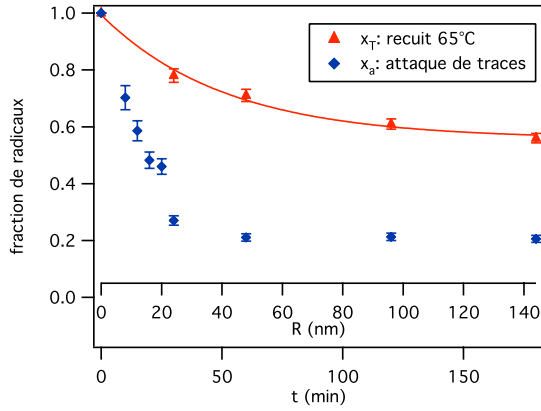


FIGURE 3.7 – Variation de la fraction x_a de radicaux durant l'attaque chimique comparée à celle x_T mesurée lors d'un recuit à la même température d'une membrane seulement irradiée. La ligne continue correspond à : $x_T = 0.44e^{-t/51} + 0.56$. L'axe des abscisses R correspond au rayon $R = 0.8 \times t$ des pores après une attaque de durée t .

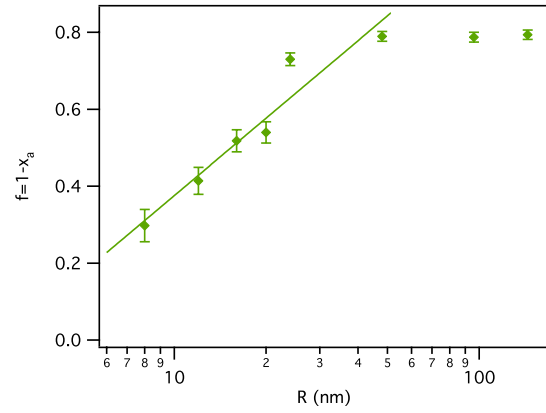


FIGURE 3.8 – Fraction $f = 1 - x_a$ de radicaux prélevés par l'attaque chimique en fonction du rayon R des pores obtenus à son issue.

de base de x_T . Ce point précis peut être interprété de la façon suivante. Les deux temps caractéristiques du vieillissement thermique concernent des radicaux appartenant à deux zones différentes de la trace latente :

- Le temps court concerne des radicaux situés dans une zone très proche de la trajectoire de l'ion lourd (typiquement à quelques nanomètres, c'est à dire à des distances inférieures aux plus petits rayons des pores que nous ayons étudiés).
- Le temps long concerne des radicaux plus éloignés de la trajectoire.

Les radicaux de la première zone sont rapidement prélevés lors des premiers instants de l'attaque chimique. La décroissance de $x_a(t)$ ne représente alors que la décroissance de la quantité de radicaux de la deuxième zone qui sont beaucoup moins sensibles au vieillissement thermique mais sont prélevés par l'attaque chimique. Sur la Figure 3.8, cette fraction est tracée en fonction du rayon $R = 0.8 \times t$ des pores obtenus à l'issue de l'attaque.

Notons : $p(r)$ la fonction de distribution radiale et initiale (c'est à dire avant l'attaque) des radicaux de cette deuxième zone par rapport à la trajectoire de l'ion, s la surface par pore (c'est à dire l'inverse de la fluence), $d = (s/2\pi)^{1/2}$ la demi-distance entre pore et x_R la fraction volumique totale de ces radicaux dans la membrane avant attaque. Pour une attaque chimique conduisant à un pore de rayon R , on a :

$$x_a(R) = \frac{2\pi}{s x_R} \int_R^d r p(r) dr \quad (3.2)$$

Le fait que pour $R > R_m = 50$ nm, $x_a(R)$ atteigne un plateau à une valeur de l'ordre de 0.2, signifie qu'à grande distance (correspondant au rayon des pores les plus grands que nous ayons étudiés), $p(r) = p_0$ est une constante. En effet x_a peut s'écrire alors :

$$x_a(R) = \frac{2\pi}{s x_{R\bullet}} \int_R^d r(p(r) - p_0) dr + \frac{p_0}{x_{R\bullet}} (1 - \phi) \quad (3.3)$$

où $\phi = \pi R^2/s$ est la fraction volumique occupée par les pores (section d'un pore fois la fluence). Cette fraction volumique étant toujours beaucoup plus petite que 1, x_a tend vers $p_0/x_{R\bullet}$. Lorsqu'un ion lourd traverse le film de PVDF, il y dépose une quantité importante d'énergie (dose). Cette énergie se répartit radialement à la trajectoire de l'ion et se dissipe en formant des radicaux. Si les radicaux formés ne diffusent pas dans la membrane et que leur quantité croît avec la dose déposée $D(r)$, on s'attend à une décroissance radiale de $p(r)$. Par contre, quelle que soit la forme de $D(r)$, une diffusion rapide de certains radicaux peut conduire à leur répartition homogène dans la membrane. Dans notre cas, ces radicaux représenteraient selon cette hypothèse environ 20% de la quantité totale. Cette diffusion rapide peut correspondre soit à la diffusion individuelle de petites molécules radicalaires, soit à un mode coopératif de diffusion de leur électron célibataire.

La fraction $f = 1 - x_a$ est celle des radicaux prélevés par l'attaque chimique. Elle s'écrit :

$$f(R) = \frac{2\pi}{s x_{R\bullet}} \int_0^R r(p(r) - p_0) dr + \frac{p_0 \phi}{x_{R\bullet}} \quad (3.4)$$

L'augmentation de f avec le rayon des pores est due à la fraction $p(r) - p_0$ des radicaux à la fois stable thermiquement (ceux de la deuxième zone dont il était question plus haut) et spatialement. Cette fraction est représentative de la dose $D(r)$ déposée en r . Par simulations de type Monte-Carlo, plusieurs auteurs [13, 14] prévoient au delà d'un "coeur de trace" de longueur a , une décroissance en $1/r^2$ de la dose déposée. Sous l'hypothèse que la quantité de radicaux produits en un lieu r est proportionnelle à $D(r)$ [10], l'Eq.3.4 donne $f(R/a > 1) \propto \ln(R/a)$. La Figure 3.8 montre que nos données sont compatibles avec cette augmentation logarithmique de la quantité de radicaux prélevée.

Conclusion

L'irradiation par des ions lourds d'un film de polymère l'endommage en créant des radicaux sur des distances radiales de l'ordre du micromètre. Lorsqu'elle est contrôlée et stoppée en vue d'obtenir des pores de faible rayon, l'attaque chimique de la trace ne prélève qu'une petite partie du volume endommagé et des radicaux qu'il contient. Cependant dans la plupart des cas, l'attaque chimique provoque des réactions d'annihilation des radicaux qui ne résistent pas à ce traitement.

Nous avons montré ici par une étude RPE qu'une des originalités du PVDF- β est de favoriser la stabilité de ces radicaux qui subsistent même après l'attaque chimique. D'un point de vue quantitatif, nos résultats sont compatibles avec la décroissance radiale en $1/r^2$

qui est prévue théoriquement pour la dose déposée lors de l'irradiation par un ions lourd. Ils montrent également la présence d'une fraction d'environ 20% de radicaux répartis de façon homogène dans le film.

Ces radicaux présents après attaque chimique et qui sont proches de la paroi du pore permettront d'initier des réactions de greffage d'un polymère, autorisant ainsi une chimie sélective dans le pore (voir chapitre 4 et 5).

Bibliographie

- [1] K. Makuuchi, T. Seguchi, T. Suwa, T. Abe, and N. Tamura. Radioinduced crosslinking of poly (vinylidene fluoride). *Nippon Kagaku Kaishi*, 1973(8), 1973.
- [2] K. Makuuchi, M. Asano, and T. Abe. Effect of evolved hydrogen fluoride on radiation-induced crosslinking and dehydrofluorination of poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 14(3) :617–625, 1976.
- [3] A. Fina, A. Le Moël, J.-P. Duraud, M.T. Valin, C. Le Gressus, Balanzat E., Ramillon J.M., and Darnez C. Surface Processes Occurring on PVDF Under Energetic Ion Irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 42(1) :69–75, 1989.
- [4] L. Torrisi and G. Foti. Kev ion beam irradiation of polyvinylidene fluoride (PVDF). *Radiation Effects and Defects in Solids*, 133(4) :247–257, 1995.
- [5] N. Betz, A. Le Moël, E. Balanzat, JM Ramillon, J. Lamotte, JP Gallas, and G. Jaskierowicz. A FTIR study of PVDF irradiated by means of swift heavy ions. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 32(8) :1493–1502, 1994.
- [6] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Le Moël, and N. Betz. Physico-chemical modifications induced in polymers by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 91(1-4) :140–145, 1994.
- [7] S. Bouffard, N. Betz, and E. Balanzat. Swift heavy ion modification of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 105(1) :46–54, 1995.
- [8] V. Chailley, E. Balanzat, and E. Dooryhee. Amorphization kinetics of poly (vinylidene fluoride) on high-energy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 105(1) :110–114, 1995.
- [9] A. Le Bouedec, N. Betz, S. Esnouf, and A. Le Moël. Swift heavy ion irradiation effects in alpha poly (vinylidene fluoride) : spatial distribution of defects within the latent track. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1) :89–96, 1999.
- [10] C. Aymes-Chodur. *Radiogreffage de fluoropolymères en vue de l'obtention de surfaces hémocompatibles*. PhD thesis, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 1998.
- [11] C. Aymes-Chodur, S. Esnouf, and A. Le Moël. ESR Studies in-Irradiated and PS-Radiation-Grafted Poly (vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 39 :1437–1448, 2001.
- [12] V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, R. Gregorio Filho, D.L. Chinglia, and A.S. Pouzada. Influence of the processing conditions and corona poling on the morphology of β -PVDF. *Electrets, 2005. ISE-12. 2005 12th International Symposium on*, pages 161–164, 2005.
- [13] M.P.R. Waligorski, R.N. Hamm, and R. Katz. The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 11(6) :309–319, 1986.

- [14] B. Gervais and S. Bouffard. Simulation of the primary stage of the interaction of swift heavy ions with condensed matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 88(4) :355–364, 1994.

Chapitre 4

Greffage induit par irradiation électronique

Sommaire

4.1	Avantages et paramètres du radio-greffage	78
4.2	Polymérisation de l'acide acrylique	82
4.3	Greffage de films irradiés par des électrons	85
4.3.1	Phénomène de "front de greffage"	85
4.3.2	Influence de la concentration en monomère	86
4.3.3	Influence du solvant	90
4.3.4	Migration de l'acide acrylique	92
4.4	Etude de la polymérisation en solution en présence d'agent de transfert	93
4.4.1	Rôle de l'agent de transfert	93
4.4.2	Paramètres de polymérisation	94
4.4.3	Longueur des chaînes	96
4.5	Effet de l'agent de transfert sur les films radio-greffés	99
	Conclusion	101
	Bibliographie	102

De nombreuses études sur le radio-greffage du poly(tétrafluoréthylène) (PTFE, Téflon), ont été menées par A. Chapiro [1, 2, 3] dès 1959. Tout comme le PVDF, le PTFE est un polymère fluoré inerte et insoluble dans la plupart des solvants communs ce qui rendait remarquable sa capacité à gonfler après radio-greffage de styrène ou de méthylméthacrylate (MMA). L'essor de ces fluoropolymères chimiquement modifiés fût motivé par la recherche d'un autre polymère capable de remplacer le coûteux Nafion dans des applications de piles à combustibles [4]. Les fluoropolymères radio-greffés sont également utilisés comme membrane d'ultrafiltration chargée [5], dans le traitement de déchets [6], et pour des applications biomédicales [7, 8]. Pour toutes ces applications, la principale motivation est la modification des propriétés de surface des fluoropolymères dont parmi eux, le PVDF. On utilise pour cela le greffage radiochimique.

Le PVDF possède des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques intéressantes (cf chap.1) mais son hydrophobicité peut gêner son utilisation en milieux aqueux. Le greffage est une solution efficace pour rendre un polymère hydrophile. Les rayonnements ionisants tels que les électrons permettent l'amorçage de monomères vinyliques tel que l'acide acrylique.

4.1 Avantages et paramètres du radio-greffage

Le terme radio-greffage est utilisé lorsque le processus est initié par des radicaux créés préalablement par un rayonnement ionisant. Ce processus présente de nombreux avantages si on le compare à des techniques conventionnelles mais il est également très complexe car de nombreux paramètres peuvent intervenir. Le greffage peut se faire selon deux voies : l'une directe lors de laquelle la création des centres actifs se produit simultanément au greffage, l'autre indirecte pour laquelle les deux étapes sont successives.

- Le greffage direct est une méthode au cours de laquelle les radicaux créés par irradiation sont instantanément consommés par le monomère. On parle alors de polymérisation *in-situ*. Les radicaux sont générés au niveau du polymère et des unités monomériques. Cette technique est très efficace mais favorise la formation d'homopolymère. La formation excessive d'homopolymère est un frein à la progression du greffage dans le matériau et induit des étapes de purifications supplémentaires.
- Une méthode alternative est le greffage indirect. Le processus de radio-greffage nécessite deux étapes successives : l'irradiation, puis le greffage. On parle de *post*-polymérisation. Selon la stabilité des radicaux créés dans la matrice polymère, une congélation des films sous atmosphère inerte est souvent nécessaire.

Les sites actifs (radicaux, espèces chimiques...) peuvent être formés par différentes méthodes dont les traitements plasma [9, 10, 11], photoinduits (UV) [12], rayonnement de haute énergie [13]. Différentes méthodes de polymérisation sont couramment utilisées : les méthodes dites conventionnelles c'est-à-dire en présence d'initiateurs ou de catalyseurs lorsque les sites actifs sont des espèces chimiques, par voie thermique ou photochimique pour des sites actifs radicalaires. Dans la plupart des cas, la polymérisation n'est pas

parfaitement contrôlée. Les méthodes de polymérisation par radio-greffage présentent de nombreux avantages [14] :

1. La possibilité de polymériser des monomères difficiles à polymériser par des méthodes dites conventionnelles.
2. La facilité et l'efficacité de mise en oeuvre de la polymérisation sur support solide et/ou poreux. La pénétration des rayonnements dans la matière assure une homogénéité de la distribution volumique en sites actifs.
3. La préparation de matériaux ne contenant aucun résidus d'initiateurs, de catalyseurs ou autres composés couramment utilisés pour la préparation de polymères par d'autres méthodes et pouvant altérer leurs propriétés. Ces points sont particulièrement importants pour des polymères utilisés en électronique ou en médecine. Les techniques de polymérisations conventionnelles impliquent des méthodes de synthèses compliquées et coûteuses.
4. Des conditions expérimentales plus favorables et notamment la température qui est généralement imposée par les différents composés tels que les initiateurs ou les catalyseurs. Les propriétés du matériau peuvent ainsi être améliorées.
5. Un meilleur contrôle des réactions de polymérisation.

De nombreux facteurs influent sur le greffage induit par des rayonnements ionisants. Ainsi le taux de greffage peut dépendre de paramètres tels que les paramètres d'irradiations (type de rayonnement, dose absorbée, débit d'irradiation et atmosphère d'irradiation), de polymérisation (température de greffage, nature du monomère, concentration en monomère, solvant, inhibiteur, agent de transfert...) et les paramètres liés au substrat (épaisseur du film, cristallinité...). La Figure 4.1 liste de manière non exhaustive ces différents paramètres. L'effet de quelques uns d'entre eux est détaillé ci-dessous.

- *Nature du rayonnement/ Dose absorbée* : Le taux de greffage augmente avec la dose absorbée [15] dans le cas des fluoropolymères. Chapiro [1, 2] a mis en évidence pour la première fois ce phénomène avec l'étude du poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE ou Téflon) qui fût confirmé par la suite par de nombreux auteurs. Dans le cas de faibles doses, les taux de greffage sont approximativement linéaires à la dose, cependant pour de fortes doses, une diminution du taux de greffage est observée comme le montre Clochard et al. (Fig. 4.2) [16]. Dans le cas du PVDF, cette diminution s'explique par l'existence d'une dose-gel, aux alentours de 20 kGy [17], au-delà de laquelle le polymère réticule limitant ainsi l'accès aux radicaux, lors du greffage.
- *Ajout d'un inhibiteur d'homopolymérisation* : La formation d'homopolymère a souvent lieu au détriment des réactions de greffage. Une formation excessive d'homopolymère peut engendrer une diminution du taux de greffage du fait de l'augmentation de la viscosité à proximité des zones de greffage limitant ainsi l'accès du monomère aux sites actifs. Les sels métalliques tels que le Sel de Mohr, FeCl_3 et CuCl_2 sont couramment utilisés comme inhibiteurs d'homopolymérisation de monomères vinyliques. Par exemple Taher et al. [18] ont démontré leur efficacité lors de la préparation de fluoropolymères greffés. Typiquement la concentration en sels ne dépasse pas 1% en poids.

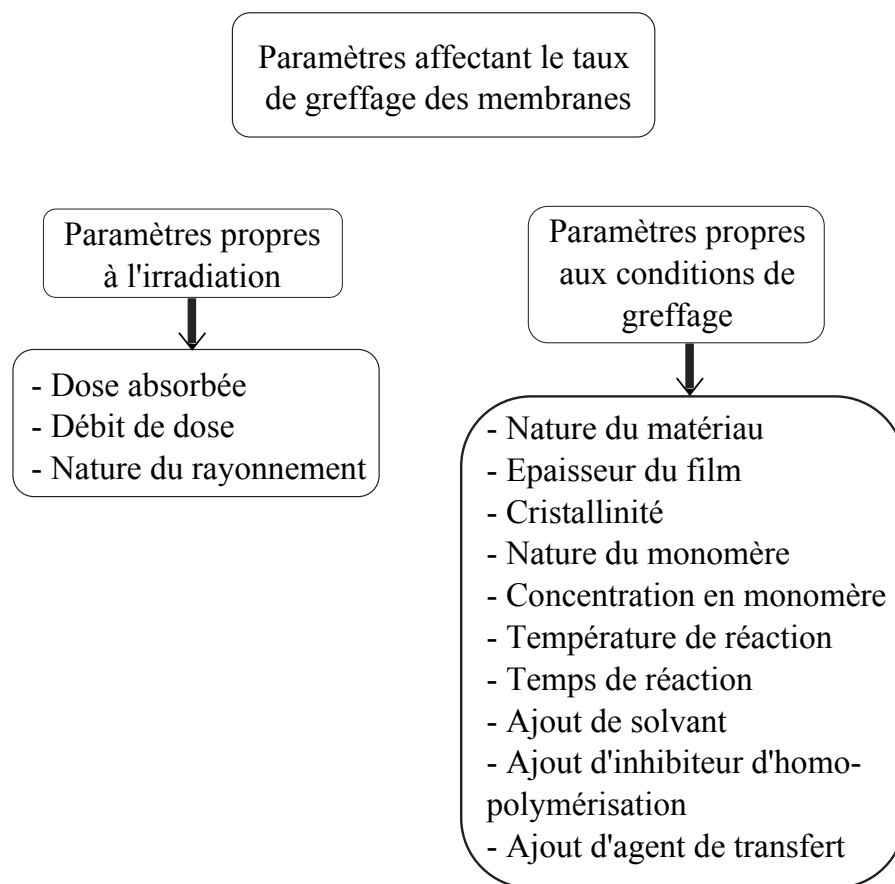


FIGURE 4.1 – Paramètres influençant le taux de greffage.

- *Epaisseur du film* : Généralement, la vitesse de greffage décroît quand l'épaisseur du film augmente [19] ce qui a pour conséquence une diminution des taux de greffage. Le monomère met ainsi plus de temps à atteindre le centre du film lorsque celui-ci est épais. Le greffage à partir de la surface du film s'effectue plus rapidement que le greffage dans le film, dont la vitesse est limitée par la migration du monomère [20, 21]. Les deux phénomènes se produisent simultanément.
- *Concentration en monomère/Ajout de solvant* : La modification de la concentration en monomère lors du greffage entraîne des variations de la cinétique de la polymérisation. L'addition de solvants peut modifier la viscosité de la solution et donc l'effet gel.
- *Effet de la température* : Les cinétiques de greffage sont généralement influencées par la température de greffage mais conservent la même allure générale. On note deux régimes de greffage : une augmentation rapide de la vitesse de greffage suivie d'un palier (saturation). La vitesse initiale de greffage augmente avec la température alors que le taux de greffage à saturation décroît. Un tel comportement est interprété par

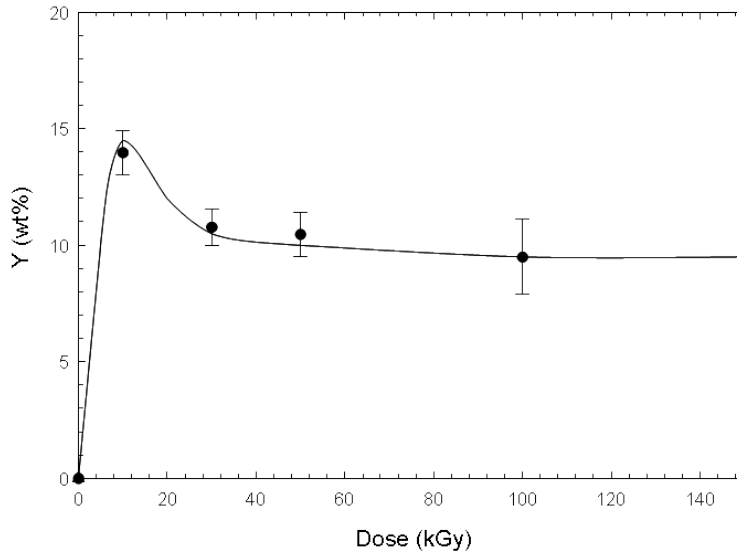


FIGURE 4.2 – Evolution du taux de greffage en fonction de la dose adsorbée, $[AA] = 100\%$ vol., $[SeldeMohr] = 0.25\%$ poids, 1 h de greffage à $60^\circ C$. La ligne est un guide pour les yeux.

la compétition entre deux facteurs [22] : la migration du monomère et la stabilité des radicaux avec la température. En effet, les vitesses d'initiation, de propagation, et une migration du monomère jusqu'aux centres actifs sont favorisées par la température, ce qui a pour conséquence une augmentation locale de la concentration en monomère à proximité des chaînes en croissance. Pour des taux de greffage élevés, le gonflement du film favorise la rencontre entre deux chaînes en croissance, c'est-à-dire l'étape de terminaison au cours de laquelle le taux de greffage arrive à saturation. Le second facteur, antagoniste au premier, est la diminution de la quantité de centres actifs par des phénomènes de recombinaison au détriment des réactions avec le monomère ce qui a pour conséquence d'abaisser le taux de greffage à saturation.

Le protocole de radio-greffage est détaillé en annexe A. Le taux de greffage est déterminé par pesée :

$$Y = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (4.1)$$

avec m_f la masse du film après greffage et m_i la masse initiale.

Cette étape est systématiquement complétée par des analyses Infra-rouge à transformée de Fourier (en transmission ou en réflexion), par une mesure de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon afin de mesurer l'effet du greffage sur la structure du matériau. Nous avons pour cela utilisé un monomère unique : l'acide acrylique connu pour ces propriétés de polymère pH-stimulable.

4.2 Polymérisation de l'acide acrylique

La réaction de polymérisation de l'acide acrylique induite par des rayonnements ionisants s'effectue selon un mécanisme de polymérisation radicalaire en chaîne qui se déroule en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison, qui sont détaillées Figure 4.3. A chaque étape i correspond une vitesse v_i et une constante k_i . L'étape d'amorçage comporte deux phases : la première est la décomposition de l'amorceur en radicaux libres qui réagissent dans un deuxième temps avec les molécules de monomères ; dans notre cas, les radicaux sont créés par interaction des rayonnements ionisants avec le PVDF, puis consommés lors de l'étape de greffage par des molécules d'acide acrylique pour former des chaînes initiées. L'étape de propagation correspond à l'addition de monomère M sur la chaîne macromoléculaire en croissance PM_n^\bullet . L'étape de terminaison peut se faire soit par recombinaison, soit par dismutation.

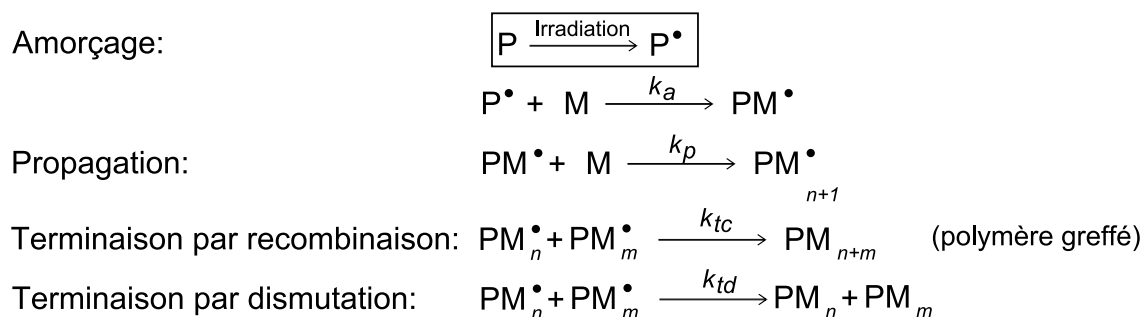


FIGURE 4.3 – Mécanisme réactionnel de radio-greffage. P désigne le polymère, P^\bullet les radicaux formés par irradiation, PM^\bullet la chaîne initiée, M le monomère, PM_n^\bullet et PM_m^\bullet les chaînes en croissance.

Les équations cinétiques de la polymérisation supposent que :

- Les systèmes sont homogènes.
- k_p et k_t sont indépendants de la taille de la chaîne qui porte le radical et ne dépendent que de la température.
- La quantité de monomères consommés pendant la phase d'amorçage est négligeable, par rapport à ceux consommés pendant la phase de propagation.
- La concentration en radicaux libres est constante (état stationnaire).

Aux trois étapes principales de la polymérisation radicalaire (amorçage, propagation, terminaison), on peut ajouter un certain nombre de réactions secondaires entre la chaîne en croissance et les différentes molécules présentes (amorceur, monomère, solvant ou agent de transfert), comme les réactions de transfert de chaîne. Le principe de ces réactions de transfert est le suivant : le centre actif de la chaîne en croissance est transféré à une autre molécule (monomère, amorceur, solvant ou agent de transfert)(Fig. 4.4). Cette molécule est

alors transformée en radical capable de réamorcer la polymérisation. La chaîne en croissance va ainsi capter un atome, généralement un hydrogène, faiblement lié au monomère, au solvant ou à l'agent de transfert. Par ce phénomène, on assiste à l'arrêt de la croissance de la chaîne. La longueur moyenne de la chaîne en croissance et le degré moyen de polymérisation en seront donc diminués, on observe alors une diminution du taux de greffage [3, 4]. Pour des transferts de chaîne classiques, k_a est équivalent à k_p , d'où une vitesse de polymérisation inchangée.

Réactions de transfert

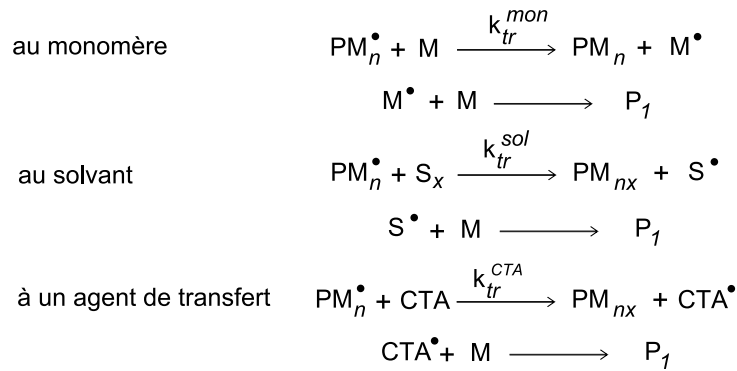


FIGURE 4.4 – Réactions secondaires : transfert au monomère, au solvant et à un agent de transfert.

Les paramètres détaillés dans le paragraphe précédent peuvent affecter les constantes de vitesse modifiant le matériau final. Il existe très peu de données concernant la cinétique de polymérisation de l'acide acrylique (AA)(tableau 4.1) comparé à des monomères comme le styrène ou le méthyl méthacrylate. Ceci est probablement la conséquence des difficultés rencontrées pour contrôler la polymérisation de monomères polaires (particulièrement ceux capables de former des liaisons hydrogène) tels que les acides carboxyliques, pour lesquels le rôle du solvant est important.

TABLE 4.1 – Constante de vitesse de propagation et de terminaison de la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique à 23°C, d'après [23].

k_p (L/mol/s)	$10^{-6} k_t$ (L/mol/s)	Conditions
650 ± 85	260 ± 27	aq. NaOH, pH=7.9
3150 ± 140	260 ± 26	aq. NaOH + 1.5M NaCl, pH=7.9
6600 ± 925	210 ± 20	aq. NaOH, pH=11
2500 ± 380	225 ± 23	aq. NaOH, pH=13.6

La polymérisation par laser pulsé (PLP) couplée à une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) donne accès à des données cinétiques notamment les constantes de propagation (k_p). Les radicaux libres sont créés par impulsion laser en présence de monomère et d'un photoinitiateur. Le nombre d'impulsions est généralement choisi de façon

à obtenir un faible taux de conversion, d'environ 2-3%. De ces expériences [24, 25, 26], ressort un effet combiné de la température et de la concentration en monomère. La constante de propagation, (k_p), augmente avec la température de réaction et est généralement plus importante dans l'eau que dans d'autres solvants tels que le méthanol ou l'acide acétique. D'après ces mêmes expériences, pour des concentrations de 5, 10, 20 et 40% en AA, la constante k_p , indépendante de la concentration en initiateur, diminue lorsque la concentration en monomère augmente.

TABLE 4.2 – Constantes de vitesse de propagation déterminées par analyse PLP-SEC, dans l'eau, d'après [24, 25].

[AA] % poids	Température (°C)	k_p (L/mol/s)
1	6.5	84 000-86 000
	19.5	123 000-132 000
2	6.5	94 000-100 000
	20.1	145 000
3	6.5	111 000-114 000
	20.1	158 000-163 000
	24.7	169 000-180 000
5	6.5	110 000-117 000
	20.1	143 000-166 000
10	6.3	85 000-89 000
	20.1	121 000-122 000
	25	130 000
20	25	100 000
40	25	60 000

ainsi,

[AA] = 5% poids :

$$\ln(k_p) = (18.4 \pm 0.78) - (1905 \pm 218) T^{-1} \quad (/K) \quad (275.7 < T < 293.1) \quad (4.2)$$

[AA] = 10% poids :

$$\ln(k_p) = (18.0 \pm 0.74) - (1848 \pm 209) T^{-1} \quad (/K) \quad (275.1 < T < 293.1) \quad (4.3)$$

[AA] = 20% poids :

$$\ln(k_p) = (16.34 - 1443) T^{-1} \quad (/K) \quad (275.3 < T < 298.1) \quad (4.4)$$

[AA] = 40% poids :

$$\ln(k_p) = (15.99 - 1467) T^{-1} \quad (/K) \quad (275.3 < T < 301.5) \quad (4.5)$$

La polymérisation de l'acide acrylique est également dépendante du degré d'ionisation et donc du pH de la solution. Pour les différentes expériences menées au cours de ce travail,

le pH est de l'ordre de 2 soit un degré d'ionisation $\alpha = 0.01$. D'après Anseth et al. [27], on a : $1500 < k_t$ (L/mol/s) < 50000 pour des taux de conversion décroissants ; $k_p = 2000$ L/mol/s et $k_t = 50000$ L/mol s pour une solution de $[AA] = 30\%$ dans l'eau à pH=2.2.

Devant l'étendue de l'intervalle des valeurs reportées dans la littérature, les données sont très difficilement transposables à notre système car la polymérisation de l'acide acrylique est fonction de nombreux paramètres tels que la concentration en monomère, le solvant, le pH de la solution (degré d'ionisation du polymère), la température, la nature des initiateurs.

4.3 Greffage de films irradiés par des électrons

Les paramètres influant sur le greffage sont nombreux. Dans cette partie, nous étudieront l'effet de quelques paramètres, à savoir la concentration en monomère, le solvant de polymérisation et la concentration en agent de transfert. Le protocole appliqué lors de chacune des expériences est détaillé en annexe A.

4.3.1 Phénomène de "front de greffage"

La répartition du poly(acide acrylique) dans une matrice de PVDF est observée à l'aide d'une sonde EDS (Energy Dispersive Spectrometry) couplée à un microscope électronique à balayage. La microanalyse X permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques des éléments en présence. Elle permet de réaliser des analyses chimiques ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Cette technique d'analyse nécessite une préparation particulière des échantillons, en trois étapes :

- **Le dopage** : les éléments détectés par cette sonde se trouvent entre le béryllium et l'uranium. L'hydrogène ne peut donc pas être analysé, ce qui nécessite un traitement préalable des échantillons. Le potassium forme avec l'acide acrylique un complexe stable. Les films de PVDF greffés sont ainsi dopés par action d'une solution de tBuOK. Le complexe formé, $-\text{CH}_2\text{-CO-OK}$, peut-être analysé par la microsonde.
- **Réalisation d'une résine** : la faible épaisseur du film rend nécessaire l'inclusion du film greffé dans une résine époxy,
- **Coupes** : Les résines sont coupées au microtome. L'obtention d'une coupe plane est un point clé.

La Figure 4.5 illustre le phénomène de "front de greffage". Ces images représentent le profil de concentrations des atomes de fluor (représentés en bleu) caractéristiques du PVDF et des atomes de potassium (en rouge) caractéristiques de l'acide acrylique dopé, dans l'épaisseur d'un film de PVDF- α d'épaisseur $25 \mu\text{m}$ pour deux taux de greffage différents (8.8% et 40.8%). On constate pour le taux de greffage de 8.8% que la proportion d'atomes de potassium est plus importante sur les bords qu'au centre du film, tandis que pour un taux de greffage de 40.8%, les atomes de potassium pénètrent toute l'épaisseur du film. Ce résultat suggère une progression des chaînes de poly(acide acrylique) de la surface du film jusqu'au coeur. Nous savons par ailleurs que l'acide acrylique n'est pas un solvant

du PVDF. Il se forme donc, lors d'une première étape, une couche superficielle de chaînes greffées. Ces zones nouvellement greffées vont gonfler sous l'effet du solvant, déformer la matrice PVDF et ainsi favoriser la migration de l'acide acrylique progressivement vers le coeur du film jusqu'à ce que "le front de greffage" atteigne le centre du film.

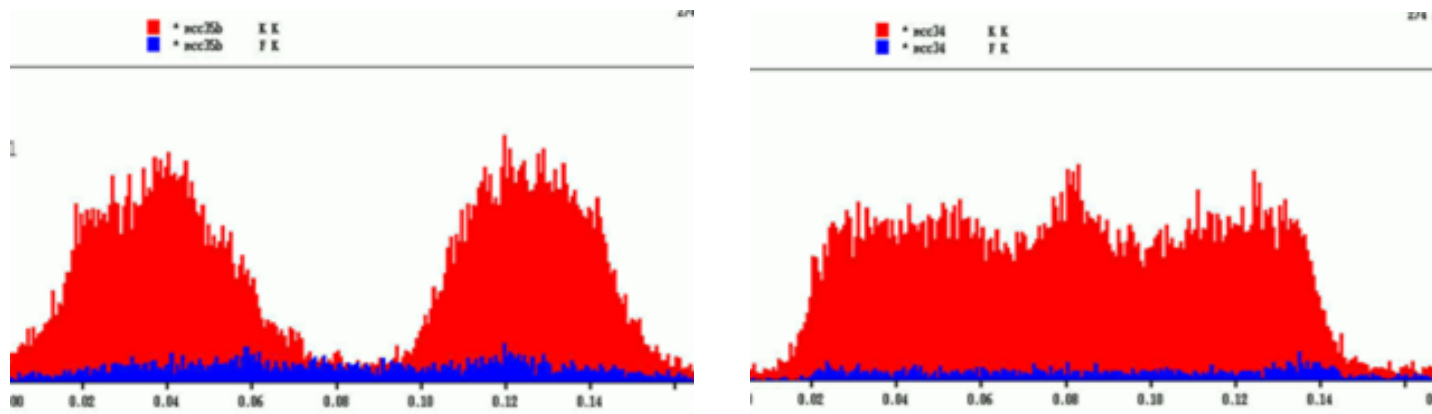


FIGURE 4.5 – Profils de concentration du potassium (en rouge) et du fluor (en bleu) dans l'épaisseur d'un film de PVDF pour deux taux de greffage différents du PAA. Obtenus par analyse EDS après dopage au *tBuOK*. Films de PVDF- α , épaisseur 25 μm , irradiés par des électrons 150 kGy, radio-greffés dans l'eau. Les taux de greffage sont de 8.8% (à gauche) et 40.8% (à droite). D'après [16].

4.3.2 Influence de la concentration en monomère

L'irradiation par les ions lourds ou les électrons forme des radicaux amorçant le radio-greffage. La vitesse de formation des radicaux est fonction du débit de dose du rayonnement absorbé et du nombre de radicaux créés par unité de dose absorbée par le polymère irradié. La constante de propagation k_p est très influencée par les paramètres de polymérisation et notamment la température, le solvant et la concentration en monomère. Dans le cadre de ces expériences, certains paramètres restent constants : la température (60°C), la présence d'un inhibiteur (le sel de Mohr, 0.25% en poids), le solvant (eau). Notons que la quantité de radicaux disponibles dans le matériau est initialement la même. Tout au long de cette partie nous comparerons le PVDF- α et le PVDF- β .

L'effet de la concentration en monomère sur le greffage de films de PVDF- β irradiés aux électrons est montré Figure 4.6. Cette courbe contient trois parties : la première correspond à une augmentation linéaire du taux de greffage avec la concentration en acide acrylique jusqu'à environ 65% ; elle est suivie d'une augmentation plus importante du taux de greffage avec la concentration en acide acrylique (jusqu'à $[AA] = 85\%$, correspondant à un taux de greffage de 400% environ) ; enfin pour des concentrations supérieures en acide acrylique le taux de greffage diminue brutalement. L'allure générale de cette courbe a déjà été observée pour un PVDF- α [16]. Aymes-Chodur [28] a montré que l'augmentation du taux de greffage s'accompagne d'une consommation en radicaux. Le PVDF est un maté-

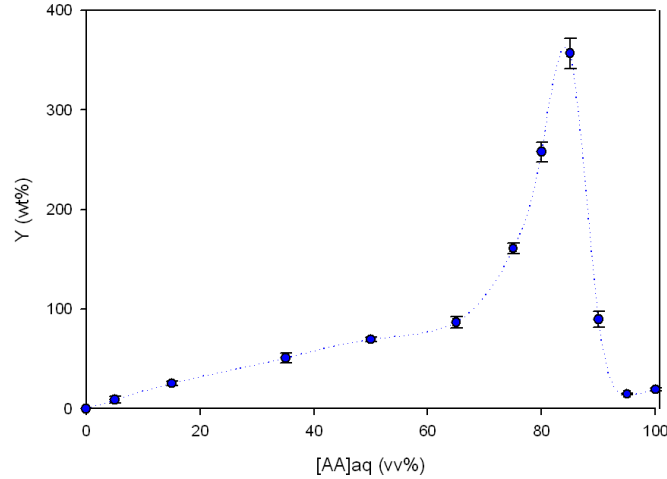


FIGURE 4.6 – Taux de greffage en fonction de la concentration en acide acrylique [AA] pour un PVDF- β 9 μ m irradié par des électrons à une dose de 100 kGy. La ligne est un guide pour les yeux.

riau semi-cristallin. La stabilité des radicaux dépend de leur localisation dans la matrice polymère. En effet, les radicaux les moins stables sont situés dans les parties amorphes du PVDF et seront consommés rapidement. La phase cristalline contient les radicaux les plus stables et les moins accessibles. Elle est perturbée par les chaînes en croissance et l'eau qui les accompagne, libérant ainsi progressivement ces radicaux qui eux-même favorise le greffage. La croissance des chaînes de PAA résulte de cet effet d'amplification dans lequel le solvant joue un rôle primordial en facilitant la migration des monomères d'acide acrylique dans la matrice de PVDF. Ceci se traduit par une augmentation du taux de greffage. Dans une seconde partie, on peut observer sur la courbe 4.6, une augmentation brutale du taux de greffage jusqu'à un maximum correspondant à un taux de transport maximum, soit une mole d'acide acrylique pour une mole d'eau. Ce maximum peut également résulter de l'effet Trommsdorf-Norrish ou effet gel qui se traduit par une auto-accelération de la polymérisation liée à l'augmentation de la viscosité du milieu. Cet effet se produit aux fortes concentrations en monomère. Pour l'éviter, il est préférable de travailler en milieu dilué. Au-delà de cette concentration pour laquelle le taux de greffage est maximum, celui-ci chute brutalement. La quantité d'eau qui accompagne les chaînes de PAA en croissance dans le PVDF n'est plus suffisante par rapport à la quantité de monomère pour assurer le transport et la migration du monomère. La concentration en radicaux accessibles chute et les réactions de terminaison des chaînes deviennent prépondérantes devant la propagation.

L'effet de la concentration en solvant est illustré Figure 4.7. Le profil de concentration de gauche concerne un film greffé avec 5% d'acide acrylique (soit 95% d'eau). Déjà, à cette faible concentration en acide acrylique, celui-ci pénètre jusqu'au coeur du film bien que le taux de greffage ne soit que de 10%. Pour un greffage sans solvant, le taux de greffage est inférieur à celui auquel on pouvait s'attendre en extrapolant le taux de greffage obtenu

pour les faibles concentrations en acide acrylique (c-à-d jusqu'à 65% en acide acrylique). Ceci s'explique par la migration de l'acide acrylique dans le film qui semble plus difficile sans la présence d'eau, comme l'atteste le profil de concentration en acide acrylique qui n'est pas uniforme dans toute l'épaisseur du film mais plus élevée sur les bords (profil de concentration de droite Fig. 4.7). Ceci démontre l'effet du solvant sur la migration du monomère *via* les chaînes en croissances gonflées par l'eau.

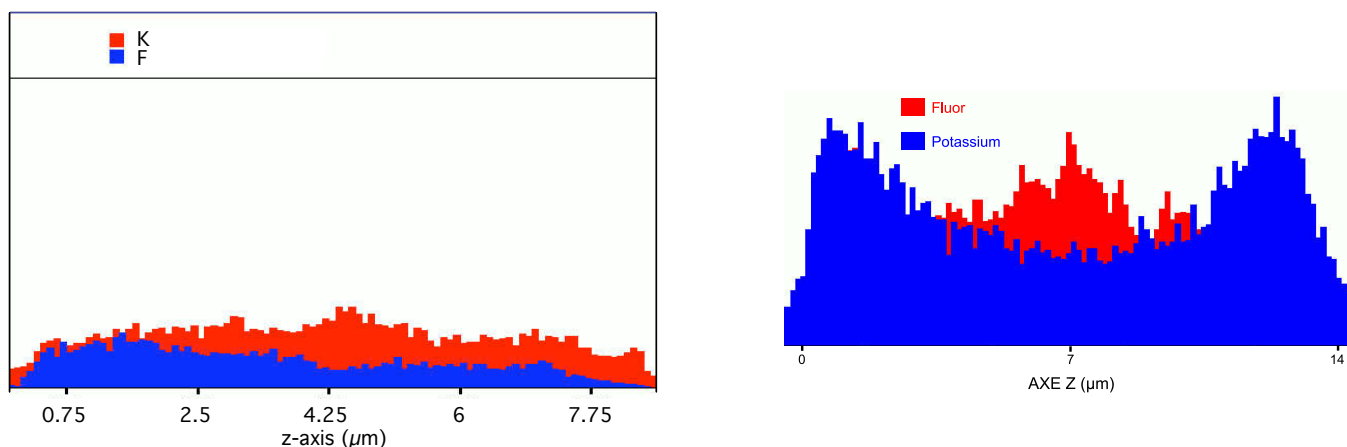


FIGURE 4.7 – Profils de concentration du potassium (en bleu) et du fluor (en rouge) dans l'épaisseur d'un film de PVDF-g-PAA, initialement irradié aux électrons (100 kGy), radio-greffé 1 h à 60°C à 5% dans l'eau (à gauche) et 100% (à droite) en présence de 0.25% de sel de Mohr puis dopé au tBuOK. Les taux de greffage sont respectivement de 10 et 23%.

La concentration en acide acrylique a également un effet sur la structure du film. Le PVDF est insoluble dans la plupart des solvants et monomères. Pourtant, on observe une déformation mécanique du film après greffage. Cette déformation n'est pas la même suivant la phase du PVDF utilisé. En effet, contrairement au PVDF- α pour lequel la déformation a lieu dans les 3 dimensions quand $[AA] < 80\%$ et en épaisseur uniquement lorsque $[AA] > 90\%$, le PVDF- β ne se déforme qu'en épaisseur (Fig. 4.8) quelle que soit la concentration en acide acrylique. On pourrait alors imaginer que les cristallites d'un film de PVDF β exercent une telle pression que le degré de liberté des chaînes de poly(acide acrylique) en croissance s'en trouve affecté ; les chaînes s'orientent alors d'elles-mêmes, parallèlement aux cristallites (Fig. 4.9, Fig. de droite).

Une étude XPS déjà réalisée au sein du Laboratoire pour un film de PVDF- α [16] radio-greffé dans une solution pure d'acide acrylique, montre que la surface de PVDF est entièrement recouverte de poly(acide acrylique). Selon les mêmes conditions de greffage nous avons réalisé par XPS (méthode détaillée en annexe D) une analyse des 5 premiers nanomètres de la surface d'un film de PVDF- β . Les raies C_{1s} et F_{1s} obtenues sont présentées Figures 4.10 et 4.11. Les différents paramètres obtenus pour ces spectres sont résumés dans le tableau D.2, dans l'annexe D. D'après cette analyse XPS, la structure radio-greffée obtenue n'est pas une structure en sandwich c'est-à-dire couche de PAA/couche de PVDF/couche

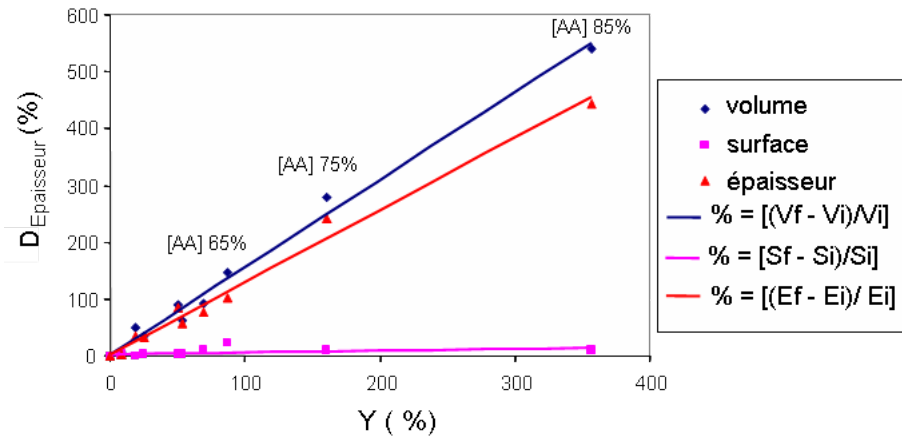


FIGURE 4.8 – Déformation du PVDF- β $9\mu\text{m}$ après radio-greffage (irradié par des électrons à 100kGy , puis radio-greffé à différentes concentrations en acide acrylique). Cette déformation est fonction du taux de greffage obtenu.

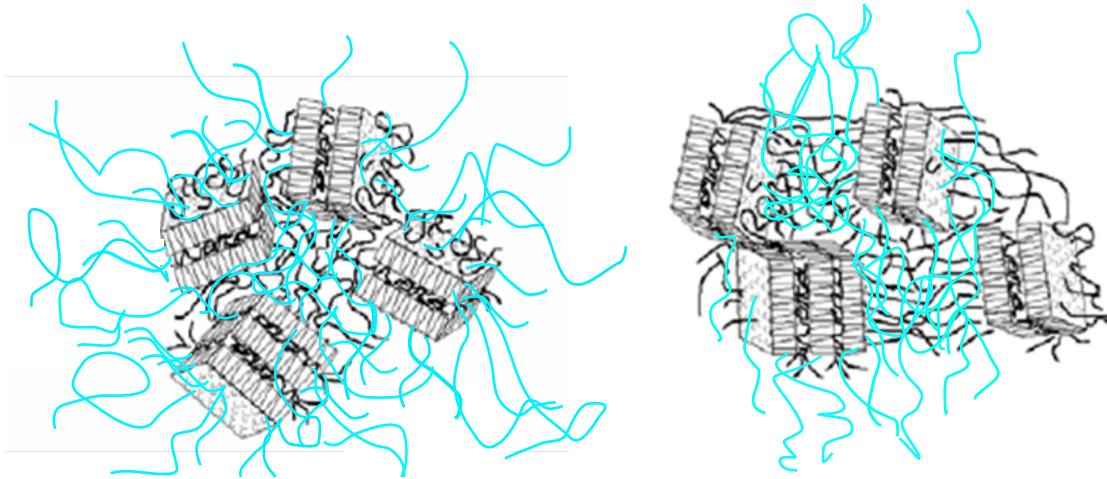


FIGURE 4.9 – Schéma de l'orientation du greffage, pour un PVDF- α (Fig. de gauche) et un PVDF- β orienté (Fig. de droite)

de PAA, comme obtenue pour la PVDF- α . La présence de fluor (Fig.4.11) après radio-greffage s'explique par la présence d'une zone de mixité entre les chaînes de PVDF et de poly(acide acrylique). Le taux de recouvrement calculé pour cet échantillon, c'est-à-dire la proportion de poly(acide acrylique) à la surface du matériau, est de 77.6%. Pour limiter la migration de PAA dans le film, plusieurs solutions peuvent être envisagées : travailler sur un PVDF de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur ou jouer sur la nature du solvant de greffage. La première solution n'a pas été choisie car la fabrication de membranes nanoporeuses de cette épaisseur nécessite des temps d'attaque plus importants (plusieurs heures) ce qui rend difficile l'obtention de nanopores cylindriques. Nous avons donc étudié dans un second cas,

l'influence sur le greffage d'un non-solvant du PAA, le THF (tétrahydrofurane).

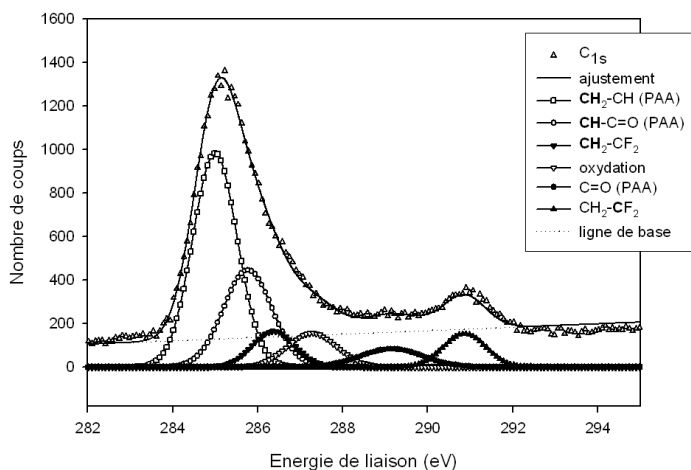


FIGURE 4.10 – Raie C_{1s} du spectre XPS d'un film de PVDF- β irradié par des électrons puis radio-greffé en présence d'une solution pure d'acide acrylique. Le taux de greffage obtenu est de 20%.

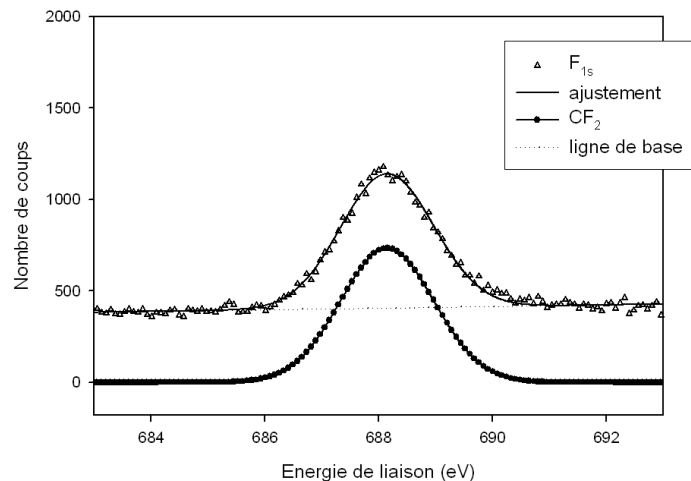


FIGURE 4.11 – Raie F_{1s} du spectre XPS d'un film de PVDF irradié aux électrons puis radio-greffé en présence d'une solution pure d'acide acrylique. Le taux de greffage obtenu est de 20%.

4.3.3 Influence du solvant

Dans le cas de polymérisation radicalaire, la constante de propagation k_p peut être affectée car plusieurs paramètres peuvent intervenir : la polarité, les interactions polymère-solvant, les interactions monomère-solvant, et la concentration locale en monomère. Le solvant joue donc un rôle très particulier dans le processus de radio-greffage. Son influence a été étudiée par Grasselli et al. [29] pour un PVDF- α , 25 μm radio-greffé en présence d'une solution de 25% en acide acrylique. La Figure 4.12 met en exergue l'influence du solvant, dont le comportement en solution influe sur la polymérisation et donc sur la structure mécanique et physique du matériau final. D'après ces résultats, certains solvants, tels que l'eau et le méthanol, déforment de façon significative le matériau alors que d'autres, comme le THF ont un effet réduit. Cette déformation est liée au taux de greffage qui, dans les mêmes conditions, évolue de manière significative selon le solvant de réaction. Les différences observées sont caractéristiques d'un greffage qui s'effectue préférentiellement en surface ou en volume.

Le poly(acide acrylique) est un polymère insoluble dans son monomère, par conséquent les solvants utilisés devront être capables de gonfler les zones greffées pour permettre une migration du monomère dans le volume du polymère. Deux cas peuvent alors se présenter : un greffage en volume et un greffage en surface. Le premier cas de figure est représenté par l'utilisation d'un solvant du monomère et du polymère, l'eau. Le second, est un solvant du monomère et non du polymère, le THF. Le PAA est en effet très peu soluble dans le THF.

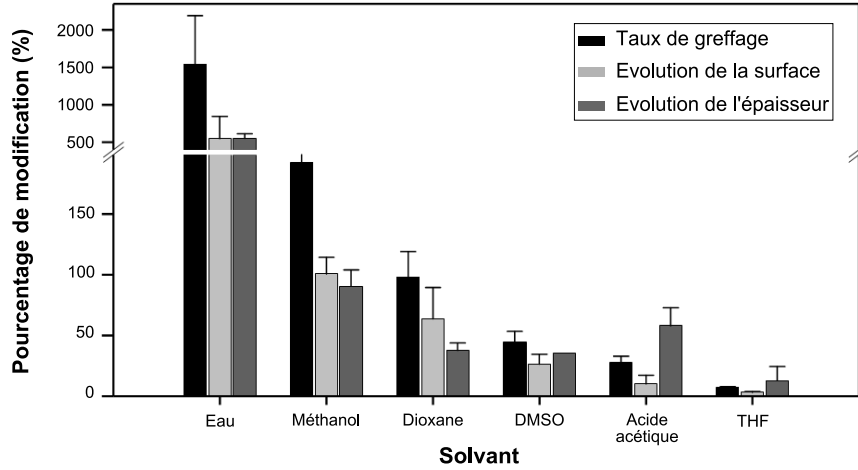


FIGURE 4.12 – Influence du solvant sur la modification physique d'un film de PVDF- α , $25\ \mu\text{m}$ avec $[AA] : [\text{solvant}] = 1 : 4$ (d'après [29]).

Nous avons donc choisi d'étudier cette polymérisation sur un PVDF- β ($9\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) dans ces deux solvants. Les résultats sont présentés Figure 4.13. La première observation

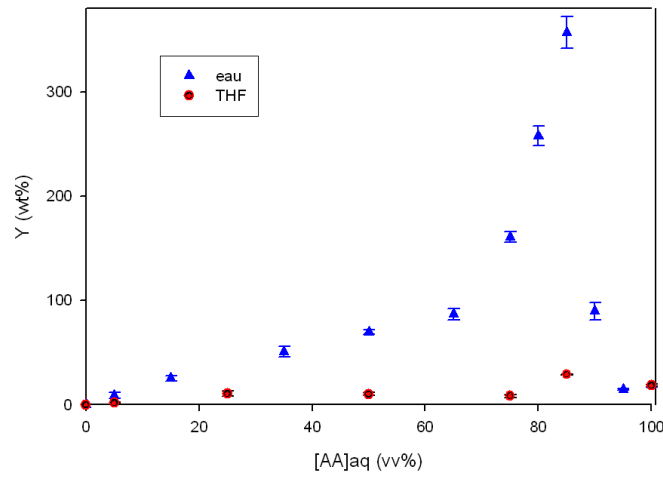


FIGURE 4.13 – Influence du solvant et de la concentration en acide acrylique sur le taux de greffage obtenu pour un PVDF- β , $9\ \mu\text{m}$ irradié préalablement aux électrons $100\ \text{kGy}$

concerne le taux de greffage ; celui-ci est beaucoup plus élevé dans l'eau que dans le THF. Notons qu'à des concentrations de 5% et 25% respectivement dans l'eau et le THF, le taux de greffage est identique, à savoir de 10%. La deuxième observation est qu'aucun pic

correspondant à un gonflement extrême de la matrice polymère au cours du greffage n'est visible dans le cas du THF. Le taux de greffage est indépendant de la concentration en acide acrylique. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de radicaux accessibles est la même quelles que soient les conditions initiales. Ces constatations renforcent l'idée d'un greffage localisé préférentiellement en surface pour une polymérisation effectuée en présence de THF et dans le volume du PVDF pour un solvant tel que l'eau.

4.3.4 Migration de l'acide acrylique

Cette partie vise à mieux comprendre la façon dont l'acide acrylique migre dans le film de PVDF et produit le greffage "en volume" observé lorsque le solvant utilisé est l'eau. Le "front de greffage" montre cette migration de l'acide acrylique : le greffage se produit initialement à la surface du film puis progresse dans l'épaisseur, par gonflement des zones greffées. Dans ce mécanisme, la qualité du solvant est primordiale : le poly(acide acrylique) n'est que partiellement soluble dans son monomère ; l'eau est un solvant du monomère et du polymère (tableau 4.3) ; tandis que le THF est un non-solvant du polymère.

TABLE 4.3 – *Solubilité de l'acide acrylique et du poly(acide acrylique).*

	acide acrylique	poly(acide acrylique)
Solvants	eau, solvants organiques	solvants polaires : eau, alcools (méthanol...), formamide, DMF, solutions alcalines diluées
Non-solvants		acide acrylique, hydrocarbonés, esters, acétone, THF

Comme précédemment, la comparaison des résultats obtenus dans les deux solvants suggèrent que la polymérisation est contrôlée par la migration du monomère dans la matrice polymère. L'acide acrylique contient des groupements carboxyliques capables de se lier par associations moléculaires *via* des liaisons hydrogène. Ces associations influent sur le comportement de l'acide acrylique lors de sa polymérisation [30]. Galperina et al. [31] ont montré que la constante de propagation se trouvait affectée par le solvant, par exemple à 20°, k_p est de 20 000 L/mol/s dans l'eau, 4200 dans le formamide et 50 dans le DMSO.

Les acrylates dont l'AA et le MAA (méthyle acrylamide) sont connus pour exister sous différentes formes selon le solvant : comme monomère, comme dimère, et comme oligomère linéaire (Fig. 4.14), associé à une molécule de solvant ou lié aux groupements carboxyliques d'une chaîne en croissance. Dans une solution de monomère pur et dans les solutions concentrées [30], l'acide acrylique est auto-associé sous forme de dimères cycliques (structure I) et d'oligomères linéaires (structure II). Les structures I et II sont en équilibre dynamique (Fig. 4.14). Dans les solvants pouvant s'associer par liaisons-H avec l'acide acrylique il se forme des agrégats monomères-solvants. Le poly(acide acrylique) agit alors comme "matrice" sur laquelle les unités monomériques s'associent par liaisons hydrogène pour former des structures de type III (Fig. 4.15). Dans ces conditions ces structures linéaires sont "accrochées"

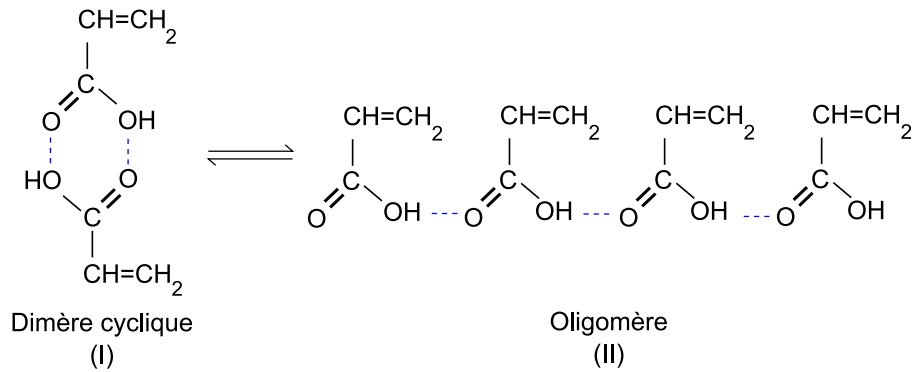


FIGURE 4.14 – Auto-association des molécules d'acide acrylique en milieu concentré.

et se propagent le long de la matrice pour enfin pénétrer progressivement dans le PVDF. On est dans le cas d'une propagation assistée par l'effet matrice.

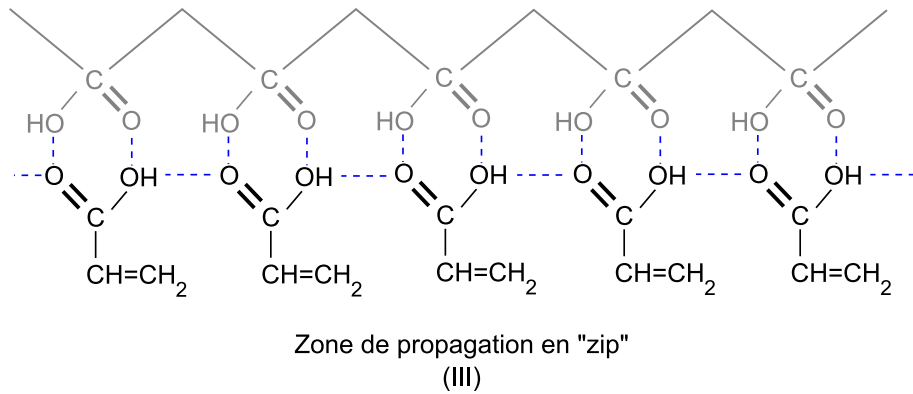


FIGURE 4.15 – Schéma de "l'effet matrice" défini par A. Chapiro [30].

4.4 Etude de la polymérisation en solution en présence d'agent de transfert

Une autre manière d'orienter le greffage en surface est de limiter la longueur des chaînes de polymère. De plus, le contrôle de la longueur des chaînes permettrait d'obtenir une couverture de la surface en polymère radio-greffé beaucoup plus homogène.

4.4.1 Rôle de l'agent de transfert

Les agents de transfert ont une grande importance industrielle, c'est par leur intermédiaire que l'on peut limiter les masses molaires des polymères. Il est en effet possible de provoquer volontairement des transferts de chaîne, afin de diminuer et contrôler la taille moyenne des chaînes de polymère formées, en ajoutant un agent de transfert lors de la

polymérisation. L'agent de transfert peut être un thiol, RSH, comme l'acide thiolactique (Fig. 4.16).



FIGURE 4.16 – Réaction de transfert en présence d'acide thiolactique.

Nous avons vu que parallèlement aux trois étapes de polymérisation radicalaire (amorçage, propagation et terminaison) il peut se produire des réactions de transfert du centre actif en croissance sur une autre espèce. Cette autre espèce peut être l'amorceur, le monomère, le solvant ou l'agent de transfert. Plus le rapport de la vitesse de transfert à la vitesse de propagation est élevé, plus les chaînes résultant de la polymérisation seront courtes.

Le degré de polymérisation, noté DP_n , s'écrit alors comme le rapport de la vitesse de polymérisation sur la somme de toutes les vitesses d'arrêt d'une chaîne en croissance [32] :

$$DP_n = \frac{k_p[M^\bullet][M]}{k_t[M^\bullet]^2 + k_{tr}^M[M^\bullet][M] + k_{tr}^S[M^\bullet][S] + k_{tr}^I[M^\bullet][I] + k_{tr}^{CTA}[M^\bullet][CTA]} \quad (4.6)$$

avec k_p la constante de propagation, k_t la constante de terminaison, I l'amorceur, M le monomère, S le solvant et CTA l'agent de transfert.

Pour chaque espèce donnant lieu à un transfert, on définit une constante de transfert :

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (4.7)$$

où k_p définit la constante de vitesse de propagation.

soit

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_{tr}^M + C_{tr}^S \frac{[S]}{[M]} + C_{tr}^I \frac{[I]}{[M]} + C_{tr}^{CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (4.8)$$

avec R_p le taux de polymérisation ($R_p = k_p[M^\bullet][M]$).

A partir de cette équation, il est possible de déterminer les constantes de transfert pour un système. On peut dès à présent faire l'hypothèse que la constante de transfert à l'amorceur (C_{tr}^I) est négligeable pour l'AIBN. La plupart des composés organiques ont un faible taux de transfert si bien qu'il est nécessaire qu'ils soient présents en fortes concentrations (c'est-à-dire lorsque le solvant est ajouté de façon à contrôler la viscosité et/ou le transfert de chaleur). L'agent de transfert (CTA) est quant à lui ajouté en faibles proportions. La constante de transfert au solvant (C_{tr}^S) est généralement comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} alors que pour un agent de transfert, elle peut être de 1. Cette constante dépend du nombre et de la facilité à arracher les atomes d'hydrogène aux molécules.

4.4.2 Paramètres de polymérisation

La polymérisation de l'acide acrylique a lieu selon un processus radicalaire. Les centres actifs sont formés par réaction d'un amorceur selon différents processus : (1) rédox ; (2) thermique, l'amorceur se décompose en radicaux par augmentation de la température ; (3) par rayonnements ionisants. Ce dernier mécanisme est celui utilisé pour l'obtention

de membranes greffées. Cependant l'étude du phénomène de polymérisation à l'interface liquide-solide est complexe. C'est pourquoi, afin d'en faciliter la compréhension, l'effet de l'agent de transfert a été étudié dans un premier temps en solution. L'amorceur utilisé, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), se décompose par voie thermique à 60°C (Fig. 4.17).

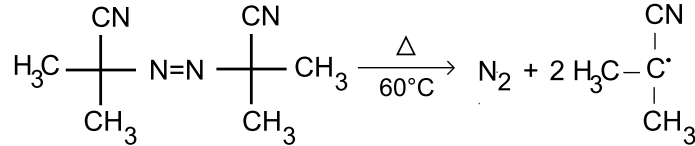


FIGURE 4.17 – *Décomposition thermique de l'AIBN.*

La réaction de polymérisation est effectuée dans l'eau et dans le THF à 60°C. La faible solubilité de l'AIBN dans l'eau n'est pas un obstacle à la polymérisation. Les radicaux créés par décomposition de l'AIBN amorcent la polymérisation par addition aux molécules de monomères.

Les paramètres suivants sont invariants au cours des différentes expériences :

- la température : 60°C, cette température est identique aux expériences menées sur les films de PVDF et correspondent à la température de décomposition de l'AIBN.
- la concentration en AIBN : 5×10^{-3} mol/L.
- le temps de polymérisation : 30 min, ce temps a été choisi afin d'éviter tout phénomène de prise en masse.
- le protocole de purification : le protocole a été établi selon Jabbari et al. [33]. Il consiste en plusieurs étapes. La première consiste en l'évaporation du solvant, qui est soit du THF soit de l'eau. Dans une seconde étape, le polymère obtenu est solubilisé dans du méthanol puis précipité dans de l'éther d'éthyle en proportion 1 : 2. Par ajout de l'éther d'éthyle, la solution se trouble. Cette opération est répétée trois fois minimum, en prenant soin de prélever le surnageant entre chaque lavage. Les échantillons sont enfin séchés à 50°C sous vide, une nuit.
- les échantillons de poly(acide acrylique) ainsi obtenus sont pesés puis dissous dans 4 mL de tampon phosphate.

La polymérisation en solution a tout d'abord été effectuée avec, pour paramètre variable, la concentration en solvant (ou la concentration en monomère d'acide acrylique). Dans un second temps, nous nous sommes attachés à évaluer la contribution de l'agent de transfert dans ces réactions secondaires. Pour cela, l'acide thiolactique est ajouté aux solutions dans les proportions suivantes $[CTA]/[AA]$: 1/500, 1/50 et 1/20. Afin de mesurer l'effet de la concentration en agent de transfert sur la longueur des chaînes, nous avons utilisé deux concentrations : 5% et 25% dans l'eau et 25% dans le THF.

D'après l'équation 4.8, il est possible de déterminer la constante de transfert correspondant à l'acide thiolactique. Cette dernière peut alors être résolue en considérant le

rapport $R_p/[M]^2$ constant, C_{tr}^I négligeable et pour une concentration fixe en monomère et en solvant. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{DP_n} = b + C_{tr}^{CTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (4.9)$$

avec $b = (DP_n)_0^{-1} + C_{tr}^M + C_{tr}^S \frac{[S]}{[M]}$. On peut alors déterminer C_{tr}^{CTA} pour l'acide thiolactique, en traçant $1/DP_n$ en fonction de $[CTA]/[AA]$. On obtient une droite dont la pente est égale à la constante de transfert à l'acide thiolactique.

Les constantes sont présentées dans le tableau 4.4.

TABLE 4.4 – Détermination des constantes de transfert à l'acide thiolactique.

[AA]	C_{tr}^{CTA}
5%, eau	5.5×10^{-4}
25%, eau	4.4×10^{-3}
25%, THF	2.5×10^{-3}

D'après ces expériences, plusieurs observations peuvent être faites :

- rôle de la concentration en acide acrylique sur le transfert à l'acide thiolactique : la constante de transfert augmente avec la concentration en acide acrylique dans l'eau.
- sur l'effet du solvant : à concentration en acide acrylique équivalente, l'acide thiolactique est plus efficace en milieu aqueux qu'en milieu organique.

L'acide thiolactique, est un bon agent de transfert dans l'eau et le THF.

4.4.3 Longueur des chaînes

L'efficacité d'un agent de transfert peut être évaluée par variation de sa concentration dans le milieu réactionnel. Il est généralement choisi avec un taux de transfert supérieur à celui du solvant et du monomère ($C_{tr}^{CTA} = k_{tr}^{CTA}/k_p$ compris entre 10^{-3} et 1) et peut ainsi être ajouté en faible quantité (< 1 mol/L).

La polymérisation de l'acide acrylique en solution et en présence d'agent de transfert a été analysée dans l'eau et le THF. Les chromatogrammes obtenus sont présentés Figures 4.18 ([AA] = 5%, eau) et 4.19 ([AA] = 25%, THF). La position des pics caractérise la masse moyenne en poids, M_p , des chaînes polymères obtenue après 30 min de polymérisation à 60°C, 5% d'acide acrylique dans l'eau et 25% dans le THF, pour différentes concentrations en agent de transfert. Le double pic situé entre 10.5 et 11.5 mL est caractéristique du tampon phosphate.

Les masses moyennes en poids et les indices de polymolécularité sont calculés d'après l'équation B.3 de la courbe de calibration présentée en annexe B. L'influence de la concentration de l'agent de transfert sur la longueur des chaînes et l'indice de polymolécularité correspondant aux différentes expériences sont résumés dans le tableau 4.5. Des conclusions importantes peuvent être faites :

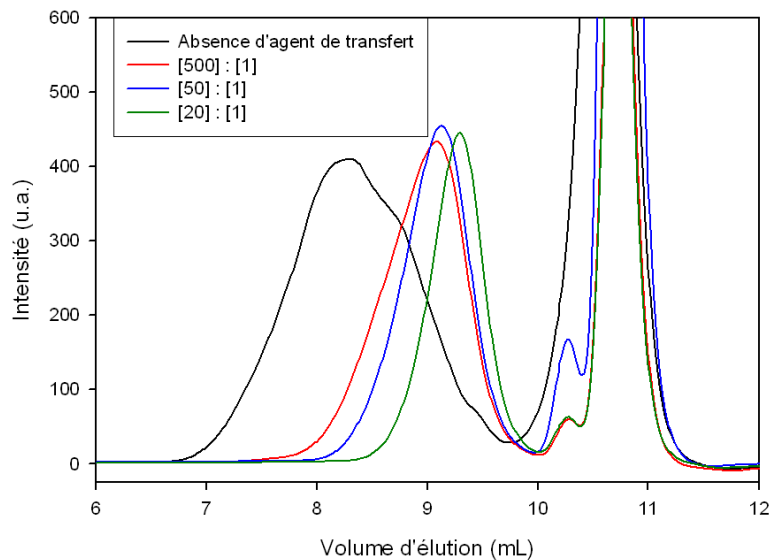


FIGURE 4.18 – Chromatogrammes obtenus par Chromatographie d'Exclusion Stérique des produits de polymérisation d'acide acrylique à 5% dans l'eau avec agent de transfert.

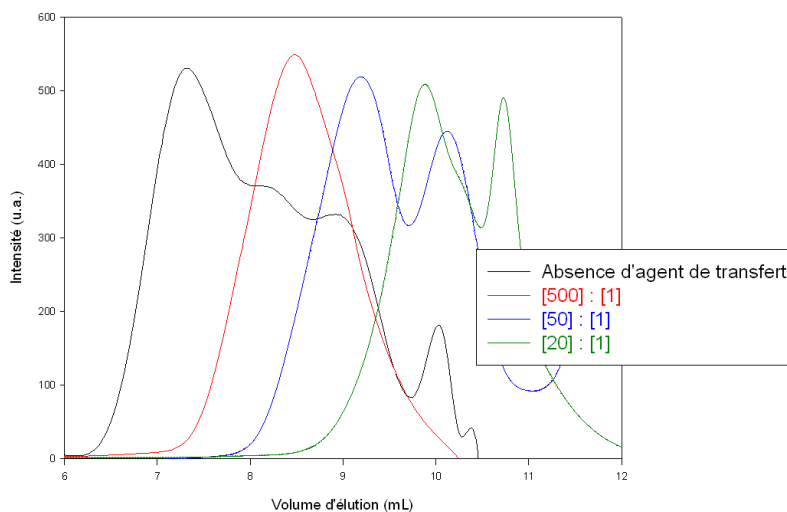


FIGURE 4.19 – Chromatogrammes obtenus par Chromatographie d'Exclusion Stérique des produits de polymérisation d'acide acrylique à 25%AA dans le THF avec agent de transfert.

1. Sans agent de transfert, on remarque que pour une polymérisation en milieu aqueux, la longueur des chaînes augmente avec la concentration en acide acrylique comme le montre la Figure 4.20. Cette augmentation n'est pas linéaire mais tend vers

TABLE 4.5 – Valeurs caractéristiques des M_p et I_p (Indice de polymolécularité) pour différentes concentrations en agent de transfert ($[CTA]$).

$[CTA]$ (mol/L)	$[AA]=5\%$, eau		$[AA]=25\%$, eau		$[AA]=25\%$, THF	
	M_p (kg/mol)	I_p	M_p (kg/mol)	I_p	M_p (kg/mol)	I_p
0	170 ± 30	3.1 ± 0.4	260 ± 47	$\gg 3$	200 ± 40	$\gg 3$
2×10^{-3}	31 ± 1	2.2 ± 0.1	175 ± 6	2.3 ± 0.1	108 ± 3	3.2 ± 0.1
0.02	27.6 ± 0.8	1.8 ± 0.1	21 ± 0.6	2.6 ± 0.1	28 ± 1	2.0 ± 0.1
0.05	17.4 ± 0.6	2.1 ± 0.1	4.6 ± 0.3	2.0 ± 0.1	7.8 ± 0.5	1.7 ± 0.1

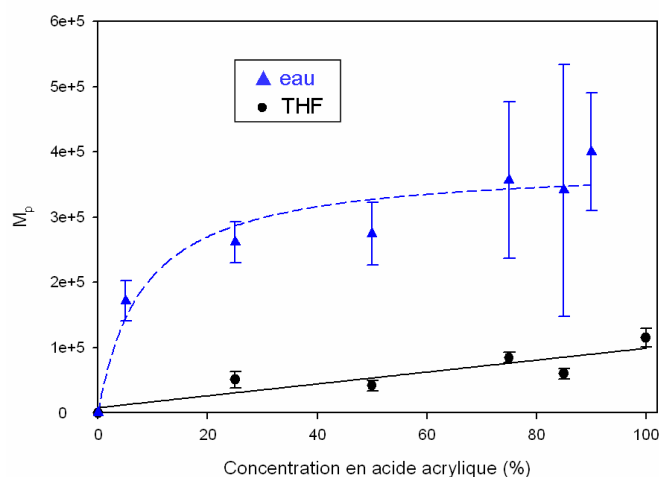


FIGURE 4.20 – Influence de la concentration en acide acrylique dans l'eau et dans le THF sur la masse moyenne en poids. La ligne est un guide pour les yeux.

un plateau. Pour des concentrations de l'ordre de 75-85%, les barres d'erreurs deviennent importantes car la polymérisation n'est pas contrôlée et très aléatoire pour des concentrations aussi importantes (Fig. 4.20) (effet Trommsdorf, gonflement de la matrice). Dans le THF, le comportement est différent : la longueur des chaînes augmente linéairement avec la concentration en acide acrylique, c'est-à-dire lorsque la concentration en solvant diminue. Ceci est peut être lié à la formation de réactions secondaires telles que des réactions de transfert au solvant.

2. Pour des concentrations en agent de transfert supérieures ou égales à 0.02 mol/L, la longueur des chaînes obtenues est la même quelle que soit la concentration en acide acrylique et la nature du solvant (Fig. 4.21). En solution, la nature du solvant n'intervient pas. Dans un système à interface solide/liquide, nous avons vu que le solvant influençait la migration du monomère dans le film.
3. Nous avons également essayé des concentrations plus élevées en acide thiolactique mais les masses moyennes en poids obtenues ne sont pas détectables par cette colonne. Si la concentration en agent de transfert ajoutée est trop élevée, les réactions de

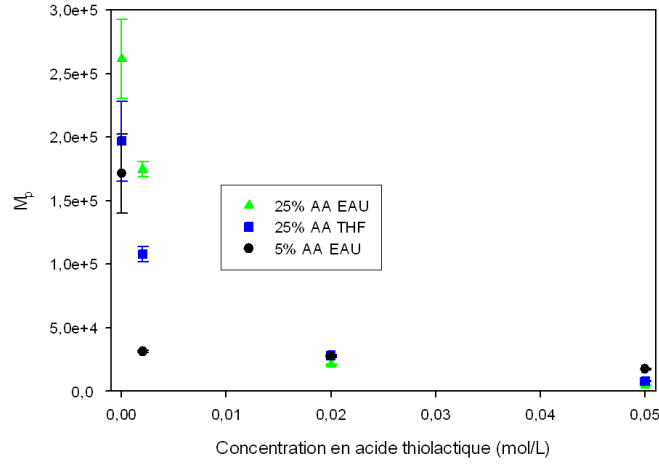


FIGURE 4.21 – Masse moyenne en poids M_p du PAA synthétisé en solution (eau ou THF) en fonction de la concentration en acide thiolactique.

télomérisations (formations d'espèces de faible poids moléculaire) se produiront au détriment des réactions de polymérisation ($k_p \ll C_{tr}^{CTA}$).

4.5 Effet de l'agent de transfert sur les films radio-greffés

Ces expériences en solution ne prétendent pas simuler les conditions de radio-greffage sur des films car l'environnement est très différent. Cependant, elles permettent de mesurer l'effet de cet agent de transfert sur la longueur des chaînes et de déterminer des conditions favorables pour le radio-greffage de films de PVDF- β .

Mais quel est l'effet de cet agent de transfert sur les films de PVDF- β radio-greffés ? Pour répondre à cette question, nous avons tout d'abord mesuré son effet direct sur le taux de greffage. D'après la Figure 4.22, le taux de greffage diminue lorsque la concentration en agent de transfert augmente. Ceci est la conséquence directe de la diminution de la longueur des chaînes. On constate également que l'effet est plus modéré pour un greffage à 25% en AA dans le THF que dans l'eau. Ainsi, pour une concentration en acide thiolactique de 0.02 mol/L, dans le THF le taux de greffage varie de 42% contre 85% dans le cas d'une polymérisation réalisée dans l'eau. Les résultats obtenus en solution (Fig. 4.20) sont en accord avec la diminution du taux de greffage. Il apparaît donc que l'acide thiolactique est plus efficace en milieu aqueux. On remarque également que les résultats ont une meilleure reproductibilité en présence d'agent de transfert.

Le greffage de poly(acide acrylique) améliore la mouillabilité des surfaces de PVDF en augmentant son caractère hydrophile. Cependant, l'augmentation du taux de greffage n'est pas forcément synonyme d'une augmentation de la mouillabilité car le greffage concerne la surface du film mais également son volume. Nous avons tenté d'évaluer le rôle de l'agent de transfert sur la mouillabilité de films de PVDF radio-greffés dans une solution à 25% en

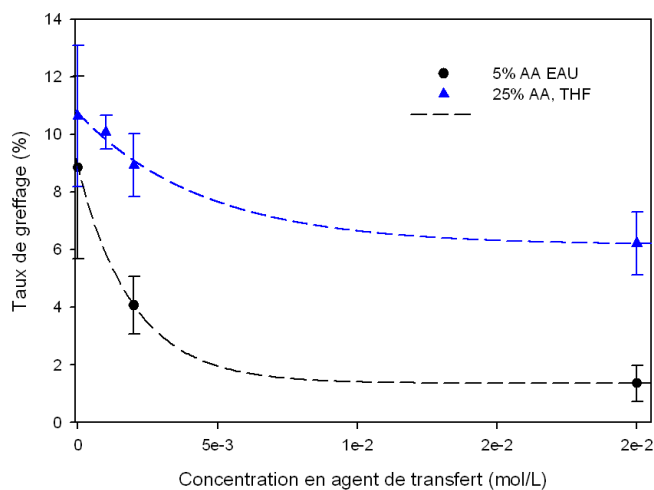


FIGURE 4.22 – Variation du taux de greffage en fonction de la concentration en agent de transfert pour deux conditions différentes : $[AA] = 5\%$ dans l'eau et $[AA] = 25\%$ dans le THF.

acide acrylique dans le THF, par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau, à $\text{pH}=7$. Le tableau 4.6 résume les valeurs obtenues. La diminution de l'indice de polymolécularité accompagnée d'une diminution de la longueur des chaînes, améliore la mouillabilité. Ceci reste vrai pour des concentrations de l'ordre de 0.02 mol/L . Au delà, l'augmentation de la concentration en agent de transfert n'a plus d'effet sur la longueur des chaînes, ni sur la mouillabilité des surfaces radio-greffées. Le même comportement est observé dans l'eau et la mouillabilité est du même ordre de grandeur que pour un radiogreffage avec une solution d'acide acrylique à 25% dans le THF.

TABLE 4.6 – Angle de contact d'une goutte d'eau sur des échantillons de PVDF radio-greffé ($Y = 10\%$), $[AA] = 25\%$ dans le THF et en présence d'agent de transfert.

$[TLA]$ (mol/L)	Angle de contact ($^\circ$)
0	80.9 ± 1.8
0.002	81.8 ± 1.4
0.02	72.3 ± 1.7
0.05	73.7 ± 1.8

Une autre observation concerne l'aspect des films après radio-greffage, en présence d'agent de transfert. Lorsque le matériau est greffé de manière homogène dans l'épaisseur, ce dernier ne présente pas de coloration particulière : par exemple un PVDF radio-greffé à 5% dans l'eau. Nous avons vu, d'après le profil d'EDS à cette concentration (Fig. 4.7), que le greffage était homogène dans l'épaisseur. Lorsque ce même polymère est radio-greffé en présence d'acide thiolactique, une opalescence apparaît très nettement. La réalisation de

profils EDS, selon le même protocole de préparation, indique une localisation du greffage préférentiellement sur les surfaces comme dans le cas du THF. Ce point peut s'expliquer par la longueur des chaînes en croissance qui est limitée par l'agent de transfert, diminuant du même coup la migration de l'acide acrylique dans le PVDF et la perturbation de ses cristallites. Le radio-greffage, malgré l'utilisation d'un solvant protique tel que l'eau, peut donc être dirigé à la surface sous l'action de réaction de transfert. Les propriétés de surface du matériau s'en trouvent ainsi améliorées.

Conclusion

Le radio-greffage du poly(acide acrylique) sur un film de PVDF s'effectue préférentiellement dans le volume du film ou à sa surface de façon contrôlée par le choix du solvant ou par l'ajout d'un agent de transfert. Dans un solvant tel que l'eau, la migration du monomère *via* les chaînes en croissance se manifeste par un "front de greffage" qui pénètre jusqu'au coeur du film. Pour un non-solvant du PAA, tel que le THF, cette migration est réduite, favorisant préférentiellement un greffage de surface. Afin d'améliorer les propriétés de surface du matériau et notamment la mouillabilité, nous avons ajouté lors de la polymérisation, un agent de transfert : l'acide thiolactique (TLA). La Chromatographie d'Exclusion Stérique de PAA synthétisé en solution dans l'eau et le THF a montré que le TLA limite la longueur des chaînes, mais qu'en augmenter la concentration au delà de 0.02 mol/L n'a plus d'effet quel que soit le solvant.

La polymérisation de l'acide acrylique en présence d'agent de transfert sur des films de PVDF- β , préalablement irradiés, se traduit par une décroissance du taux de greffage en fonction de la concentration en agent de transfert. De plus, nous avons montré que la présence de cet agent de transfert améliore la mouillabilité de surface du matériau greffé. Dans l'eau, la migration du monomère est inévitable. Pourtant, la limitation de la longueur des chaînes favorise, en milieu aqueux, un greffage en surface.

Dans ce chapitre nous avons comparé le PVDF- β et le PVDF- α qui se comportent différemment lors du greffage. Différences qui s'expliquent par celle de la stabilité des radicaux mise en évidence dans le 3 (partie 3.2). Ces différences doivent être gardées à l'esprit lorsqu'il s'agira de transposer ces résultats au cas du radio-greffage sur des membranes irradiées par des ions lourds et après attaque des traces. En effet, les dommages provoqués dans une matrice polymère peuvent engendrer une amorphisation qui peut également provenir de l'attaque chimique des traces.

Bibliographie

- [1] A. Chapiro. Preparation des copolymères greffés du polytétrafluoroéthylène (Teflon) par voie radiochimique. *Journal of Polymer Science*, 34 :481–501, 1959.
- [2] A. Chapiro and A. Matsumoto. Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytétrafluoroéthylène et de poly (chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe. *Journal of Polymer Science*, 57 :743–761, 1962.
- [3] A. Chapiro. *Radiation chemistry of polymeric systems high polymers*. Interscience, New York, 1962.
- [4] B. Gupta and G.G. Scherer. Proton Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Monomers into Teflon-FEP Films. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 48(5) :127–137, 1994.
- [5] K. Yamada, T. Gondo, and M. Hirata. Application of DMAEMA-grafted expanded PTFE films to positively charged ultrafiltration membranes and their electrostatic sieve separation properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(7) :1595–1604, 2001.
- [6] E.S.A. Hegazy, A.E.R. HA, A.M.I. Ali, H.G. Nowier, and H.F. Aly. Characterization and application of radiation grafted membranes in treatment of intermediate active waste. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1) :393–398, 1999.
- [7] X.P. Zou, E.T. Kang, and K.G. Neoh. Plasma-induced graft polymerization of poly (éthylène glycol) méthyl ether méthacrylate on poly (tétrafluoroéthylène) films for reduction in protein adsorption. *Surface & Coatings Technology*, 149(2-3) :119–128, 2002.
- [8] P. Wang, K.L. Tan, E.T. Kang, and K.G. Neoh. Antifouling poly (vinylidène fluo-ride) microporous membranes prepared via plasma-induced surface grafting of poly (éthylène glycol). *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(2) :111–127, 2002.
- [9] N. Inagaki. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. CRC Press, 1996.
- [10] M. Ulbricht and G. Belfort. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. *Journal of Membrane Science*, 111 :193, 1996.
- [11] Y.W. Park and N. Inagaki. Surface modification of poly (vinylidène fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas. *Polymer*, 44(5) :1569–1575, 2003.
- [12] Y.J. Choi, M.S. Kang, S.H. Kim, J. Cho, and S.H. Moon. Characterization of LDPE/polystyrène cation exchange membranes prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization. *Journal of Membrane Science*, 223(1-2) :201–215, 2003.
- [13] R. Mazzei, E. Smolko, D. Tadey, and L. Gizzi. Radiation grafting of NIPAAm on PVDF nuclear track membranes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 170(3-4) :419–426, 2000.

- [14] V.S. Ivanov. *Radiation Chemistry of Polymers*, volume 5 of *New concept in polymer science*. Brill Academic Publishers, 1992.
- [15] N. Betz. Ion track grafting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 105(1) :55–62, 1995.
- [16] M.C. Clochard, J. Bègue, A. Lafon, D. Caldemaison, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, and N. Betz. Tailoring bulk and surface grafting of poly (acrylic acid) in electron-irradiated PVDF. *Polymer*, 45(26) :8683–8694, 2004.
- [17] N. Betz, E. Petersohn, and A. Le Moël. Swift heavy ions effects in fluoropolymers : Radicals and crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116(1) :207–211, 1996.
- [18] N.H. Taher, A.M. Dessouki, F.H. Khalil, and M.B. El-Arnaouty. Preparation and properties of cationic membranes obtained by radiation grafting of vinyl monomers onto poly (tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinyl ether)(PFA) films. *Polymer International*, 41(4) :383–389, 1996.
- [19] E.A. Hegazy, A.M. Dessouki, N.B. El-Assy, and M.A. El-Sawy, N.M. and El-Ghaffar. Radiation-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Fluorinated Polymers. I. Kinetic Study on the Grafting onto Poly (tetrafluoroethylene-Ethylene) Copolymer. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 30 :1969–1976, 1992.
- [20] G. Odian, R. Henry, R. Koenig, D. Mangaraj, L.D. Trung, B. Chao, and A. Derman. Effect of diffusion on rates and molecular weights in graft polymerization. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 13(3) :623–643, 1975.
- [21] K. Imre, G. Odian, and A. Rabie. Diffusion control in radiation graft polymerization with varying dependence of rate on monomer concentration. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 14 :3045–3066, 1976.
- [22] B.D. Gupta and A. Chapiro. Preparation of ion-exchange membranes by grafting acrylic acid into pre-irradiated polymer films. I : grafting into polyethylene. *European polymer journal*, 25(11) :1137–1143, 1989.
- [23] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, and CH Bamford. *Chemical Kinetics : Degradation of Polymers. Vol. 14*. Amsterdam : Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.
- [24] I. Lacík, S. Beuermann, and M. Buback. Aqueous Phase Size-Exclusion-Chromatography Used for PLP-SEC Studies into Free-Radical Propagation Rate of Acrylic Acid in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 34(18) :6224–6228, 2001.
- [25] I. Lacík, S. Beuermann, and M. Buback. PLP-SEC study into free-radical propagation rate of nonionized acrylic acid in aqueous solution. *Macromolecules*, 36(25) :9355–9363, 2003.
- [26] F.D. Kuchta, A.M. van Herk, and A.L. German. Propagation kinetics of acrylic and methacrylic acid in water and organic solvents studied by pulsed-laser polymerization. *Macromolecules*, 33(10) :3641–3649, 2000.
- [27] K.S. Anseth, R.A. Scott, and N.A. Peppas. Effects of Ionization on the Reaction Behavior and Kinetics of Acrylic Acid Polymerizations. *Macromolecules*, 29(26) :8308–8312, 1996.

- [28] C. Aymes-Chodur. *Radiogreffage de fluoropolymères en vue de l'obtention de surfaces hémocompatibles*. PhD thesis, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 1998.
- [29] M. Grasselli and N. Betz. Electron-beam induced RAFT-graft polymerization of poly (acrylic acid) onto PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B*, 236(1-4) :201–207, 2005.
- [30] A. Chapiro and J. Dulieu. Influence of solvents on the molecular associations and on the radiation initiated polymerization of acrylic acid. *European Polymer Journal*, 13 :563–577, 1977.
- [31] N.I. Galperina, T.A. Gugunava, V.F. Gromov, P.M. Khomikovskii, and A.D. Abkin. Radical polymerization of acrylic and fluoroacrylic acids in different solvents. *Polymer Science Series A*, 17 :1455–1460, 1975.
- [32] G. Odian. *Principles of polymerization (ed.)*. Willy, New York, 1991.
- [33] E. Jabbari and S. Nozari. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution. *European Polymer Journal*, 36(12) :2685–2692, 2000.

Chapitre 5

Greffage sélectif dans les nanopores

Sommaire

5.1 Etude du radio-greffage	106
5.1.1 Irradiations par des ions lourds : inhomogénéité du greffage . . .	107
5.1.2 Nécessité d'extrapoler les résultats des irradiations par des électrons	109
5.1.3 Greffage dans les traces attaquées	111
5.2 Localisation du radio-greffage par microscopie confocale	114
5.2.1 Localisation par marquage fluorescent	114
5.2.1.1 Marquage avec la sonde Alexa Fluor Hydrazide	115
5.2.2 Chimie sélective dans les pores	120
5.2.2.1 Oxydation de la surface	120
5.2.2.2 Marquage sélectif	122
5.3 Caractéristiques des pores après radio-greffage	124
5.3.1 Perméation gazeuse	125
5.3.2 Diffusion ionique	126
5.3.3 Diffusion de neutrons aux petits angles	126
Conclusion	132
Bibliographie	133

Dans le chapitre 4, le radio-greffage réalisé sur des films irradiés aux électrons a permis de comprendre les effets de paramètres tels que la concentration en acide acrylique, le solvant ou l'ajout d'agent de transfert. Il s'agit ici de réaliser ce radio-greffage sur la paroi des pores obtenus par attaque chimique des traces laissées par le passage d'ions lourds à travers un film de PVDF.

L'irradiation crée des espèces actives dans le PVDF et notamment des radicaux alkyles et peroxydes, quelle que soit la nature de l'irradiation, électrons ou ions lourds (cf. chap. 3). Cependant la distribution spatiale de ces radicaux est très différentes dans les deux cas (Fig. 5.1). Elle est homogène dans le cas des irradiations par un faisceau d'électrons (Van de Graaf, LSI) et inhomogène dans le cas d'un bombardement par des ions lourds rapides (GANIL, CIMAP).

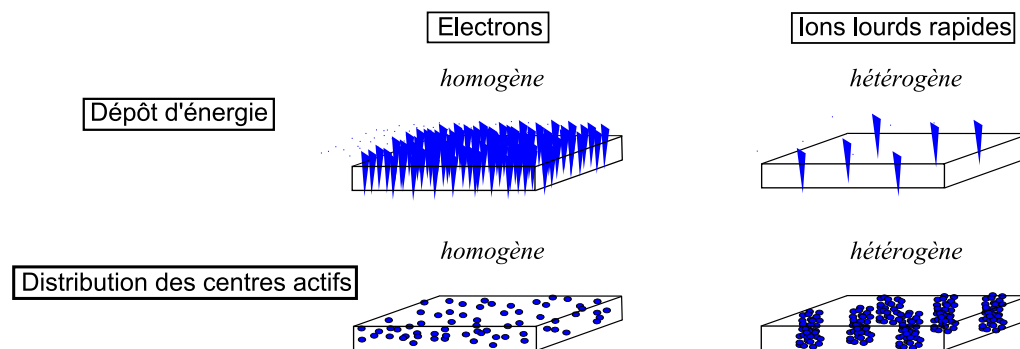


FIGURE 5.1 – Schéma du dépôt d'énergie et de la distribution spatiale des radicaux dans le cas d'une irradiation par des électrons ou par des ions lourds.

Après avoir mis en évidence cette hétérogénéité de l'irradiation par des ions lourds, nous discuterons des similitudes observées quant à la nature des radicaux formés par les deux types d'irradiations et de la démarche adoptée pour le radio-greffage initié par l'irradiation par des ions lourds. Nous montrerons comment ce radio-greffage a pu être initié par les radicaux encore présents après attaque chimique de traces dans les membranes nanoporeuses et comment nous avons pu le localiser. Enfin, nous présenterons des résultats préliminaires visant à évaluer l'effet du radio-greffage sur les propriétés de transport (perméation gazeuse, diffusion ionique) et la structure (diffusion de neutrons aux petits angles) des pores.

5.1 Etude du radio-greffage

Cette partie concerne l'étude comparative par XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X) de la surface de films de PVDF : 1) irradiés ; 2) irradiés puis radio-greffés de poly (acide acrylique) ; 3) irradiés, attaqués puis radio-greffés.

5.1.1 Irradiations par des ions lourds : inhomogénéité du greffage

Lors d'une irradiation par des ions lourds, l'inhomogénéité du dépôt d'énergie et plus précisément celle de la répartition des radicaux qui sont formés, laisse supposer une hétérogénéité du greffage. Une étude [1] par diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles de films de PVDF- α irradiés soit par des γ soit par des ions lourds puis radio-greffés avec du polystyrène met en évidence des différences de structure du matériau final selon le type d'irradiation. Après irradiations par des γ , les chaînes greffées croissent dans les zones amorphes sans modifier la structure cristalline du film de PVDF. Tandis que pour des irradiations par des ions lourds, le greffage induit une diminution de l'anisotropie de la phase cristalline que les auteurs interprètent comme étant due à un greffage hétérogène et localisé dans les traces latentes. Par ailleurs, il est observé qu'une augmentation de la fluence, qui favorise le recouvrement des halos de chaque trace (cf. Fig. 5.6) et homogénéise la distribution des radicaux, diminue la taille des zones non-perturbées par le greffage. Dans le cas de fortes fluences, des recouvrements de traces peuvent avoir lieu, entraînant un recouvrement des zones de polystyrène greffé sur les films de PVDF [2].

Les paragraphes qui suivent concernent l'étude par XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X) de films de PVDF irradiés aux ions 78Kr^{31+} , mais dont les traces non pas été révélées, puis radio-greffés. Deux fluences sont utilisées : 10^7 et 10^9 cm^{-2} , pour un radio-greffage utilisant la même concentration en acide acrylique (5%). Le taux de greffage n'a pas pu être déterminé par pesée, du fait de la faible quantité de radicaux initiateurs de la réaction.

Avant radio-greffage, les spectres XPS globaux de films de PVDF vierges ou irradiés présentent les raies caractéristiques des atomes de fluor, de carbone, de silicium et d'oxygène. Le silicium provient d'une contamination du PVDF par du PDMS. Pour palier à ce problème, les films sont généralement nettoyés à l'hexane. Dans le cas de PVDF $25 \mu\text{m}$, le lavage est efficace. Pour des films plus minces, d'épaisseur $9 \mu\text{m}$, une contamination est toujours présente. Les raies C_{1s} (Fig. 5.2) sont composées de cinq pics de photoionisation. Les pics caractéristiques du PVDF vierge et irradié localisés à 286.4 et 290.9 eV ont des aires voisines. Le rapport $n\text{CH}_2/n\text{CF}_2$ de 1.03 est en accord avec la composition chimique du PVDF ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) (tableau en annexes D.3). Il est important de noter que l'irradiation du PVDF par des ions lourds à une aussi faible dose (0.8 kGy) n'induit aucun changement des raies C_{1s} et F_{1s} . En effet, aucune modification telle qu'une défluorination (désorption de groupements HF et F_2), ou la formation d'insaturations ou de peroxydes n'est observée. De plus, la proportion de groupements CH_2 et CF_2 reste inchangée. Cependant, les composantes à 532.5 et 534.1 eV du spectre XPS global montrent la présence d'une oxydation de surface avant et après irradiation. A cette dose, nous ne pouvons pas conclure quant à l'effet de l'irradiation sur la formation de groupements oxydés. La proportion du pic de contamination au PDMS est importante (14-19%) malgré un nettoyage préalable, comme le montre la raie O_{1s} (Fig. 5.3). Rappelons qu'avant irradiation, les films de PVDF sont systématiquement lavés au Soxhlet en présence de toluène. Ceci indique que la contamination est déjà présente sur les films vierges et peut provenir de l'étape de mise en forme du polymère. La raie F_{1s} caractéristique des groupements CF_2 est localisée à 688 eV de largeur égale à 2 eV. Le rapport des intensités des pics CF_2 des raies F_{1s} et C_{1s} est égal

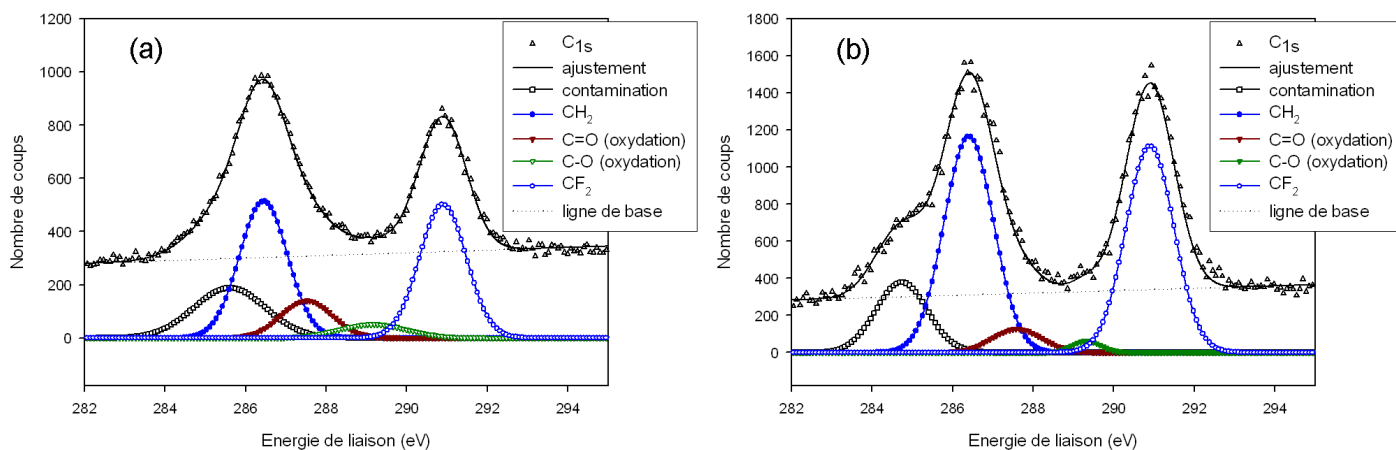


FIGURE 5.2 – Raie C_{1s} des spectres XPS d'un film de PVDF (a) vierge ou (b) irradié par des ions $78Kr^{31+}$.

à 1.9 et correspond au résultat attendu c'est-à-dire à 2 atomes de fluor pour 1 atome de carbone.

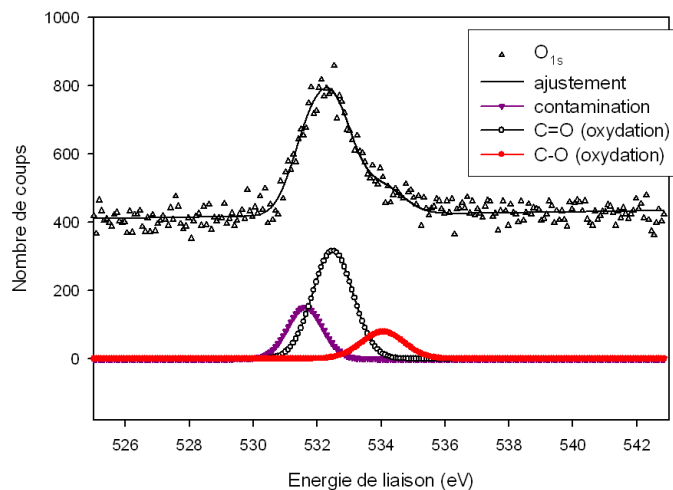


FIGURE 5.3 – Raie O_{1s} du spectre XPS d'un film de PVDF irradié par des ions $78Kr^{31+}$.

Après radio-greffage, une analyse par XPS des films montrent que la raie du carbone C_{1s} est composée des pics caractéristiques du PVDF (situés à 286.6 eV et 291.1 eV), et du PAA (situés à 284.8 eV, 286.2 eV et 289.3 eV) (cf. Fig. 5.4). Les tableaux D.4 et D.5 (en annexe D) récapitulent les données obtenues pour les deux fluences utilisées. Le taux de recouvrement de la surface du film de PVDF par le PAA peut-être calculé de la façon

suivante :

$$\text{taux de recouvrement} = \frac{\frac{n_{\text{PAA}}}{3}}{\frac{n_{\text{PAA}}}{3} + \frac{n_{\text{PVDF}}}{2}} \quad (5.1)$$

où n_{PAA} et n_{PVDF} représentent la somme des aires des pics caractéristiques de chaque polymère (respectivement le PAA et le PVDF) rapportée à la section efficace de photoionisation. Des taux de recouvrement de 27% et 62% ont été trouvés pour des fluences de 10^7 et 10^9 cm^{-2} , respectivement.

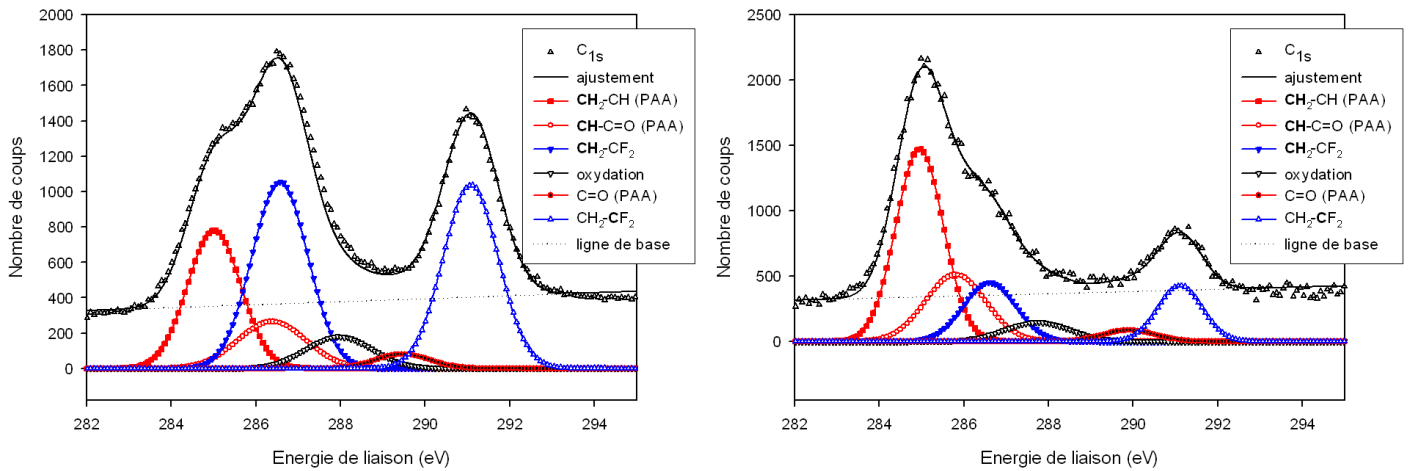


FIGURE 5.4 – Raie C_{1s} des spectres XPS de films de PVDF- β irradiés par des ions 78Kr^{31+} , respectivement à $0.76 (10^7 \text{ cm}^{-2})$ et $7.6 \text{ kGy} (10^9 \text{ cm}^{-2})$ puis radio-greffés avec une solution à 5% en acide acrylique dans l'eau.

Ces résultats mettent en évidence un lien direct entre la fluence et la quantité de radicaux créés et laisse penser que le radio-greffage est vraisemblablement localisé dans la trace latente.

5.1.2 Nécessité d'extrapoler les résultats des irradiations par des électrons

Lors d'une irradiation par des ions lourds, la faible quantité de radicaux produits rend difficile l'étude quantitative des effets de la concentration en acide acrylique, de la nature du solvant ou de l'utilisation d'un agent de transfert sur le radio-greffage dans des traces attaquées.

Par exemple, dans les traces attaquées le taux de greffage est très faible (faible concentration en radicaux) comme le montre la Figure 5.5 qui compare les taux de greffage obtenus pour un film irradié par des électrons, pour un film irradié par des ions lourds (78Kr^{31+} , $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$) avant et après attaque (30 min). La différence du taux de greffage entre ces deux types d'irradiation est très importante. Cette différence s'accroît avec l'augmentation du diamètre du pore. Lorsque le taux de greffage est très faible, de l'ordre de l'erreur sur la pesée, celui-ci devient difficilement mesurable.

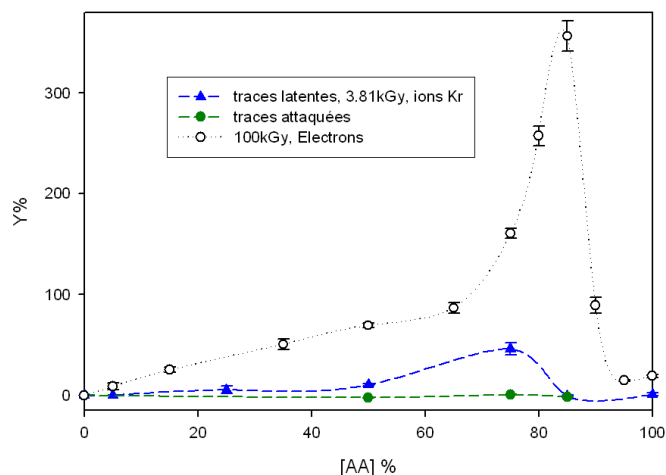


FIGURE 5.5 – Taux de greffage du PAA en fonction de la concentration en acide acrylique de la solution utilisée pour la réaction. Comparaison d'un film irradié par des électrons, d'un film irradié par des ions lourds (78Kr^{31+} , 10^9 cm^{-2}), et d'un film irradié et attaqué 30 min (KOH 10 N-KMnO₄ 0.25 N à 65°C).

La faible concentration en radicaux dans le cas de l'irradiation par des ions lourds par rapport à une irradiation par des électrons s'explique par le calcul de la dose en fonction de la fluence (voir équation 1.2, chapitre 1). Par exemple, pour des ions Krypton, le pouvoir d'arrêt massique du PVDF est de $47.6\text{ MeV cm}^2\text{mg}^{-1}$: des fluences de 10^7 , 5×10^8 et 10^9 cm^{-2} correspondent respectivement à des doses de 0.76, 3.81 et 7.62 kGy. Les irradiations par des électrons correspondent quant à elles à des doses de 100 kGy.

Aymes-Chodur [3] a montré par une analyse RPE du PVDF irradié, que la quantité de radicaux formés est proportionnelle à la dose absorbée. Dans le cas d'une irradiation par des ions lourds, le film est appauvri en radicaux. Afin d'augmenter cette quantité, une solution serait d'augmenter la fluence. Ceci n'est pas aussi simple car nous sommes limités par la tenue du matériau sous irradiation. En effet, pour des fluences trop importantes (10^{10} cm^{-2}) le PVDF jaunit. Ceci est la preuve d'un vieillissement accéléré du matériau accompagné d'une forte déhydrofluorination. Les recouvrements de traces, les réticulations peuvent être à l'origine d'une diminution de la quantité de radicaux et de l'altération de ses propriétés mécaniques. Nous ne pouvons donc augmenter la fluence au-delà de 10^9 cm^{-2} .

La mesure du taux de greffage par pesée, l'analyse par IRTF, la HRMAS (RMN Haute Résolution à l'angle magique) sont des techniques très performantes lorsque le taux de greffage est important (typiquement $> 10\%$ en poids). En dessous ces techniques ne sont plus adaptées.

En comparant les résultats d'une irradiation par des électrons et d'une irradiation par des ions lourds, des similitudes apparaissent :

- Les spectres RPE présentés dans le chapitre 3 ont montré que dans les deux cas les radicaux obtenus sont de même nature.

- Les radicaux créés par irradiation par des électrons le sont par collisions électroniques.
- Dans le cas d'une irradiation par des ions, deux types de collisions peuvent avoir lieu : nucléaires et électroniques. Les premières concernent des distances inférieures à 10 nm, tandis que pour les secondes les collisions en cascade se propagent jusqu'à une distance de l'ordre de 1 μm [4] radialement à la trace. Après attaque chimique, seuls subsistent les radicaux créés par collisions électroniques (Fig. 5.6). Finalement et de ce point de vue, la paroi d'un pore est très similaire à la surface d'un film irradié par des électrons.

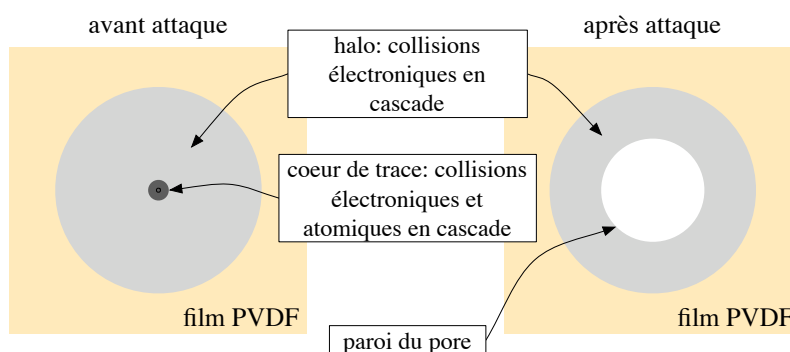


FIGURE 5.6 – Représentation schématique d'une coupe radiale d'un pore.

Il est dans ce cas légitime d'extrapoler le comportement observé lors du greffage de films irradiés aux électrons, au comportement attendu pour le radio-greffage sur la paroi des pores. Ainsi, plusieurs informations apprises lors de l'étude du radio-greffage du PAA sur des films de PVDF irradiés par des électrons (chapitre 4) nous seront utiles :

- Le taux de greffage augmente avec la concentration en acide acrylique de la solution utilisée pour le radio-greffage jusqu'à des concentrations de l'ordre de 85% puis diminue fortement (cf. Fig. 5.5).
- Le profil de concentration du poly(acide acrylique) dans le film dépend du solvant de polymérisation : le radio-greffage en milieu aqueux favorise une mixité entre chaînes de PVDF et de PAA, tandis que si le radio-greffage est réalisé dans du THF, cette mixité est très réduite et le greffage localisé préférentiellement en surface.
- L'ajout d'un agent de transfert limite la longueur des chaînes. En milieu aqueux, il favorise le greffage en surface et améliore la mouillabilité du film.

5.1.3 Greffage dans les traces attaquées

Des radicaux peroxydes et alkyles sont générés lors de l'irradiation d'un film de polymère. Dans le cas du PVDF, ces radicaux sont thermiquement stables et permettent d'initier des réactions de radio-greffage d'un polymère sur le film. Les taux greffage de dans les traces latentes [5] obtenus pour des films de copolymère poly(VDF-HFP) sont

plus faibles que pour des films de PVDF, polymère de plus forte cristallinité. Il semble donc que la stabilité des centres actifs soit liée à la présence des cristallites. Dans le cas du PVDF, cette stabilité est telle qu'une fraction importante des radicaux subsiste après l'attaque chimique des traces latentes (voir 3). Ainsi après attaque chimique, les radicaux qui sont proches de la paroi des pores sont donc susceptibles d'initier une polymérisation.

Nous avons étudié par spectrométrie RPE, la disparition des radicaux due au radio-greffage du PAA dans des films de PVDF irradiés par des ions lourds et après attaque chimique. La contribution de chaque type de radical (peroxydes et alkyles) au signal de RPE est difficile à estimer, aussi nous ne parlerons donc que de concentration totale en radicaux. Deux conditions de radio-greffage ont été choisies : 5% d'acide acrylique dans l'eau et 25% d'acide acrylique dans le THF. D'après les spectres d'absorption infra-rouge (Fig. 5.7) obtenus après radio-greffage, les radicaux présents sont accessibles aux molécules de monomères puisqu'ils sont capables d'initier une polymérisation. On note en effet la présence du pic caractéristique des acides carboxyliques à 1710 cm^{-1} , témoin du greffage de poly(acide acrylique) sur la membrane en PVDF.

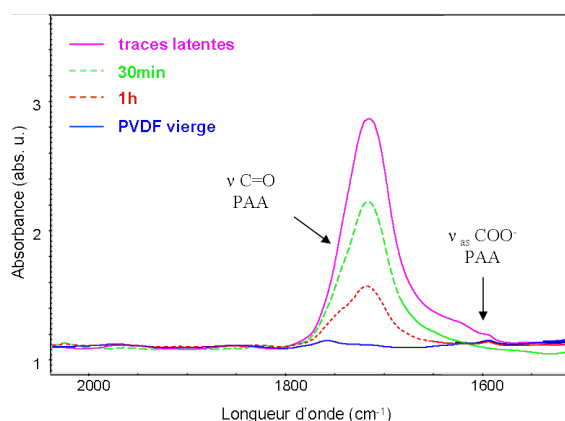


FIGURE 5.7 – Spectres d'absorption infra-rouge d'un film de PVDF- α (épaisseur $25\text{ }\mu\text{m}$, 10^9 cm^{-2}), attaqué puis radio-greffé avec de l'acide acrylique pur (conditions favorables à une forte proportion en radicaux). Taux de greffage $Y = 8.5\%$, 6% et 2.5% respectivement pour les traces latentes, et après 30 min et 1 h d'attaque.

Nous avons montré (chap. 4) que le greffage réalisé en milieu aqueux ou dans le THF diffère par le profil de concentration du PAA : l'eau favorise un greffage dans le volume du film de PVDF, tandis que le THF favorise un greffage en surface. La figure 5.8 montre qu'il n'y a pas de différence notable de la décroissance de la quantité de radicaux après greffage dans les deux solvants. Les radicaux sont sensibles à la température surtout dans le cas de traces non révélées. Les radicaux résiduels après attaque à 65°C sont suffisamment stables pour que leur diminution ne soit attribuée qu'au greffage des monomères (cf. chap. 3, partie 3.3).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la forme des spectres RPE est affectée par un signal parasite lorsque le greffage de l'acide acrylique (Fig. 5.9) est réalisé en solution aqueuse mais que ce signal est absent lorsque le greffage est réalisé en solution dans le

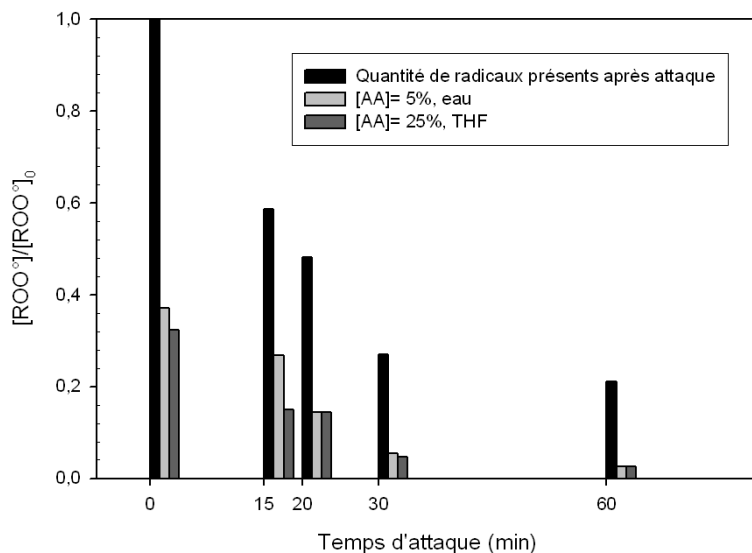


FIGURE 5.8 – Fraction de radicaux présents dans la membrane après attaque puis greffage avec une solution à 5% en acide acrylique dans l'eau et 25% dans le THF. Les taux de greffage observés avec ces concentrations mais pour des films irradiés par des électrons sont comparables.

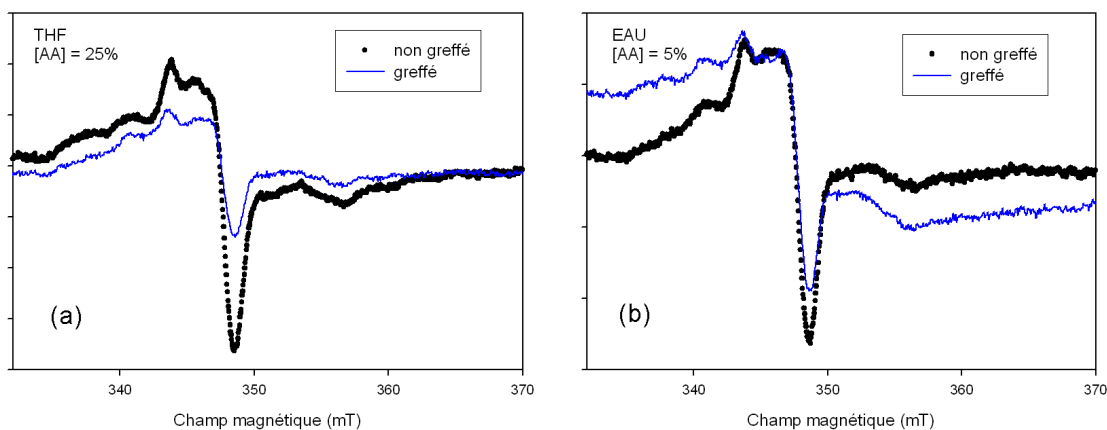


FIGURE 5.9 – Signaux RPE de films de PVDF- β attaqués 15 min puis radio-greffés (sans agent de transfert) : a) dans le THF ([AA] = 25%) ; b) dans l'eau ([AA] = 5%).

THF. Lors du radio-greffage dans l'eau le signal parasite, à l'origine de la déviation de la ligne de base, est toujours présent malgré de multiples lavages du film. Ce signal, qui est caractéristique de la présence d'une impureté paramagnétique, résulte probablement d'un produit de la réduction du KMnO_4 . L'hypothèse que dans l'eau les chaînes radio-greffées

entrent dans le volume du film pourrait expliquer que le permanganate de potassium, resté adsorbé sur les parois des pores, soit réduit par l'acide acrylique (Fig. 5.10) et se retrouve piégé dans la matrice polymère en PVDF *via* les chaînes de PAA en croissance. Ceci est corroboré par les résultats de radio-greffage de PVDF-g-PAA réalisé dans l'eau après irradiation par des électrons (chap. 4). Ce phénomène n'est pas observé lorsque le radio-greffage est réalisé avec une solution d'acide acrylique dans le THF. Avec ce solvant, qui favorise par ailleurs un greffage de surface, l'acide acrylique diffuse peu dans le film de PVDF du fait de la faible solubilité du poly(acide acrylique) dans le solvant. Le permanganate, réduit par l'acide acrylique, reste en surface et, est alors facilement éliminé par lavage.

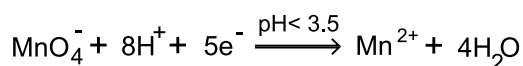


FIGURE 5.10 – Réduction du permanganate de potassium en solution acide [6].

Une analyse XPS a été réalisée sur une membrane (irradiation par des ions Kr, fluence 10^7 cm^{-2} , attaquée durant 30 min, radio-greffée $[\text{AA}] = 5\%$ dans l'eau), nous permettant d'accéder à une information sur le radio-greffage à la surface du film et sur la paroi des pores. En effet, la détection des électrons émis par le matériau s'effectue à un angle de 51° , l'information obtenue provient alors à la fois de la surface et de la paroi des nanopores (Fig. 5.11).

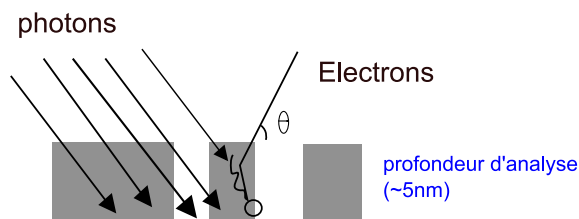


FIGURE 5.11 – Schéma de l'émission d'électrons par une surface poreuse analysée par XPS.

La Figure 5.12 illustre les transformations induites par le greffage de l'acide acrylique. La raie C_{1s} est modifiée par l'apparition de pics caractéristiques du PAA à 285 eV, 285.8 eV et 289.3 eV (tableau D.7, en annexe). Les pics du PVDF ne sont pas affectés par le greffage et les pics d'oxydation sont toujours présents. Le taux de recouvrement du film de PVDF par le PAA (Eq. 5.1) est ici calculé comme étant égal à 34%.

5.2 Localisation du radio-greffage par microscopie confocale

5.2.1 Localisation par marquage fluorescent

Pour localiser le radio-greffage du PAA sur les membranes, une technique très sensible a été utilisée : la microscopie confocale à balayage laser, dont le principe est détaillé en annexe. Cette technique de microscopie consiste à exciter par un laser les fluorophores contenus dans un très petits volume appelé voxel et de mesurer l'intensité de fluorescence

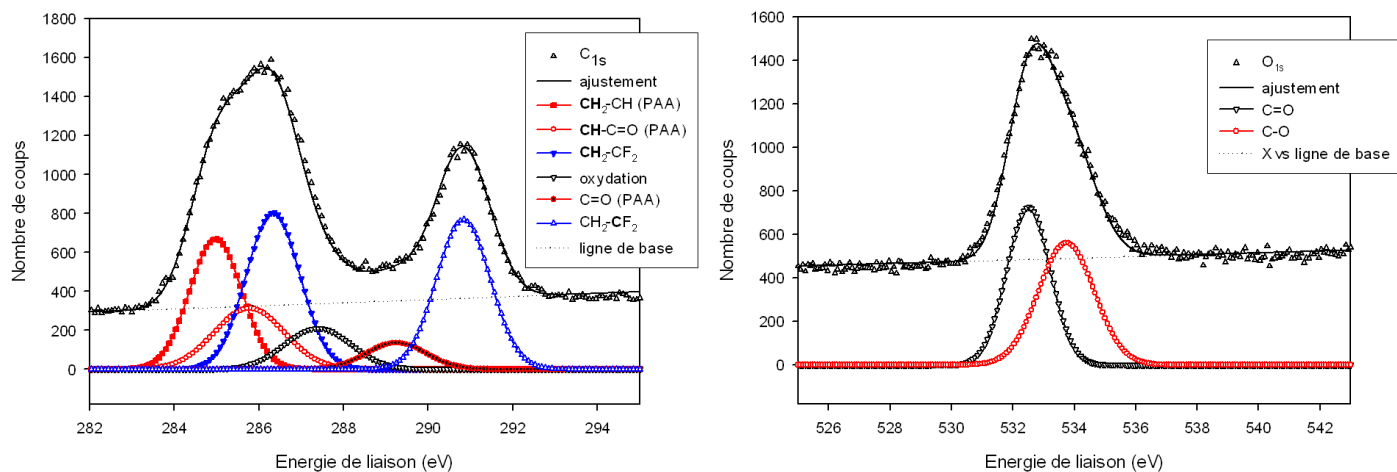


FIGURE 5.12 – Raies C_{1s} et O_{1s} du spectre XPS d'un film de PVDF irradié ($78Kr^{31+}$) attaqué (KOH 10 N- $KMnO_4$ 0.25 N à $65^\circ C$) et radio-greffé avec une solution à 5% d'acide acrylique dans l'eau (sans agent de transfert).

émission. Le voxel est l'équivalent "3D" du pixel : en balayant ce voxel dans le volume de l'échantillon (succession selon l'axe z d'images du plan (xy)), on peut reconstruire une image tridimensionnelle de l'échantillon.

Le marquage spécifique de certaines fonctions chimiques par des sondes fluorescentes permet ainsi d'obtenir une image de leur localisation avec une résolution de l'ordre de $0.2 \times 0.2 \times 0.6 \mu m^3$.

5.2.1.1 Marquage avec la sonde Alexa Fluor Hydrazide

Nous avons utilisé pour le marquage l'Alexa Fluor Hydrazide 488 qui est une molécule organique soluble dans l'eau, fluorescente et réagissant spécifiquement avec les acides carboxyliques (Fig. 5.13). Ce fluorophore peut donc servir de marqueur spécifique de l'acide acrylique radio-greffé. L'excitation du fluorophore s'effectue à 488 nm. Le spectre d'excitation et d'émission de la sonde Alexa 488 sont représentés sur la figure 5.14.

La réaction de couplage covalent entre l'Alexa Fluor Hydrazide et les fonctions acides carboxyliques nécessite deux étapes : l'activation des acides carboxyliques par action du couple EDC/sulfo-NHS et le couplage avec la sonde fluorescente. Lors de cette étape d'activation, il se forme deux complexes intermédiaires dont un stable (le complexe sulfo-NHS) dit amine-réactif (Fig. 5.15). En présence d'une amine primaire, ce complexe réagit pour former une liaison amide. Cette dernière réaction dure 24 h à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés abondamment afin d'éliminer les fluorophores restés libres.

Les échantillons marqués par l'Alexa Fluor ont été analysés par XPS. En permettant la détection des liaisons amides, cette technique est susceptible de confirmer le couplage covalent entre la sonde fluorescente et les fonctions acides de la membrane. Les analyses d'XPS sont effectuées sous un vide poussé ce qui permet d'éliminer toutes molécules ad-

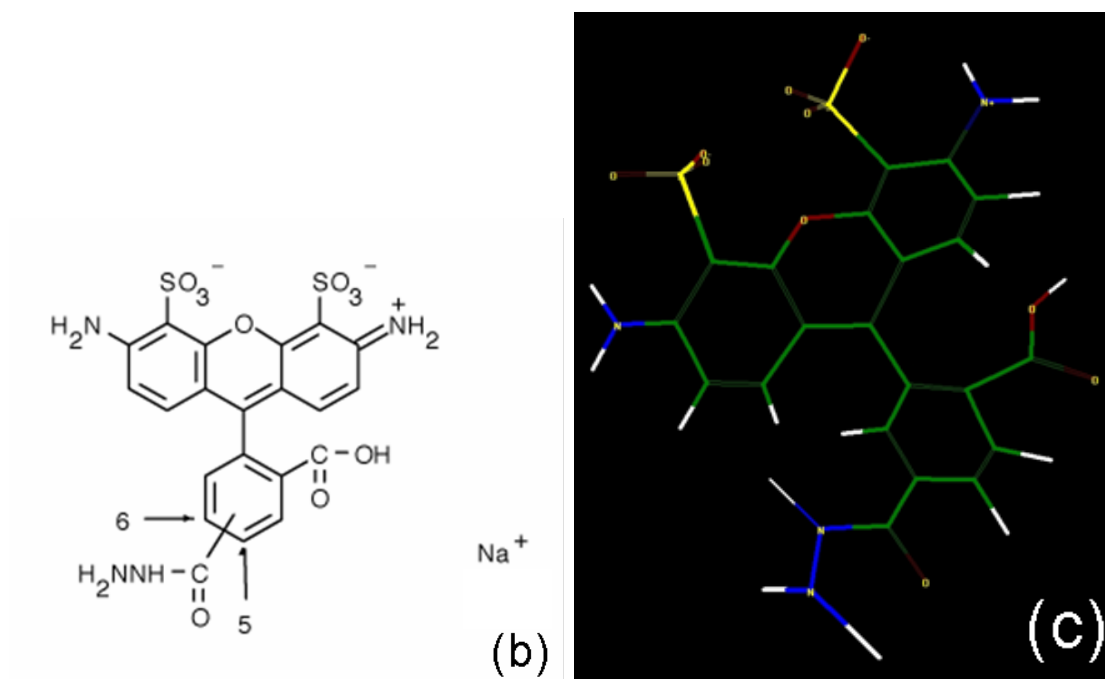


FIGURE 5.13 – *b) formule chimique et c) modélisation de l'Alexa Fluor Hydrazide (Chemdraw) : $x = 1.476 \text{ nm}$, $y = 1.767 \text{ nm}$, $z = 0.836 \text{ nm}$.*

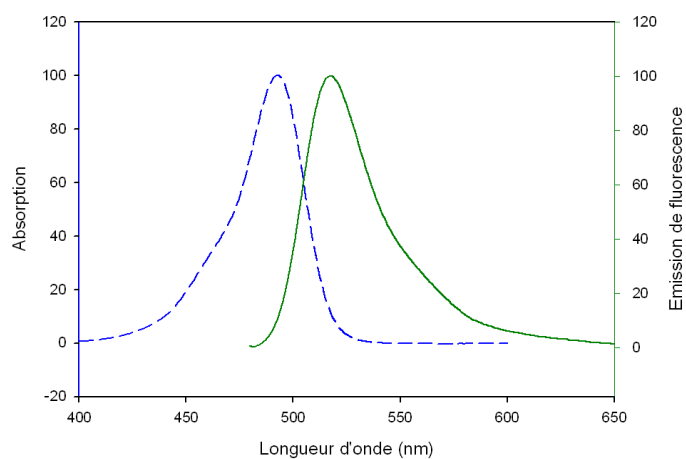


FIGURE 5.14 – *Spectres d'absorption (maximum à 493 nm) et d'émission de fluorescence (maximum à 517 nm) de l'Alexa Fluor Hydrazide 488.*

sorbées. Les résultats sont donc le reflet de la composition chimique de la membrane. Ils conduisent à plusieurs observations :

- Le spectre XPS global (Fig. 5.16) obtenu avant et après couplage avec la sonde Alexa,

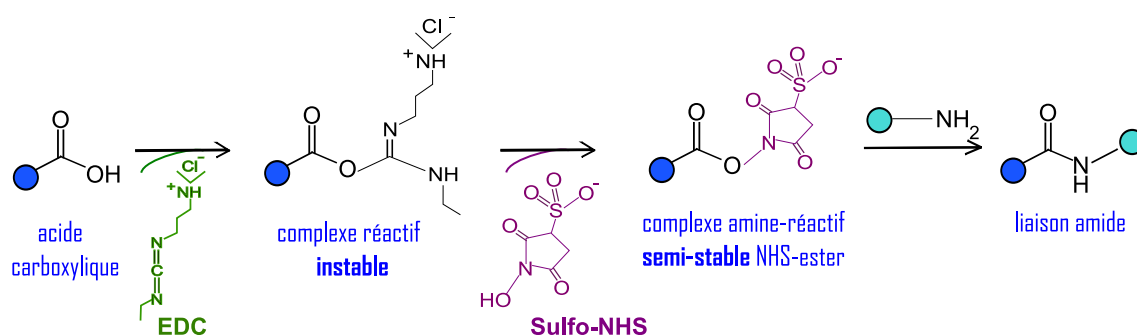


FIGURE 5.15 – Mécanisme de couplage entre un acide carboxylique et une amine en présence d'EDC et de sulfo-NHS.

sur des échantillons attaqués et radio-greffés montre la présence de raies caractéristiques des liaisons impliquant les atomes d'azote et d'oxygène de la sonde (cf. 5.13a). Cette présence de la sonde est confirmée par les raies N_{1s} et S_{2p} (Fig. 5.18).

- Les Figures 5.17 et 5.18 présentent les différentes raies détectées pour un échantillon irradié, attaqué, radio-greffé puis ayant réagi avec le fluorophore. La raie C_{1s} est modifiée par l'apparition des pics caractéristiques à la fois de l'Alexa et de son couplage covalent avec les fonctions acides (liaison amide) : les cycles aromatiques (285.3 eV, $lmh = 2.03$), la liaison amide (287.3 eV, $lmh = 1.8$) et la fonction acide de l'Alexa Fluor Hydrazide (288.7 eV, $lmh = 1.55$).
- Par ailleurs, les fonctions acides carboxyliques provenant du radio-greffage avec l'acide acrylique ont pratiquement disparu. Le taux de recouvrement de la surface de ce film en poly(acide acrylique), qui était de 30% avant réaction avec le fluorophore est égal à 6% après réaction. Le taux de recouvrement de la sonde est de 38%.
- Une oxydation du film est toujours présente (10%). Par ailleurs, la raie O_{1s} montre deux pics supplémentaires à 532.2 eV et 533.4 eV caractéristiques des oxygènes de la sonde.

L'ensemble de ces points est résumé sur la figure 5.19 qui représente l'évolution de la composition chimique de la surface des membranes suite à leur réaction avec l'Alexa Fluor Hydrazide. L'observation la plus marquante est que la proportion d'acide acrylique chute au profit de celle de la sonde fluorescente.

Cette évolution de la composition chimique de la membrane démontre à la fois la présence du fluorophore sur la membrane et son couplage covalent avec celle-ci. Le procédé décrit Figure 5.15 est efficace. Il est alors possible par microscopie confocale de localiser cette sonde dans la membrane. Le figure 5.20 montre un exemple d'images obtenues correspondant à un plan de coupe selon l'axe z (épaisseur) des membranes. Ces images montrent une fluorescence présente dans les pores et jusqu'au cœur de la membrane, ce qui indique que le radio-greffage s'y est bien opéré. Le succès du marquage montre aussi que les fonctions acides du PAA radio-greffé restent chimiquement accessibles et ne semblent pas

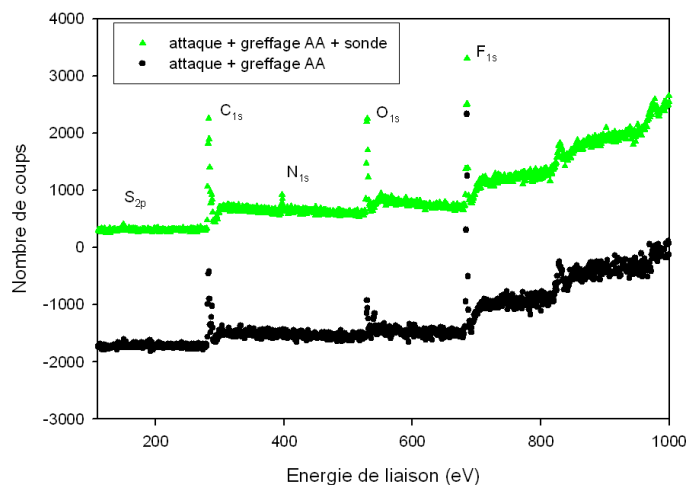


FIGURE 5.16 – Spectres XPS globaux d'échantillons irradiés/greffés et attaqués/greffés (sans agent de transfert) et couplés à l'Alexa Fluor Hydrazide 488 ($78Kr^{31+}$, KOH 10 N- $KMnO_4$ 0.25 N à $65^\circ C$, $[AA]=5\%$ à $60^\circ C$).

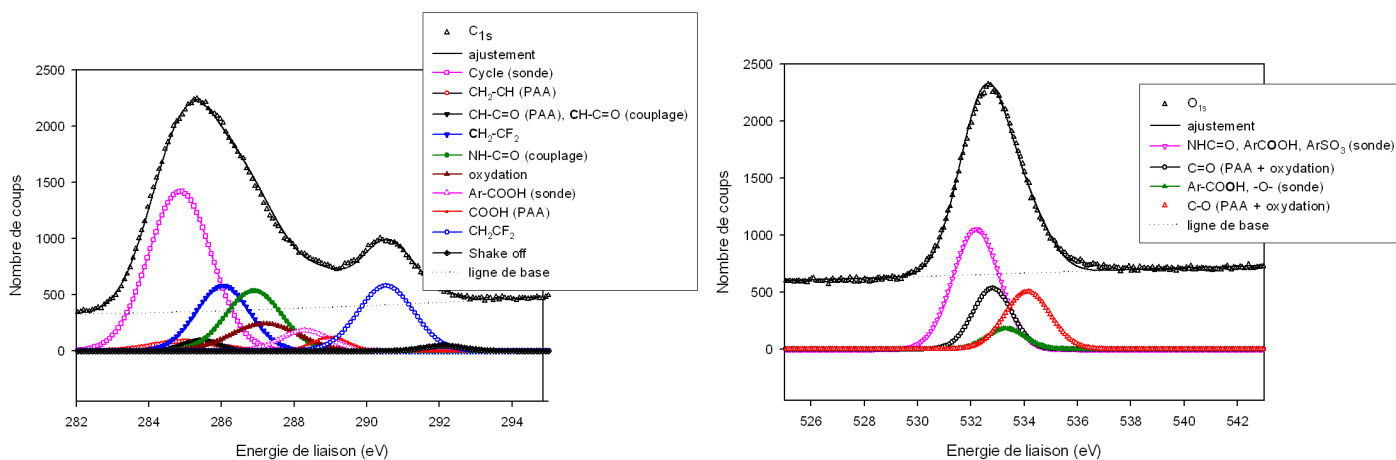


FIGURE 5.17 – Raies C_{1s} et O_{1s} des spectres XPS d'un film de PVDF attaqué ($(78Kr^{31+}$, KOH 10 N- $KMnO_4$ 0.25 N à $65^\circ C$)), radio-greffé ($[AA]=5\%$ à $60^\circ C$) sans agent de transfert et marqué à l'Alexa Fluor Hydrazide 488.

gênées par l'environnement confiné du pore (de même que la fonction réactive de l'Alexa Fluor).

Pendant sur la figure 5.20, on remarque une fluorescence des pores mais également une fluorescence de la surface des membranes. Deux hypothèses pourraient l'expliquer :

1. Un radio-greffage du PAA qui ne serait pas spécifique à la paroi des pores mais qui se produirait également sur toute la surface de la membrane (hypothèse qui serait

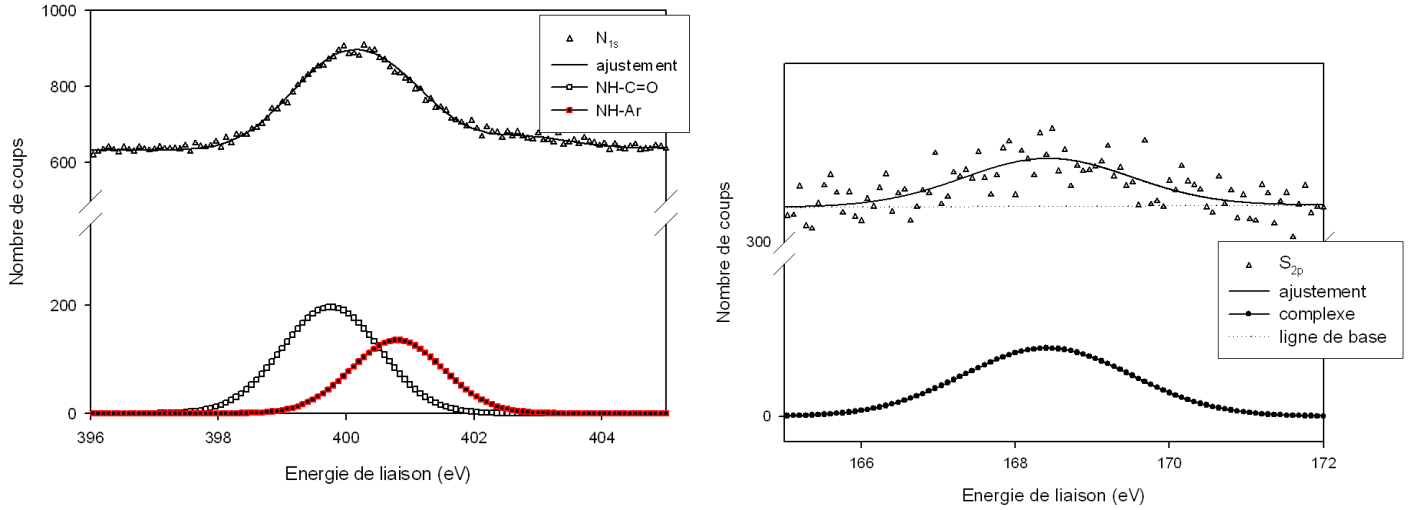


FIGURE 5.18 – Raies N_{1s} et S_{2p} des spectres XPS d'un film de PVDF attaqué ($(78Kr^{31+}$, $KOH\ 10\ N-KMnO_4\ 0.25\ N$ à $65^\circ C$), radio-greffé ($[AA]=5\%$ à $60^\circ C$) sans agent de transfert et marqué à l'Alexa Fluor Hydrazide 488.

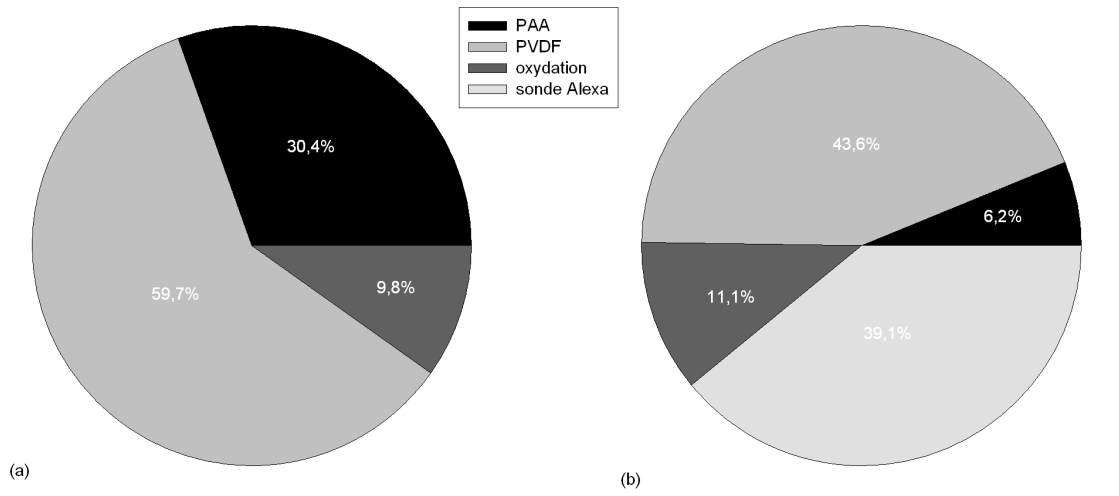


FIGURE 5.19 – Evolution de la composition chimique de la surface des membranes de PVDF- β (a) après radio-greffage de PAA (sans agent de transfert) et (b) après couplage des acides carboxyliques du PAA avec la sonde Alexa Fluor.

difficile à comprendre étant donné le type de rayonnement utilisé pour irradier les films).

2. Une oxydation de la surface des membranes, qui présenterait donc des groupements

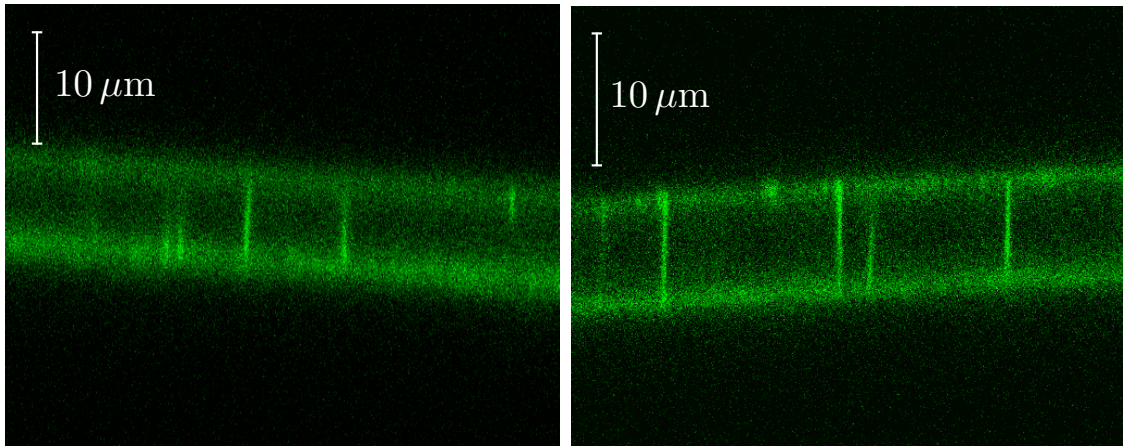


FIGURE 5.20 – Images de microscopie confocale correspondant à un plan de coupe selon l'axe z (épaisseur) d'une membrane de PVDF- β $9\mu\text{m}$: à gauche attaquée 30 min (($78\text{K}^{\text{31+}}$, KOH 10 N- KMnO_4 0.25 N à 65°C)) ; à droite attaquée 1 h, puis radio-greffée ($[\text{AA}]=5\%$ à 60°C) (sans agent de transfert) et marquée par l'Alexa Fluor Hydrazide 488. Objectif HCX PL APO w, $63\times$, $\text{ON}=1.2$.

acides carboxyliques susceptibles de réagir avec l'Alexa Fluor Hydrazide.

Cette dernière hypothèse est privilégiée. Les paragraphes qui suivent ont pour but de la démontrer.

5.2.2 Chimie sélective dans les pores

5.2.2.1 Oxydation de la surface

La surface des films de PVDF vierges n'est pas exempte d'oxydation. De plus, sous irradiation les polymères sont très sensibles à l'oxygène, c'est pourquoi les irradiations sont généralement effectuées sous atmosphère inerte. Cependant, le temps écoulé entre la sortie des échantillons du compartiment d'irradiation et le transfert sous azote est suffisant pour que les radicaux instables réagissent avec l'oxygène de l'air comme souligné au chapitre 3. Nous savons par ailleurs que l'irradiation du PVDF engendre différents types de dommages : des modifications chimiques, des coupures de chaînes et la formation de radicaux. Ces radicaux sont identifiés comme étant des radicaux de type alkyle R^\bullet et peroxyde RO^\bullet . Boullier et al. [7] ont ainsi étudié le comportement sous irradiation de fluoropolymères. Les macroradicaux alkyles ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2^\bullet$) et ($-\text{CH}^\bullet-\text{CF}_2-$) réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes instables. Ils se décomposent et conduisent à la formation de produits d'oxydation tels que des hydroperoxydes, des alcools, des cétones, des fluorures d'acyle ou encore des acides carboxyliques. Ainsi, les radicaux proches de la surface de l'échantillon réagissent avec l'oxygène de l'air. Nous avons analysé par XPS ces oxydations de la surface en fonction de la fluence. La Figure 5.21 montre l'évolution de l'importance relative des pics d'oxydation observés par XPS.

Cette oxydation de la surface est sensible à l'environnement et notamment au KMnO_4 .

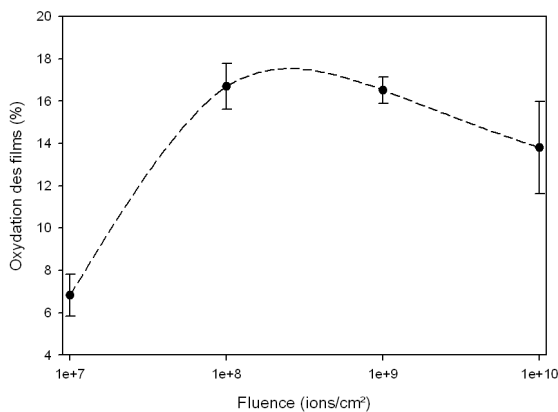


FIGURE 5.21 – Evolution de l'aire des pics d'oxydation extraits de la raie C_{1s} des spectres XPS de films de PVDF irradiés à différentes fluences.

Nous avons mis en évidence cette oxydation par une analyse XPS. Les échantillons analysés par XPS ont été attaqués 30 min dans une solution oxydante de $KMnO_4$ à $65^\circ C$. Plusieurs observations sur l'effet de l'attaque peuvent être faites (Fig. 5.22 et tableau D.6 en annexes) :

- Une contamination par du PDMS (polydiméthylsiloxane) est toujours observée dans des proportions identiques. Le PVDF est un polymère présentant une forte résistance chimique, pour lequel aucune variation d'épaisseur n'est mesurée après 30 min d'attaque. L'attaque ne nettoie donc pas la surface de cette contamination.
- Le rapport nCH_2 / nCF_2 respectivement égaux à 1.06 et 1.04 pour un échantillon irradié et irradié/attaqué concorde avec la composition chimique du PVDF et n'est pas modifié par l'attaque.
- Il en est de même pour le rapport des intensités des raies F_{1s} et C_{1s} des spectres XPS caractéristiques du groupement CF_2 respectivement de 1.7 et 1.
- L'attaque crée des oxydations de surface. Le pourcentage d'oxydation passe ainsi de 7% à 14%. Cette observation est confirmée par les tests de mouillabilité réalisés sur des films irradiés et attaqués (4).

L'attaque ne modifie donc pas la structure chimique du polymère mais crée des oxydations de surface. Le $KMnO_4$ est un oxydant puissant. La Figure 5.23 résume les réactions chimiques se produisant à partir des oxydations de surface, sous l'action de $KMnO_4$. D'après ces réactions, l'attaque chimique modifie la concentration et la nature des groupements chimiques provenant de l'oxydation, et favorise la formation d'acides carboxyliques, ces mêmes acides carboxyliques sont capables de réagir avec la sonde fluorescente.

L'augmentation de l'oxydation après attaque chimique est détectée par XPS. La fraction d'oxydation résiduelle déterminée par XPS d'un échantillon de fluence 10^7 cm^{-2} est

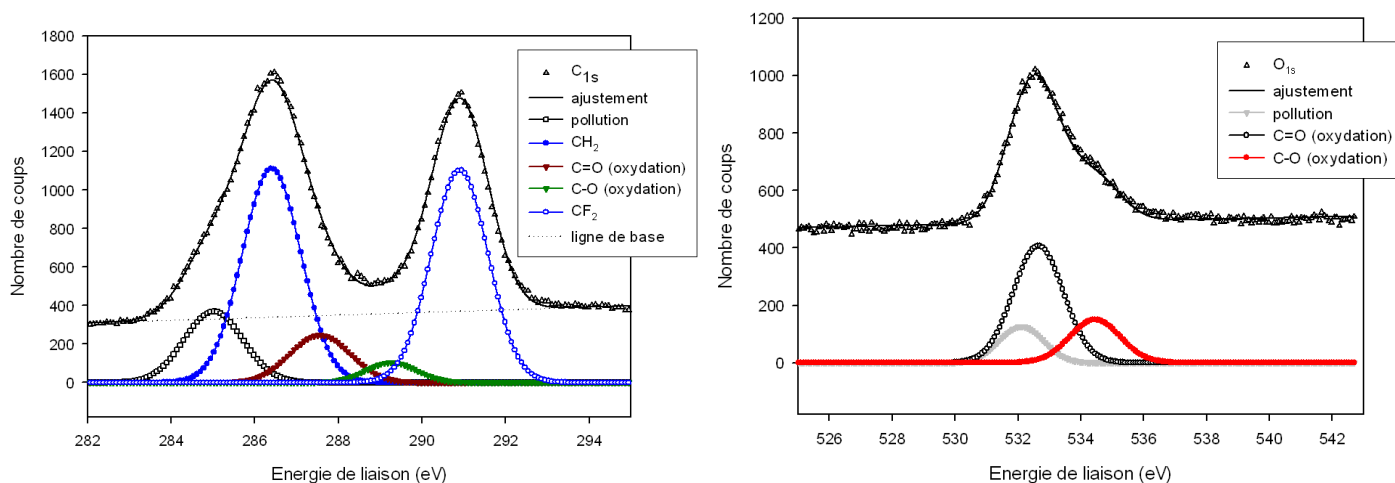


FIGURE 5.22 – Raie C_{1s} et O_{1s} du spectre XPS d'un film de PVDF irradié aux ions $78Kr^{31+}$ puis attaqué 30 min dans une solution KOH 10 N + $KMnO_4$ 0.25 N à $65^\circ C$.

de 6.8%. Après 30 min d'attaque chimique, cette oxydation représente 13.6% de la surface de l'échantillon. La formation de groupements oxydés est également confirmée par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau qui atteste de l'augmentation du caractère hydrophile d'une surface attaquée : initialement de $(83.2 \pm 2.0)^\circ$, l'angle de contact est de $(73.3 \pm 2.4)^\circ$ après attaque.

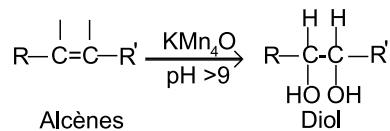
5.2.2.2 Marquage sélectif

Afin de différencier les acides carboxyliques provenant de l'oxydation de la surface et présents avant greffage, de ceux provenant du radio-greffage du PAA, un marquage sélectif a été réalisé sur des membranes irradiées et attaquées. Il consiste en plusieurs étapes :

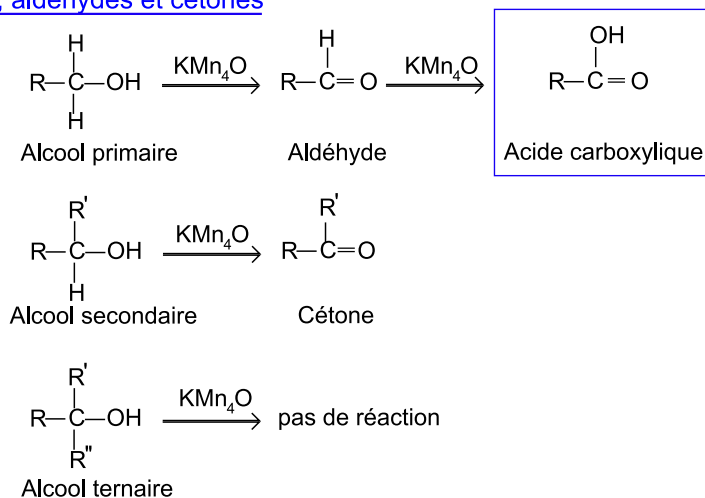
1. Avant greffage : remplacement des acides d'oxydation de la surface par réaction avec de l'éthylène diamine. Les groupements acides carboxyliques sont remplacés par des fonctions amines.
2. Radio-greffage de l'acide acrylique initié par les radicaux résiduels.
3. Marquage :
 - (a) soit des fonctions amines de la surface par la Fluorescéine Isothiocyanate qui est un fluorophore réagissant spécifiquement avec les groupements amines.
 - (b) soit des fonctions acides du PAA par l'Alexa Fluor Hydrazide 488 (spécifique des groupements acides carboxyliques).

Le microscope confocal dont nous disposons ne permettait pas d'exciter des fluorophores émettant à des longueurs d'onde différentes, aussi les deux fluorophores choisis (Fluorescéine Isothiocyanate et Alexa Fluor) ont des spectres d'émission pratiquement identiques. Pour cette raison, la dernière étape de marque sélectif a été réalisée sur des membranes

Doubles liaisons



Alcools, aldéhydes et cétones



Hydroperoxydes

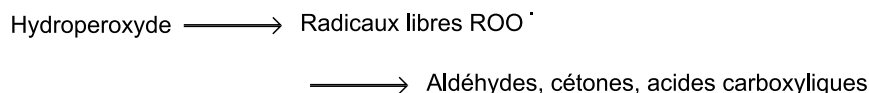


FIGURE 5.23 – Résumé des réactions chimiques se produisant par action de KMnO_4 sur une surface déjà oxydée.

différentes afin de bien différencier la localisation de chaque fluorophore. Toutefois, un double marquage sélectif utilisant des fluorophores de "couleur" différentes est tout à fait envisageable.

Les Figures 5.24 et 5.25 illustrent le marquage sélectif de la surface et des pores. Les fonctions amines sont couplées à la fluorescéine isothiocyanate et les acides du PAA à l'Alexa Fluor. On observe alors que le radio-greffage du poly(acide acrylique) est bien localisé dans les pores comme on pouvait s'y attendre.

Le marquage sélectif permet également de confirmer la présence de groupements carboxyliques d'oxydation sur la surface du matériau. Les fonctions formées au contact de l'oxydant ne sont présentes qu'en surface pour des durées d'attaque inférieures à 45 min. Toutefois, pour des durées d'attaque supérieures, la fluorescence de la Fluorescéine Isothiocyanate apparaît dans les pores. Ce dernier point peut s'expliquer de la façon suivante : l'oxydation de la surface du film est présente avant l'attaque chimique du polymère. L'action du KMnO_4 , modifie la nature chimique de ces oxydations et favorise la formation

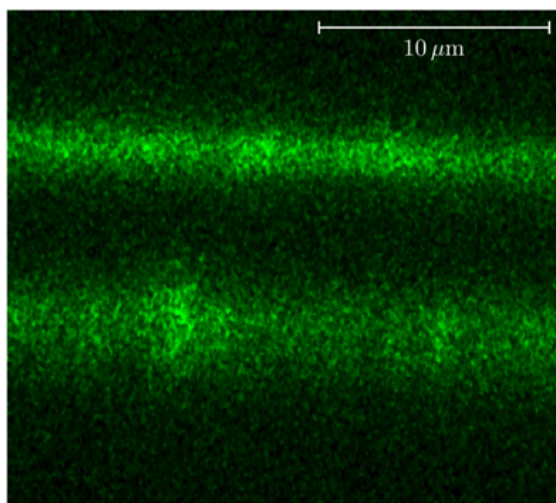


FIGURE 5.24 – Image de microscopie confocale d'un plan de coupe selon l'axe z d'une membrane de PVDF- β (épaisseur $9\mu\text{m}$, fluence 10^7 cm^{-2} , attaquée 30 min) : marquage spécifique de la surface par couplage de la Fluorescéine Isothiocyanate avec les groupements amines créés par modification de la surface oxydée par l'éthylène diamine.

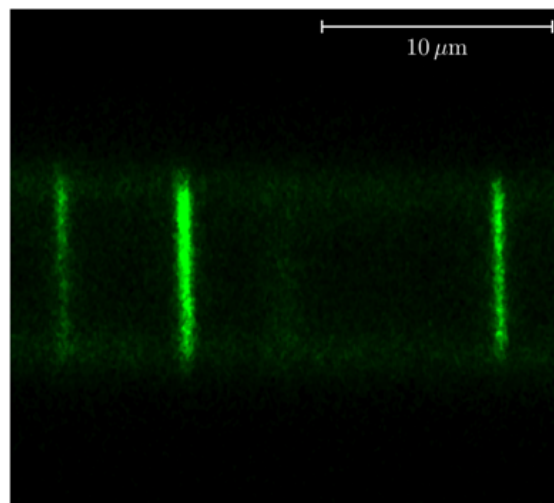


FIGURE 5.25 – Image et échantillon similaire à ceux de la figure 5.24 : marquage spécifique des pores par couplage de l'Alexa Fluor Hydrazide 488 avec les groupements acides carboxyliques du PAA radio-greffé (sans agent de transfert).

d'acides carboxyliques (Fig. 5.23). Tandis que dans les traces latentes, aucune oxydation n'est présente avant l'attaque. Lorsque celle-ci a lieu, l'action oxydante du KMnO_4 en synergie avec la potasse favorise les ruptures de chaînes polymères qui sont évacuées au fur et à mesure de l'attaque dans la trace. Dans les premiers instant de l'attaque chimique, les éventuelles oxydations créées sur la paroi des pores ne sont donc pas de type acides carboxyliques.

Le marquage sélectif réalisé ici montre la possibilité d'introduire des fonctions chimiques différentes en surface et sur la paroi des pores de ces membranes élargissant ainsi leur champ d'application.

5.3 Caractéristiques des pores après radio-greffage

Après radio-greffage des membranes, les échantillons sont lavées 24 h au Soxhlet (dans l'eau). Elles sont ensuite nettoyées une première fois à l'eau chaude sous pression, puis avec une solution tampon phosphate. Dans les paragraphes qui suivent, certaines mesures (perméation gazeuse, DNPA) sont faites sur des membranes séchées sous vide à 50°C . D'autres mesures concernent des membranes dont nous étudions les effets du pH sur leurs propriétés (diffusion ionique, DNPA), dans ce cas les membranes ont été imprégnées dans des solutions de soude ou d'acide chlorhydrique à 0.1 N durant, au minimum, 24 h.

5.3.1 Perméation gazeuse

Les mesures ont été effectuées de la même façon que décrite dans le chapitre 2 (partie 2.3.1), sur des membranes de fluence de 10^9 cm^{-2} irradiées aux ions $^{78}\text{Kr}^{31+}$, attaquées 30 min (KOH 10 N + KMnO_4 0.25 N à 65°C), radio-greffées, puis séchées.

Nous avons mesuré la perméation gazeuse des membranes en fonction de la concentration en acide acrylique de la solution utilisée pour le radio-greffage. Le tableau 5.1 présente ces résultats de perméation exprimés en terme de rayon apparents de pores dans un régime de Knudsen (cf. partie 2.3.1 Eq.2.16). Ils sont à comparer à la variation du taux de greffage en fonction de la concentration en acide acrylique (Fig. 5.5) qui est toujours croissant dans cette gamme de concentration. Par rapport à la membrane avant radio-greffage, la perméation gazeuse des membranes radio-greffées est inférieure. Par contre, nous observons une perméabilité qui augmente avec la concentration en acide acrylique, donc avec le taux de greffage. Même s'il est difficile de comparer ces valeurs entre elles, car cela supposerait que l'état de la surface de la paroi des pores soit identique (donc indépendant du taux de greffage, ce qui n'est pas certain), la tendance générale de ces mesures semblent montrer que le radio-greffage croissant s'effectue non pas à la surface et au détriment de la lumière des pores, mais dans le volume de la matrice en PVDF. Ce point précis sera corroboré par les mesures de DNPA exposées dans la partie 5.3.3.

TABLE 5.1 – *Rayon apparent obtenu par perméation gazeuse des pores de membranes radio-greffées en fonction de la concentration en acide acrylique dans l'eau utilisée pour le radio-greffage. Le rayon apparent des pores de la membrane nue (avant radio-greffage) est de l'ordre de 17 nm (cf. Fig. 2.22).*

concentration en AA (%)	rayon apparent (nm)
5	10 ± 1
50	9 ± 2
75	15 ± 2
85	13 ± 2

TABLE 5.2 – *Rayon apparent obtenu par perméation gazeuse des pores de membranes radio-greffées en fonction de la concentration en agent de transfert (TLA) dans l'eau ou le THF. Le rayon apparent des pores de la membrane nue (avant radio-greffage) est de l'ordre de 17 nm (cf. Fig. 2.22).*

[TLA] (mol/L)	rayon apparent (nm)			
	eau [AA] = 5%	THF [AA] = 25%	eau [AA] = 75%	THF [AA] = 75%
0	10 ± 1	pores bouchés	19 ± 1.5	pores bouchés
0.002	6 ± 1.5	6.0 ± 0.5	15.4 ± 1.5	5.4 ± 0.1
0.02	2.5 ± 1	5.5 ± 1		

Le tableau 5.2, présente les résultats des mesures de perméation pour des membranes

radio-greffées dans l'eau ($[AA] = 5\%$) et le THF ($[AA] = 25\%$) en fonction de la concentration en agent de transfert (TLA). On observe dans l'eau une diminution systématique de la perméabilité des membranes avec l'augmentation de la concentration en TLA, tandis que l'on observe une tendance inverse dans le THF. Rappelons que l'eau est un solvant de l'acide acrylique et du PAA, tandis que le THF est un solvant du monomère seulement. Ainsi, les mesures de perméation gazeuse sont cohérentes avec deux des points que nous avons vus au chapitre 4 :

1. Dans l'eau, l'utilisation d'un agent de transfert en concentration croissante favorise un radio-greffage en surface au détriment de celui qui s'opère dans le volume du PVDF. Ce qui correspond à une diminution de la perméabilité.
2. Dans le THF : le radio-greffage s'effectue déjà en surface en l'absence d'agent de transfert. Son ajout diminue la longueur des chaînes radio-greffées et l'épaisseur de la couche de PAA correspondante. La perméabilité augmente.

5.3.2 Diffusion ionique

Des mesures de diffusion ionique à travers les membranes radio-greffées ont été réalisées à pH acide et basique selon la méthode décrite dans le chapitre 2 partie 2.3.2. Ces mesures sont préliminaires et mériteraient d'être poursuivies dans le cadre d'une étude systématique que nous n'avons pu mener faute de temps.

Nous avons vu dans la partie 2.3.2 que les expériences effectuées sur des membranes non greffées à pH acide étaient problématiques. Nous n'avons pas rencontré ces problèmes sur les membranes radio-greffées. La figure 5.26 représente l'augmentation au cours du temps de la concentration en ions H_3O^+ ou OH^- dans le compartiment aval due à la diffusion des ions à travers une membrane radio-greffée dans une solution aqueuse d'acide acrylique ($[AA] = 75\%$). La pente représente la vitesse de diffusion (inverse du temps caractéristique de diffusion décrit dans la partie 2.3.2) et varie comme le carré du rayon apparent des pores qui est donc plus grand en milieu basique.

Le poly(acide acrylique) greffé dans les pores est un polymère pH-stimulable (cf. partie 1.1.2.2). A pH basique, ses fonctions acides carboxyliques sont dissociées. Les répulsions électrostatiques qui en résultent provoquent le gonflement des chaînes. Ainsi, l'effet du pH sur la diffusion ionique à travers les pores d'une membrane radio-greffée est mieux compris et schématisé sur la figure 5.27. A pH acide, le collapse des chaînes radio-greffées à la surface de la paroi des pores diminue leur rayon apparent. A pH basique, les chaînes gonflées s'opposent beaucoup moins à la diffusion des ions. Ce schéma sera en partie conforté par les résultats de diffusion de neutrons aux petits angles décrits dans le paragraphe suivant.

5.3.3 Diffusion de neutrons aux petits angles

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre PACE (LLB) sur des membranes de PVDF- β placées perpendiculaires au faisceau, préalablement attaquées 30 min (KOH 10 N/ $KMnO_4$ 0.25 N) et radio-greffées avec une concentration donnée en acide acrylique ($[AA] = 75\%$, 1 h à $60^\circ C$) mais dans des solvants différents (eau ou THF) et en présence ou non d'acide thiolactique ($[TLA] = 2 \times 10^{-3} M$). Dans chaque cas nous nous sommes

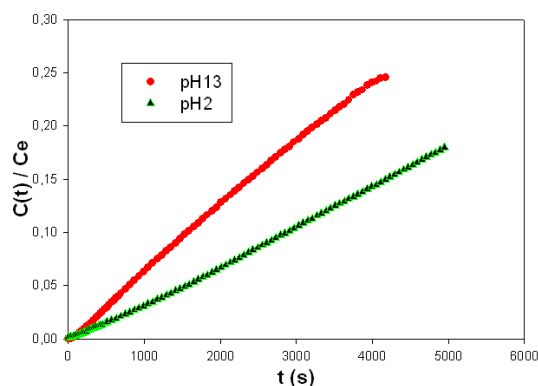


FIGURE 5.26 – Diffusion ionique à deux pH différent à travers une membrane attaquée 30 min puis radio-greffée ($[AA] = 75\%$ dans l'eau). La pente correspond à la vitesse de diffusion.

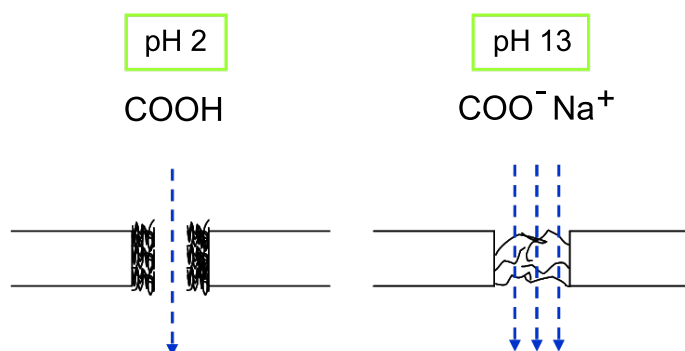


FIGURE 5.27 – Schéma de l'influence du pH sur la conformation des chaînes de PAA greffées sur la paroi des pores et des conséquences sur le rayon apparent des pores mesuré par diffusion ionique.

attachés à comparer le spectre obtenu pour la membrane nue (c'est à dire avant radio-greffage) à ceux obtenus après radio-greffage pour une membrane séchée, ou placée dans une solution aqueuse à pH acide ou basique (membrane plongée au minimum 48 h dans une solution d'HCl ou NaOH 0.1 N).

Les résultats sont présentés sur la figure 5.28. Ils ont été obtenus à la fin de ce travail de thèse. Aussi nous nous contenterons d'en faire une analyse qualitative. Dans notre cas, l'intensité diffusée est due aux variations, radialement aux pores, de la densité de longueur de diffusion cohérente des membranes (voir annexe F.2.4). Connaissant la composition chimique d'un constituant de la membrane (PVDF, PAA), sa densité de longueur de diffusion est calculée à partir de la longueur de diffusion connue de chaque atome (cf. Tab. 5.3 et 5.4). A l'examen de la dernière colonne du tableau 5.4, on comprend que les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles sont sensibles à l'interface PAA-lumière du pore

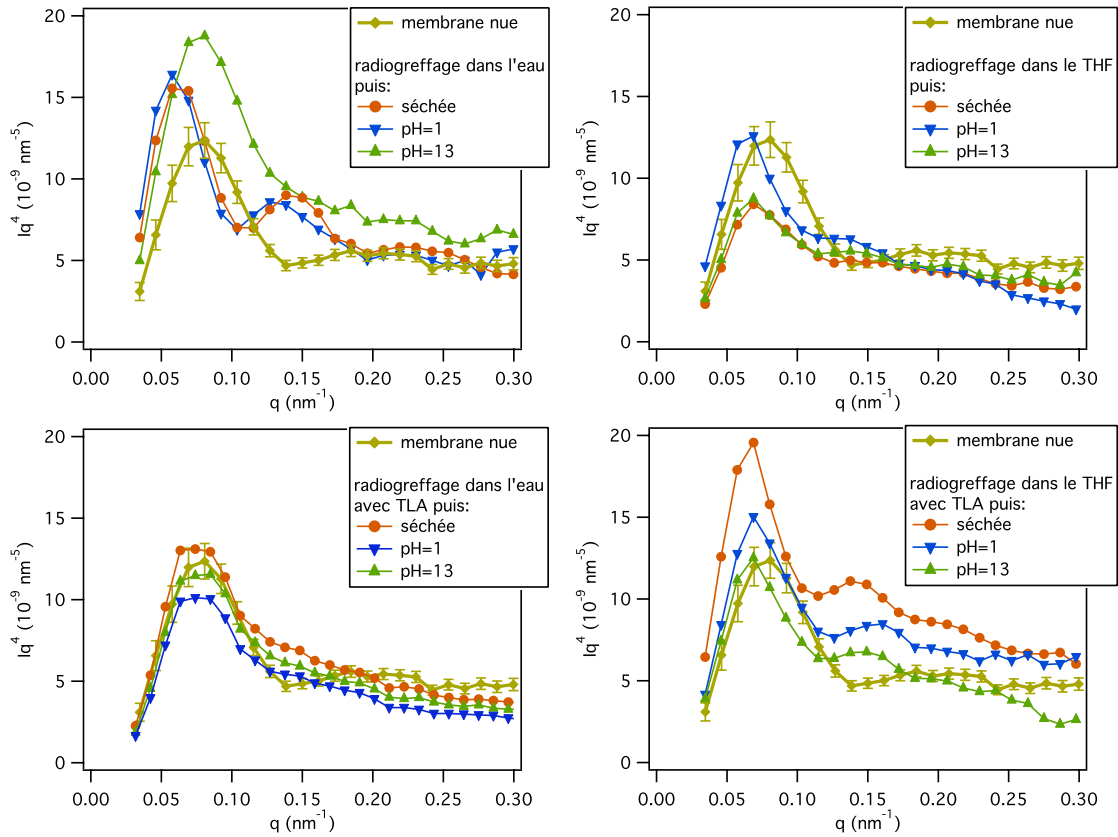


FIGURE 5.28 – Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles (PACE-LLB) dans une représentation Iq^4 en fonction de q . Spectres obtenus pour des membranes attaquées 30 min puis radio-greffées avec une solution d'acide acrylique ($[AA] = 75\%$) soit dans l'eau (à gauche) soit dans le THF (à droite), en présence (en bas) ou non (en haut) d'acide thio-lactique ($[TLA] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$). Dans chaque cas, la membrane nue (avant radio-greffage) est comparée à la membrane radio-greffée et sèchée ou placée en milieu acide ou basique.

(eau ou air) et à l'interface PAA-PVDF.

TABLE 5.3 – Longueurs de diffusion cohérente élémentaires.

élément	longueur de diffusion cohérente (10^{-13} cm)	masse molaire (g/mol)
C	6.65	12
O	5.8	16
H	-3.74	1
F	5.65	19
Na	3.63	23

TABLE 5.4 – Densités de longueur de diffusion cohérente des constituants de la membrane, avec m la masse molaire, ρ la densité, b la longueur de diffusion cohérente (somme des longueurs élémentaires), $\tilde{b} = b\rho/m$ la densité de longueur de diffusion cohérente.

formule chimique	m (g/mol)	ρ (g/cm ³)	b (10 ⁻¹³ cm)	\tilde{b} (10 ¹⁰ cm ⁻²)
(CH ₂ CF ₂) _n	64	1.78	17.12	2.87
(CH ₂ CHCO ₂ H) _n	72	1.05	16.59	1.45
(CH ₂ CHCO ₂ Na) _n	94	1.37	23.96	2.1
H ₂ O	18	1	-1.68	-0.56
Air				0

Dans une représentation Iq^4 en fonction de q , les spectres passent par un maximum dont la position q_m est proportionnelle à l'inverse d'un rayon r_m . Dans le cas d'un profil radial de densité de longueur de diffusion différent d'un crêneau, un pore se présente comme un ensemble de cylindres concentriques d'épaisseur élémentaire dr et de densité $\tilde{b}(r)$. Le rayon r_m est alors une moyenne des rayons de tous ces cylindres dans laquelle la contribution de chacun est pondérée par $r^4(\tilde{b}(r+dr) - \tilde{b}(r))^2$ (cf. annexe F.2.4, Eq.F.16). Dans la moyenne qui est mesurée, cette pondération privilégie fortement les grands rayons (r^4) et les forts contrastes $(\tilde{b}(r+dr) - \tilde{b}(r))^2$.

Cette remarque nous permet de mieux comprendre les spectres obtenus dans le cas d'un radio-greffage réalisé dans l'eau sans agent de transfert (TLA) (Fig. 5.28, en haut à gauche) :

1. La mesure réalisée sur la membrane radio-greffée et séchée, comparée à celle de la membrane nue, montre une augmentation du rayon moyen r_m (déplacement du maximum vers les petits q). Cette augmentation peut difficilement être mise sur le compte d'une dilatation du pore (due par exemple au séchage) car elle semble réversible en milieu basique mais inchangée en milieu acide. La seule alternative qui puisse expliquer cette augmentation est la pénétration du PAA dans la matrice de PVDF. En effet, cette pénétration du PAA correspond à de grands rayons qui pèsent beaucoup dans la moyenne. Par ailleurs, les contrastes PVDF-PAA et PAA-air sont tous les deux de l'ordre de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ (carré de la différence des densités de longueur de diffusion, cf. Tab. 5.4), mais ils diffèrent beaucoup si on fait l'hypothèse que de l'eau reste liée au PAA malgré le séchage. Par exemple, 50% d'eau accompagnant le poly(acide acrylique) conduit aux contrastes suivants : PVDF-(PAA eau) $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$; (PAA eau)-air $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-4}$ qui privilégient beaucoup l'interface la plus profonde et donc les rayons les plus grands (voir le schéma du profil de densité de longueur de diffusion de la figure 5.29).
2. A pH acide, le spectre mesuré ne diffère pratiquement pas de celui de la membrane sèche. Ce point précis montre que l'eau à ce pH laisse intacte la structure de la couche de PAA radio-greffé par rapport à la structure de la membrane séchée.
3. A pH basique, le spectre mesuré diffère des deux précédents. La position, q_m , du

maximum est à ce pH identique à celle de la membrane nue, indiquant un rayon moyen également identique. Il est clair qu'une solution basique dissocie les fonctions acides carboxyliques du PAA qui sous l'effet des répulsions électrostatiques se gonfle. Ce gonflement "révèle" aux neutrons l'interface entre le PAA ayant pénétré la matrice de PVDF (PAA_V , V pour volume) et la couche de PAA greffée en surface (PAA_S , S pour surface) et dont la densité de longueur diffusion est maintenant très diminuée par gonflement (cf. Fig. 5.29). Cette interface correspond à celle de la paroi nu et reprend une part prépondérante dans la moyenne des rayons à laquelle la mesure est sensible.

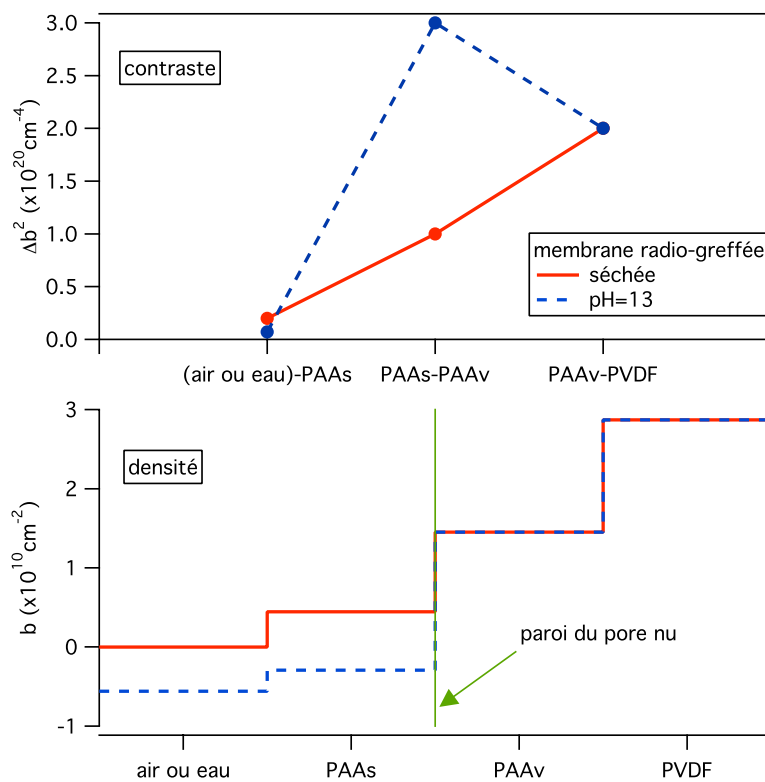


FIGURE 5.29 – Profil radial de la densité de longueur de diffusion en DNPA (en bas) et du contraste correspondant (en haut) calculé à partir du tableau 5.4 dans deux cas : membrane radio-greffée séchée et membrane radio-greffée à pH basique. 1) Membrane séchée : le PAA greffé en surface (PAA_S) contient de l'eau résiduelle (fraction supposée ici égale à 50%) qui diminue le contraste de son interface avec l'air sans pour autant augmenter beaucoup celui de son interface avec le PAA (noté PAA_V) ayant pénétré le PVDF. 2) à pH basique : le gonflement de la couche PAA_S (supposée pour cet exemple contenir maintenant 90% d'eau) révèle l'interface PAA_S - PAA_V qui correspond à la paroi du pore nu et reprend une part prépondérante dans la moyenne du rayon qui est mesuré.

Sur la base de cette interprétation des résultats obtenus dans le cas du radio-greffage

mené dans l'eau sans agent de transfert, les trois autres séries de spectres de la figure 5.28 peuvent être commentées plus facilement :

1. Lorsque le radio-greffage a lieu dans l'eau (Fig. 5.28 à gauche) : la couche de PAA radio-greffé pénétrant la matrice (PAA_V) est la plus épaisse lorsque le radio-greffage est mené sans TLA (déplacement de q_m vers les petits q). De même, sans TLA la couche de PAA radio-greffée en surface (PAA_S) est la plus épaisse (effet important du gonflement à pH basique).
2. Dans l'eau avec l'ajout de TLA, les spectres diffèrent très peu les uns des autres. Ce qui indique que les deux couches de PAA deviennent très minces et seront sans doute difficiles à distinguer même avec une analyse plus quantitative des spectres. Cette distinction n'a sans doute plus lieu d'être. Toutefois, le radio-greffage a bien lieu car on observe nettement un amortissement plus important de la première oscillation des spectres par rapport à ce qui est mesuré sur la membrane nue.
3. Lorsque le radio-greffage a lieu dans le THF (Fig. 5.28 à droite) : la couche PAA_V est bien présente (déplacement de q_m vers les petits q) mais moins épaisse que dans le cas du radio-greffage dans l'eau sans TLA. Dans le THF, l'ajout d'un agent de transfert ne change rien concernant cette couche (déplacement de q_m identique avec ou sans TLA).
4. Lorsque le radio-greffage a lieu dans le THF sans TLA : le spectre obtenu à pH basique est identique à celui obtenu pour la membrane séchée. Deux possibilités sont envisageables :
 - (a) la couche PAA_S (de surface) est absente.
 - (b) elle occupe déjà tout le volume du pore et ne peut se gonfler davantage.

Les résultats de perméation gazeuse exposés précédemment nous font préférer la deuxième possibilité. Pour ces conditions de radio-greffage, le spectre obtenu à pH acide n'est pour l'instant pas compris.

5. Lorsque le radio-greffage a lieu dans le THF avec TLA : le fait de mouiller la membrane à des pH différents a peu d'effet sur la forme des spectres mais uniquement sur le niveau moyen de l'intensité. Le premier point est la signature de chaînes radio-greffées très courtes donc insensibles au gonflement. Ce point est corroboré par les mesures de perméation gazeuse (cf. partie 5.3.1). Le second est sans doute à mettre sur le compte d'une variation globale du contraste due à la nature différente du contre-ion du PAA selon le pH.

L'interprétation plus précise de ces résultats est difficile dans l'état actuel des informations dont nous disposons. Elle demandera des expériences supplémentaires pour confirmer les hypothèses que nous avons faites. En particulier, l'utilisation d'acide acrylique deutérié (dont les hydrogènes ^1H auront été remplacés par l'isotope ^2H) permettra de faire varier le contraste entre les différentes couches que nous avons évoqué et d'accéder à des informations complémentaires.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre, par des analyses RPE et XPS, que les radicaux présents dans la membrane après l'attaque chimique sont capables d'amorcer une réaction de polymérisation de l'acide acrylique (radio-greffage).

L'un des intérêts de ce radio-greffage est de fonctionnaliser la membrane de PVDF. Nous avons mis en évidence cette fonctionnalisation en utilisant une technique de marquage par des molécules fluorescentes associée à la microscopie confocale. Toutefois, nous avons montré que les fonctions acides carboxyliques apportées par le polymère radio-greffé entrent en compétition avec celles provenant d'une oxydation de la surface du film.

Nous avons montré comment discriminer ces deux types de fonctions acides en modifiant avant radio-greffage la surface oxydée par réaction avec l'éthylène diamine. Après radio-greffage, la membrane présente des fonctions amines (correspondant aux zones initialement oxydées) et des fonctions acides carboxyliques (correspondant aux zones radio-greffées). Ce point précis a été mis en évidence par un marquage sélectif de ces deux types de fonction par des molécules fluorescentes différentes et par microscopie confocale.

Ce marquage sélectif du poly(acide acrylique) radio-greffé et la microscopie confocale nous ont permis de localiser le radio-greffage et de montrer qu'il a lieu dans les pores issus des traces attaquées. Nous disposons ainsi d'une technique permettant de réaliser une chimie sélective dans les pores de la membrane.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons présenté une étude préliminaire des propriétés de transport et de la structure des pores après le radio-greffage du poly (acide acrylique) sur leurs parois. En choisissant les conditions du radio-greffage (solvant, agent de transfert), il est possible de privilégier un radio-greffage dans le volume de la membrane ou sur la surface de la paroi des pores. Dans ce dernier cas, le radio-greffage d'un polymère pH-stimulable comme le poly(acide acrylique) offre sans doute des perspectives intéressantes pour des membranes dont il serait ainsi possible de contrôler facilement les propriétés de transport.

Bibliographie

- [1] G. Gebel, E. Ottomani, N. Betz, A. Le Moël, and J.J. Allegrand. Structural study of polystyrene grafted in irradiated polyvinylidene fluoride thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 105(1) :145–149, 1995.
- [2] N. Betz, A. Le Moël, J.P. Duraud, E. Balanzat, and C. Darnez. Grafting of polystyrene in poly (vinylidene fluoride) films by means of energetic heavy ions. *Macromolecules*, 25(1) :213–219, 1992.
- [3] C. Aymes-Chodur. *Radiogreffage de fluoropolymères en vue de l'obtention de surfaces hémocompatibles*. PhD thesis, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 1998.
- [4] R. Spohr and K. Bethge. *Ion tracks and microtechnology : principles and applications*. Vieweg, 1990.
- [5] C. Aymes-Chodur, N. Betz, M.C. Porte-Durrieu, C. Baquey, and A. Le Moël. A FTIR and SEM study of PS radiation grafted fluoropolymers : influence of the nature of the ionizing radiation on the film structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1) :377–385, 1999.
- [6] W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers, and J.A. Roth. *Chemical Oxidation—technologies for the Nineties : Proceedings of the First International Symposium, Chemical Oxidation : Technology for the Nineties, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, February 20-22, 1991*. CRC Press, 1992.
- [7] I. Boullier, S. Esnouf, and A. Le Moël. Radiooxidation of fluoropolymers : Identification of oxidation products. *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*, 41(13) :1509–1517, 2003.

Conclusion générale

Il existe de nombreux procédés de fabrication de membranes poreuses. Le choix se détermine par la nature du matériau (propriétés chimiques, thermiques...) et sa facilité à être mis en oeuvre. La fabrication de membranes à traces attaquées nécessitent au préalable une irradiation aux ions lourds rapides. Cependant, tous les matériaux ne s'y prêtent pas. La tenue du matériau sous rayonnements ionisants est une caractéristique essentielle à prendre en compte. Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) possède toutes les caractéristiques nécessaires : il possède d'excellentes propriétés chimiques, thermiques et mécaniques. Il se dégrade uniquement à proximité du passage de l'ion ce qui lui permet de conserver ses propriétés initiales. L'attaque chimique du matériau peut alors être réalisée dans des conditions favorables.

Les membranes à traces attaquées que nous préparons ont été caractérisées par différentes techniques permettant en particulier de mesurer le rayon de nanopores très petits (jusqu'à 12 nm). Certaines techniques ont permis d'appréhender la structure de la membrane, par exemple la microscopie électronique à balayage et la diffusion de neutrons aux petits angles. Les résultats obtenus par ces techniques sont en très bon accord. Nos résultats montrent un rayon qui varie linéairement avec la durée de l'attaque chimique, une distribution des rayons de l'ordre de 30% mais également une rugosité de la paroi. Celle-ci exprimée en terme de distribution du rayon pour un pore donné est de l'ordre de 10%. Les mesures des propriétés de transport des membranes sont plus difficiles à interpréter : Les mesures de perméation sont sans doute sensibles à la rugosité de la paroi qui est difficile à modéliser ; les mesures de diffusion d'un électrolyte à travers la membrane montrent que les propriétés chimiques de la paroi des pores jouent un rôle important. Ce dernier point souligne l'intérêt de réaliser une chimie spécifique de la paroi.

L'irradiation par des ions lourds d'un film de polymère l'endommage en créant des radicaux sur des distances radiales de l'ordre du micromètre. Lorsqu'elle est contrôlée et stoppée pour obtenir des pores de faible rayon, l'attaque chimique de la trace ne prélève qu'une petite partie du volume endommagé et des radicaux qu'il contient. Cependant dans la plupart des cas, l'attaque chimique provoque des réactions d'annihilation des radicaux qui ne résistent pas à ce traitement. Nous avons montré par l'étude de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) présentée dans le chapitre 3, qu'une des originalités du PVDF- β est de favoriser la stabilité de ces radicaux qui subsistent même après l'attaque chimique. Cette stabilité est directement liée à la nature semi-cristalline du PVDF et à

l'orientation mécanique des cristallites dans le PVDF- β . La structure fibrillaire des sphérolites en limitant la mobilité des radicaux, favorise leur stabilité. Ces radicaux présents après attaque chimique et qui sont proches de la paroi du pore permettront d'initier des réactions de greffage d'un polymère, autorisant ainsi une chimie sélective dans le pore (voir chapitre 4 et 5).

La quantité de radicaux produite par l'irradiation par des ions lourds est faible comparée à celle produite par une irradiation par des électrons. Cela rend difficile l'étude détaillée et quantitative du radio-greffage d'un polymère sur le film et son optimisation. Aussi, nous avons entrepris une étude décrite dans le chapitre 4, qui vise à modéliser expérimentalement ce qui se passe sur la paroi d'un pore, en irradiant des films par des électrons. Cette étude a eu pour objectif principal de comprendre l'influence des paramètres intervenant dans ce processus de greffage : nature du solvant, concentration en acide acrylique, agent de transfert. Le solvant par exemple joue un rôle essentiel dans la localisation du greffage : en surface ou dans le volume de la matrice de PVDF.

Les similitudes entre les effets de l'irradiation par des électrons et de l'irradiation par des ions lourds, nous permettent d'extrapoler le comportement observé de films irradiés par des électrons, au comportement attendu de membranes irradiées par des ions lourds. La similitude de ces comportements a pu être confirmée par des analyses XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X). En particulier, nous avons pu montrer que les radicaux présents dans la membrane après l'attaque chimique sont capables d'amorcer une réaction de polymérisation de l'acide acrylique (radio-greffage). L'un des intérêts de ce radio-greffage est de fonctionnaliser la membrane de PVDF. Nous avons mis en évidence cette fonctionnalisation en utilisant une technique de marquage par des molécules fluorescentes associée à la microscopie confocale. Toutefois, nous avons montré que les fonctions acides carboxyliques apportées par le polymère radio-greffé entrent en compétition avec celles provenant d'une oxydation de la surface du film. Nous avons montré comment discriminer ces deux types de fonctions acides en modifiant avant radio-greffage la surface oxydée par réaction avec l'éthylène diamine. Après radio-greffage, la membrane présente des fonctions amines (correspondant aux zones initialement oxydées) et des fonctions acides carboxyliques (correspondant aux zones radio-greffées). Ce point précis a été mis en évidence par un marquage sélectif de ces deux types de fonctions par des molécules fluorescentes différentes et par microscopie confocale. Ce marquage sélectif du poly(acide acrylique) radio-greffé et la microscopie confocale nous ont permis de localiser le radio-greffage et de montrer qu'il a bien lieu dans les pores issus des traces attaquées. **Nous disposons ainsi d'une technique permettant de réaliser une chimie sélective dans les pores de la membrane.**

Cette chimie sélective offre des perspectives couvrant un vaste champ d'applications pour ces membranes. Ces applications seront liées en particulier aux modifications de la structure et des propriétés chimiques de la paroi des pores qui ont une incidence directe sur ses propriétés de transport. Ainsi, la fin du chapitre 5 présente quelques expériences préliminaires visant à appréhender ces modifications dans le cas où le polymère radio-greffé est pH-stimulable.

Protocoles expérimentaux

A.1 Irradiations

Les films polymères utilisés pour cette étude (PVDF α et β) proviennent de la société Solvay. Les films sont irradiés aux électrons et aux ions lourds selon les cas.

- Les films destinés à être irradiés aux ions lourds sont préalablement lavés au toluène 24h dans un appareil de Soxhle. Cette étape a pour but de conférer la même histoire thermique aux différents échantillons et de les nettoyer de toute impureté. Les ions lourds sont créés au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL, avec la collaboration du CIRIL). Avant toute accélération, les atomes sont ionisés. Cette source d'ions est constituée de deux composantes importantes : un champ magnétique qui confine les ions dans un volume délimité (l'intérieur de la source), et une onde haute fréquence injectée à l'intérieur. L'onde chauffe les électrons qui peuvent alors ioniser. L'intérieur de la source est donc constitué d'un plasma chaud (mélange d'ions et d'électrons) confiné magnétiquement. Les ions ont la possibilité de s'échapper de la source par un petit orifice et peuvent alors être accélérés par un ensemble de cyclotrons. A la fin du processus d'accélération, lorsqu'il est extrait du second cyclotron, le faisceau d'ion se présente physiquement comme une succession régulière de petits nuages de particules contenant chacun au plus 2×10^6 ions. Chaque "paquet" d'ions a une forme cylindrique d'un rayon de quelques millimètres et d'une dizaine de centimètres de longueur.

Les films sont fixés sur des plaques métalliques disposées perpendiculairement au faisceau d'ions. Le balayage sur la surface du film est réalisé par un déplacement vertical de ces plaques, à vitesse constante. Un flux d'hélium est assuré afin d'éviter un ralentissement des ions par collisions avec les molécules de l'air et surtout dans le but de préserver les radicaux. Les films ainsi irradiés sont immédiatement placés dans des poches d'azote et conservés à -20°C .

- Les irradiations aux électrons sont réalisés sur un Van De Graaff au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, Ecole Polytechnique).

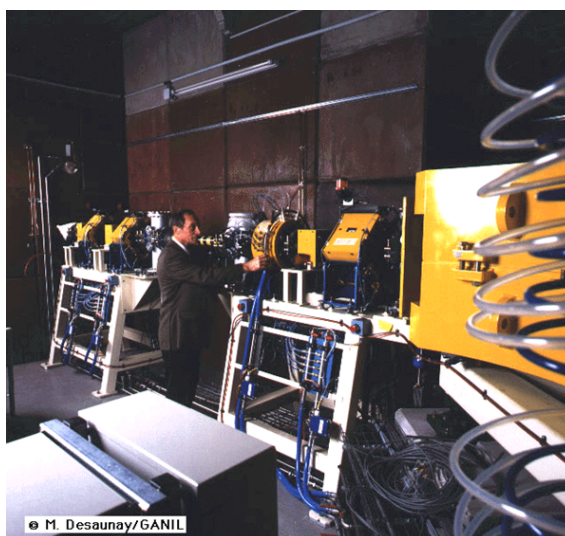


FIGURE A.1 – Ligne de moyenne énergie. GANIL, Caen.

A.2 Greffage

Le protocole de greffage est le même quelque soit la source d'irradiation. Le greffage est réalisé par voie indirecte, c'est-à-dire en deux étapes distinctes : l'irradiation puis le greffage. Les films irradiés sont découpés puis introduit dans des tubes hermétiques en présence de monomère et de solvant [A.2](#). Un balayage constant d'azote durant 15min permet de chasser l'oxygène présent dans la solution et de limiter la recombinaison des radicaux. Les tubes sont ensuite placés dans un bain thermostaté 1 h à 60°C, lavés à l'eau puis 24 h au Soxhlet. Les échantillons greffés sont finalement séchés sous vide à 50°C.

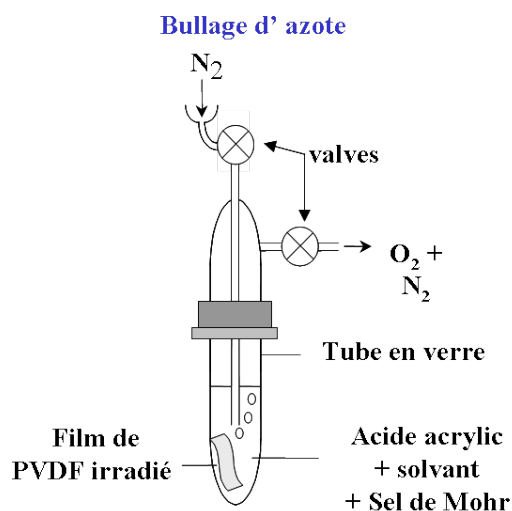


FIGURE A.2 – Tube de greffage.

Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

La Chromatographie d'Exclusion Stérique est une technique analytique chromatographique basée sur l'exclusion stérique-diffusion, c'est-à-dire l'exclusion des macromolécules par la taille. La vitesse de migration d'une molécule dans la colonne dépend directement de sa taille et indirectement de sa masse moléculaire.

B.1 Principe

Cette technique permet de caractériser les composés, et notamment les matériaux polymères, en fonction de la largeur des molécules les composant. Elle est appelée filtration sur gel. La phase mobile est une phase aqueuse ou quelque fois organique. La phase stationnaire est constituée de particules poreuses. Selon la taille des molécules à séparer, certaines vont passer à travers ces pores : ce sont les plus petites molécules. Elles seront donc ralenties. Les molécules les plus grosses seront en revanche, directement éluées et ne passeront pas dans ces pores (Fig. B.1).

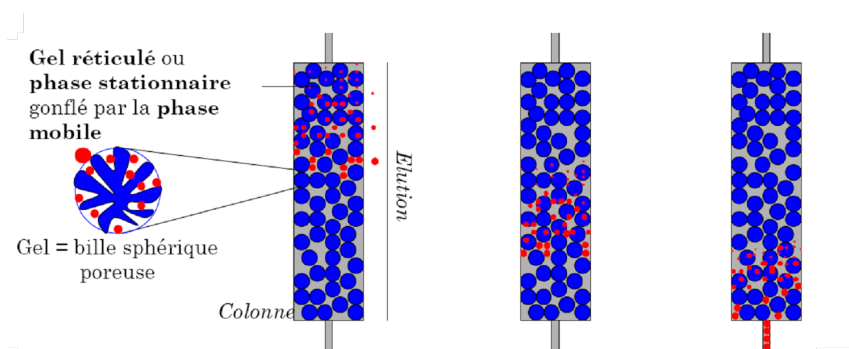


FIGURE B.1 – Principe d'éluition des macrolécules dans la colonne.

Le chromatogramme de la Figure B.2 représente la séparation de trois espèces de tailles différentes en solution. Pour obtenir des résultats quantitatifs à partir des travaux de SEC, il est, au préalable, nécessaire d'étalonner la colonne, ce qui permet de caractériser la masse moléculaire des molécules éluées selon le volume d'élué V_e suivant une fonction de type $\log(M) = f(V_e)$.

Cet étalonnage se fait par l'analyse de standards de poly(acide acrylique). Les changements de structure du polymère affecte le volume de rétention et donc les résultats obtenus. C'est pourquoi dans le cas de polymères chargés, tel que le PAA, il est nécessaire d'utiliser un tampon salin (pH=7.2) afin de limiter les interactions.

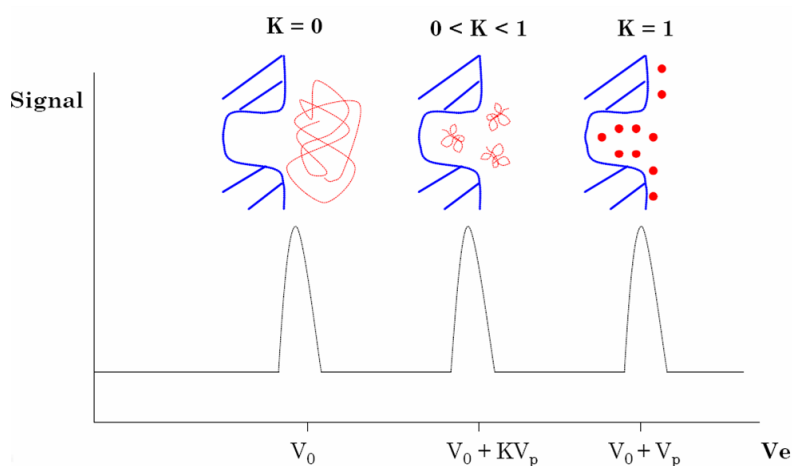


FIGURE B.2 – Représentation schématique du principe de la chromatographie d'exclusion par la taille. K : coefficient de partage, V_0 : volume mort, V_p : volume poreux.

Afin de déterminer les masses moyennes en poids M_p en en nombre M_n il est nécessaire au préalable d'étalonner la colonne au moyen de standards

B.2 Conditions expérimentales

B.2.1 Droite d'étalonnage

Les échantillons sont solubilisés dans un tampon phosphate (pH=7.2). Les solutions sont ensuite filtrées sur des filtres Millipore ($0.2\mu\text{m}$). La phase mobile est composée de cette même solution de tampon phosphate. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée figure B.3. Les standards de PAA, contrairement au polystyrène, ont un large indice de polydispersité (M_p/M_n). Leur analyse est menée dans les mêmes conditions expérimentales que celles déterminées pour l'analyse des échantillons. Cette courbe ($\log M = f(V_e)$) permettra par la suite de déterminer le masse moyenne en poids, M_p , et les masses moyennes en nombre M_n .

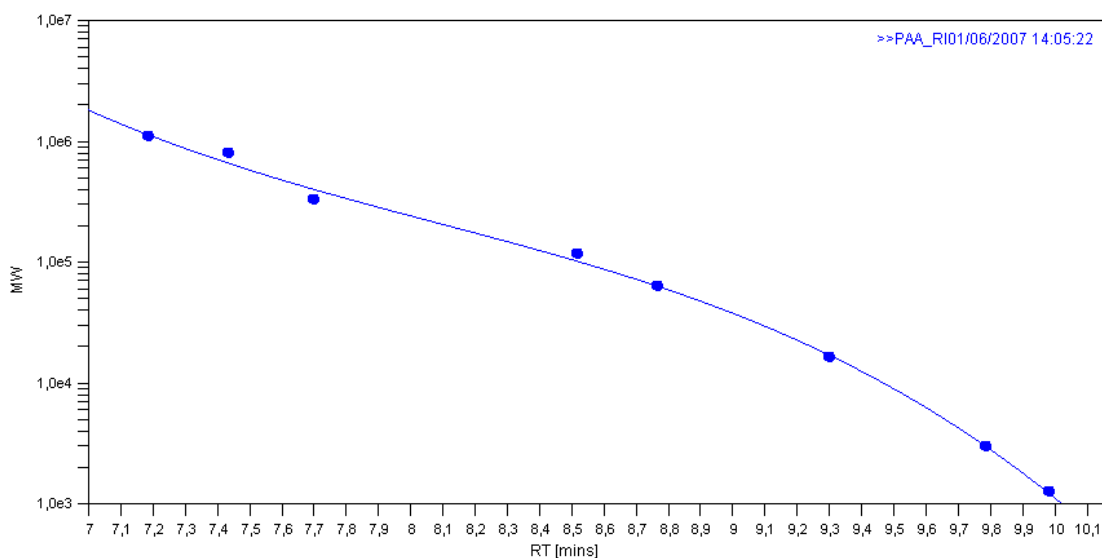


FIGURE B.3 – Droite d'étalonnage d'équation $\text{Log}M = 80.95 - 26.65 V^1 + 3.208 V^2 - 0,1322 V^3$ réalisée à partir de standards de PAA.

TABLE B.1 – Valeurs des M_p et des Indices de polydispersité correspondants aux standards de poly(acide acrylique) commercialisé par **Polymer Laboratories**.

M_p	M_p/M_n
1 250	1.57
2 925	1.67
16 000	1.41
62 900	1.74
115 000	1.67
323 000	1.75
782 200	1.50
1 100 000	1.53

B.2.2 Appareillage

Colonne : PL aquagel-OH Mixed $8\mu\text{m}$ (PolymerLab, $300 \times 7.5\text{mm}$) pour l'analyse de poly(acide acrylique) en solution dans un tampon phosphate, pH 7.2. Pré-colonne : PL aquagel-OH Four : four à colonnes (LC 101 Perkin-Elmer) thermostaté 20°C .

Pompe : Isocratic LC pump 250, Perkin-Elmer avec injection manuelle (boucle d'injection de $10\mu\text{L}$)

Détecteur : Spectrophotomètre RI, Jasco 231

Eluant : PBS, C=

Débit : $1\text{mL}/\text{min}$

Logiciel : CIRUS (PolymerLab)

Microscopie confocale

Le microscope confocal est un dispositif qui permet de localiser des molécules fluorescentes dans le volume d'un échantillon.

C.1 Origine et principe du microscope confocal à balayage laser

En 1873, E. Abbe [1] pose les bases de la microscopie conventionnelle en définissant la limite théorique de la résolution spatiale de deux objets. Dans ce cas précis l'image observée est rendue floue par la lumière émise par les plans situés en dehors du plan focal. C'est en 1957 que M. Minsky développe [2] le principe de la microscopie confocale en rajoutant deux diaphragmes au système existant : l'un réduisant la source de lumière en un point et l'autre devant le détecteur.

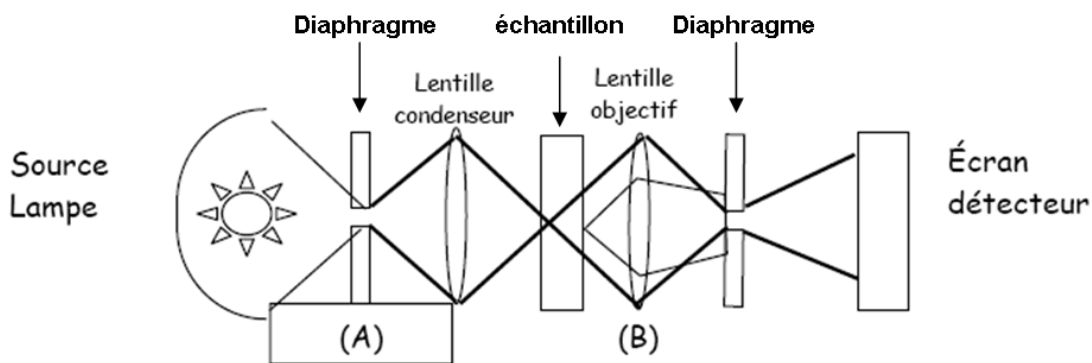


FIGURE C.1 – Principe du microscope confocal développé par M. Minsky en 1957 [2].

Le principe du microscope confocal (figure E.2) est le suivant : la lumière provenant d'un point source est réfléchi sur un miroir dichroïque vers un objectif microscope, puis est focalisée sur l'échantillon. La lumière réfléchi, ou la fluorescence suivant l'expérience

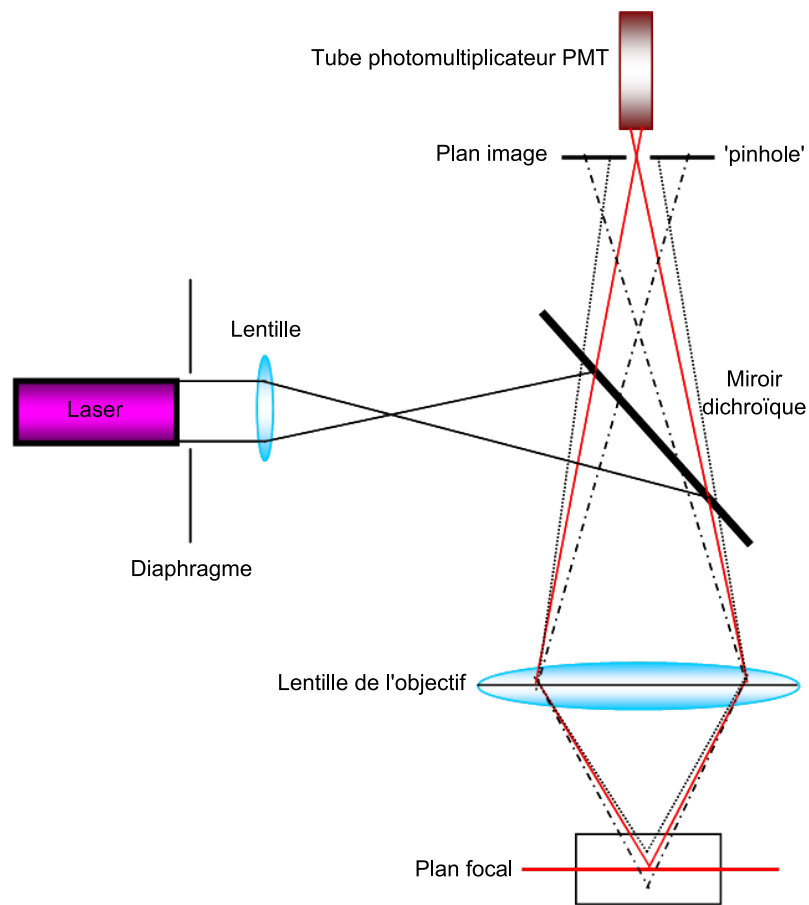


FIGURE C.2 – Représentation schématique d'un microscope confocal à balayage laser.

réalisée, est collectée par le même objectif, puis focalisée sur un trou de faible diamètre (pinhole), qui joue le rôle de filtre spatial. Seuls les rayons qui émergeront de l'autre côté du filtre spatial seront ceux qui proviennent du plan objet de l'objectif du microscope. Un détecteur placé après le pinhole enregistre l'intensité lumineuse. Ainsi en balayant systématiquement l'échantillon, on reconstitue point par point l'objet observé.

L'utilisation d'un microscope confocal nécessite au préalable, la réalisation d'un couplage entre l'objet à localiser et une sonde fluorescente.

C.2 La fluorescence

C.2.1 Principe

La fluorescence se produit suite à l'absorption de photons par une molécule de type sondes fluorescentes. C'est un phénomène physique de type photoluminescence (fluorescence et phosphorescence). La photoluminescence est un phénomène radiatif consécutif à une

excitation lumineuse et se traduit par l'émission de photons de molécules (exemple Alexa Fluor Hydrazide) irradiées par un faisceau lumineux généralement dans une gamme de longueurs d'onde s'échelonnant du visible à l'ultraviolet. La figure E.3 représente le diagramme de Jablonski simplifié représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la fluorescence. Un photon d'énergie $h\nu$, fournie par un laser, est absorbé par la molécule permettant le passage d'un état S_0 vers un état excité singulet S_2 . La durée de vie moyenne de cet état excité est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s. L'énergie de S_2 est partiellement dissipée sous forme de chaleur (conversion interne, processus non radiatif) ou bien par transfert d'énergie à d'autres sondes fluorescentes (fluorescence par FRET). Suite à ce processus de relaxation (10^{-15} s), la molécule retourne à son état fondamental stable par émission de fluorescence. La phosphorescence se caractérise par des transitions électroniques entre un état triplet excité (T_1) et l'état fondamental. La durée de vie de l'état excité est plus longue et le processus plus lent (10^{-8} à 10^{-2} s) ce qui se traduit par une persistance de la phosphorescence après l'arrêt de l'excitation lumineuse.

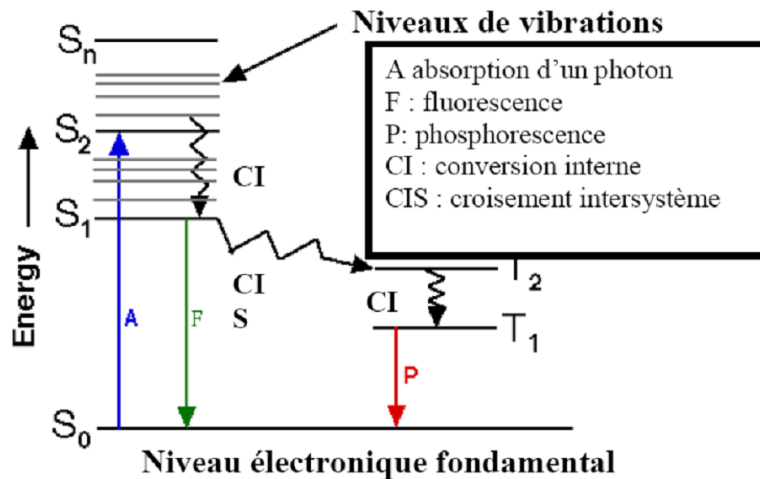


FIGURE C.3 – Diagramme de Jablonski simplifié schématisant les différents niveaux d'énergie d'une molécule mis en jeu dans le processus de photoluminescence.

C.2.2 Critères d'efficacité des molécules fluorescentes

Les sondes fluorescentes se caractérisent par de nombreux critères. On peut citer :

- le rendement quantique : l'efficacité de l'émission de lumière fluorescente pour une molécule donnée est déterminée par le rendement quantique, ϕ , défini comme le rapport entre le nombre de photons de fluorescence émis et le nombre de photons absorbés par la molécule.
- le coefficient d'extinction, ϵ : ce paramètre reflète la probabilité d'absorption. Plus ϵ est grand, plus la fluorescence sera élevée. On définit alors l'intensité de fluorescence d'une sonde comme le produit du rendement quantique et du coefficient d'extinction.

- la durée de vie de fluorescence, τ , correspond à la durée de vie moyenne de l'état excité. Plus ce temps sera court et plus le retour à l'état fondamental sera court.
- la photostabilité : c'est le nombre d'excitations que peut subir une molécule fluorescente avant d'être dégradée.

C.3 Définition de quelques paramètres

L'ouverture numérique (ON) est définie comme le produit de l'indice de réfraction du milieu (n) dans lequel est placé l'échantillon par le sinus du demi-angle d'ouverture (α) de la lentille et correspond à la capacité de l'objectif à récupérer la lumière :

$$ON = n \sin \alpha \quad (\text{C.1})$$

La résolution latérale et axiale sont fonctions de l'ouverture numérique (NA) et de la longueur d'onde d'émission (λ_{em}) :

$$d_{xy} = \frac{0.4\lambda_{em}}{NA} \quad d_z = \frac{1.4\lambda_{em}}{NA^2} \quad (\text{C.2})$$

Ainsi plus l'ouverture numérique est grande, meilleure est la résolution. En condition optimum, la résolution latérale, initialement de 250nm pour un microscope conventionnel, est de 150nm. La résolution axiale est significativement améliorée et peut atteindre 50% soit une résolution d'environ 300nm.

C.4 Avantages de la microscopie confocale

La microscopie confocale présente de nombreux avantages, et notamment :

- la création d'images 3D,
- l'observation de coupes épaisses,
- la réduction du "flou" par la présence de diaphragmes,
- la localisation de marqueurs fluorescents dans l'espace 3D d'un même échantillon,
- l'augmentation de la résolution spatiale en comparaison avec la microscopie conventionnelle.

C.4.1 Appareillage

Les différentes images sont obtenues à partir d'un microscope confocal Leica SP2 équipé de deux objectifs : HCX PLAN APO grossissement $40\times$ ON : 0.85 (NA) et HCX PL APO $63\times$ ON : 1.20. Le premier s'utilise en condition sèche c'est-à-dire dans le cas où l'échantillon sec est recouvert d'une lamelle et le second lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau,

de même que l'objectif. Cette dernière condition permet d'améliorer la qualité des images car l'indice du milieu traversé est constant ($n_{eau}=1.33$). Dans le cas d'un échantillon sec, il est nécessaire d'utiliser une lamelle d'indice égal à 1.52.

Le microscope est équipé d'un laser Argon/Krypton de longueur d'excitation égale à 488 nm.

Bibliographie

- [1] E. Abbe, Betrage zur Theorie der Microscope und der Microscopischen Wahrnehmung, Archiv fur mikroskopische Anatomie, 9 (1873) 413–468.
- [2] M. Minsky, Microscopy Apparatus, (1961) US Patent 3,013,467.

Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons (ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)) est une technique basée sur la photoémission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons.

D.1 Principe

Cette spectroscopie repose sur le phénomène de photoémission. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques. Ces photons sont absorbés par la matière, et l'énergie transférée $h\nu$ va exciter les électrons de coeur des atomes présents : $h\nu = E_l + E_c$. E_c est l'énergie cinétique de l'électron excité, et E_l son énergie de liaison, caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant l'énergie des rayons X et en mesurant E_c , il est donc possible de déterminer la nature de l'atome excité. Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage en énergie cinétique des électrons émis. Le spectre XPS est décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_l donnée, par exemple : pic C_{1s} = excitation des électrons de la couche $1s$ du carbone. Il est alors possible de réaliser une analyse élémentaire. De plus, le signal sous chaque pic de l'élément étant proportionnel au nombre d'atomes de cet élément, cette analyse peut être quantitative. L'énergie E_l est influencée par l'environnement chimique de l'atome. On parle alors de déplacement chimique, dû au caractère ionique des liaisons, c'est-à-dire à l'électronégativité. Ainsi, les atomes de carbone liés à d'autres atomes de carbone ou à des atomes d'hydrogène (liaisons C-C, C-H) ont une énergie de liaison de 284.8 eV, alors que pour des liaisons C-O ou O-C-O, elle est respectivement de 286.4 et 287.6 eV. Ces différences énergétiques permettent ainsi de déterminer les types de liaisons de l'atome examiné. Le seuil de détection des éléments est de 0.5 - 1.0 % atomique en moyenne. La taille de la zone analysée est environ $150 \times 150 \mu\text{m}$. Notons enfin que 70 % du signal détecté provient des 50 premiers angströms, cette profondeur étant limitée par le libre parcours moyen des électrons. C'est pourquoi le XPS est une technique d'analyse de surface.

D.2 Données complémentaires concernant les différentes analyses XPS

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons (XPS) sont réalisées sur un spectromètre équipé d'une source Al (1486.6 eV) monochromatique. La résolution est de 0.8 à 1 eV. Les échantillons ont nécessité un nettoyage préalable à l'hexane mais nous verrons que malgré ce traitement une contamination est toujours présente pour des films non greffés. Les échantillons subissent un phénomène de charge résultant de l'émission des électrons pendant l'analyse. La compensation des charges n'est que partiel malgré l'utilisation d'un canon à électrons et se traduit par un déplacement des énergies de liaisons. Il est alors nécessaire de calibrer les énergies de liaison par rapport à l'énergie des groupements carbonés à 285eV. La profondeur d'analyse dans les polymères est d'environ 5nm [2]. Le nombre de scans est variable selon les expériences, une normalisation a donc été adoptée à 20 scans. Les sections efficaces intervenant dans le calcul de l'analyse quantitative sont les facteurs de Scofield [1]. Bien que les pics d'XPS soient de forme gaussiennes avec une légère contribution lorentzienne, ils sont ajustés en utilisant des fonctions purement gaussienne et une ligne de base linéaire. Les plages d'énergie de liaison balayées et les sections efficaces correspondantes aux différents atomes sont donnés Tableau D.1.

TABLE D.1 – Conditions d'acquisition des spectres XPS pour les différentes raies analysées.

Raie	Energie de liaison (eV)	Section efficace
C _{1s}	278-298	1
O _{1s}	525-540	2.93
F _{1s}	680-695	4.43
N _{1s}	390-410	1.8
S _{2p3/2}	163-178	0.57
S _{2p1/2}		1.11
Si _{2p}	90-110	0.817

TABLE D.2 – Caractéristiques des raies C_{1s}, O_{1s} et F_{1s} d'un PVDF β 9μm, irradié aux électrons 100Kgy puis radio-greffé à 100% en AA (Y=20%).

Raie	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n
C _{1s}	CH ₂ -CH (PAA)	285	1.23	47	1278
	CH-C=O (PAA)	285.8	1.34	24	638
	CH ₂ -CF ₂	286.4	1.18	8	207
	oxydation	287.3	1.36	8	226
	COOH (PAA)	289.2	1.73	6	152
	CH ₂ -CF ₂	290.9	1.16	7	190
O _{1s}	C=O	532.8	1.54	63	640
	C-O	533.5	2.5	37	378
F _{1s}	CF ₂	688.4	1.94	100	342

TABLE D.3 – Caractéristiques des raies C_{1s} d'un PVDF β vierge et irradié à 0.8kGy avec des ions Kr.

Polymère	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n	
PVDF β C_{1s}	contamination	285.6	2.09	19	418	
	CH_2-CF_2	286.4	1.40	34	768	
	C=O (oxydation)	287.5	1.50	10	224	
	C-O (oxydation)	289.2	1.99	5	108	
	CH_2-CF_2	290.9	1.37	32	730	
O_{1s}	contamination	532.2	1.12	4	767	
	C=O	533.0	2.20	76	135	
	C-O	537.7	1.43	20	35	
F_{1s}	CF_2	688.0	2.01	100	1430	
PVDF β irradié C_{1s}	contamination	284.7	1.50	14	606	
	CH_2-CF_2	286.4	1.44	41	1790	
	C=O (oxydation)	287.4	1.48	6	197	
	C-O (oxydation)	289.3	1.00	2	56	
	CH_2-CF_2	290.9	1.4	38	1668	
	O_{1s}	contamination	531.6	1.27	25	70
		C=O	532.5	1.49	60	171
		C-O	534.1	1.57	16	45
	F_{1s}	CF_2	688.0	2.00	100	3170

TABLE D.4 – Caractéristiques des différentes raies d'un échantillon irradié et greffé à 5% dans l'eau; $D=0.8kGy$.

Raie	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n
C_{1s}	CH_2-CH (PAA)	284.8	1.48	29	1227
	$CH-C=O$ (PAA)	286.2	1.88	12	532
	CH_2-CF_2	286.4	1.55	40	1746
	oxydation	287.8	1.84	8	351
	$COOH$ (PAA)	289.3	1.51	3	131
	CH_2-CF_2	290.9	1.53	40	1693
	O_{1s}	C=O	532.2	1.77	66
C-O		533.6	2.04	34	268
F_{1s}	CF_2	688.0	2.08	100	2844

TABLE D.5 – *Caractéristiques des différentes raies d'un échantillon irradié et greffé à 5% dans l'eau ; D=7.6 kGy.*

Raie	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n
C _{1s}	CH ₂ -CH (PAA)	284.8	1.32	44	2067
	CH-C=O (PAA)	285.6	1.66	19	907
	CH ₂ -CF ₂	286.4	1.46	15	701
	oxydation	287.5	1.84	6	286
	COOH (PAA)	289.7	1.44	3	133
	CH ₂ -CF ₂	290.9	1.22	12	559
O _{1s}	C=O	532.0	1.4	53	408
	C-O	533.0	2.04	47	369
F _{1s}	CF ₂	688.0	1.94	100	1031

TABLE D.6 – *Caractéristiques des raies C_{1s} d'un PVDF β irradié à 4 kGy avec des ions Kr et attaqué 30min.*

Raie	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n
C _{1s}	contamination	285.0	1.65	13	649
	CH ₂ -CF ₂	286.4	1.65	38	1950
	C=O (oxydation)	287.6	1.7	9	445
	C-O (oxydation)	289.3	1.45	3	158
	CH ₂ -CF ₂	290.9	1.6	37	1881
O _{1s}	contamination	531.1	1.65	17	76
	C=O	532.6	1.88	61	279
	C-O	534.5	1.88	22	103
F _{1s}	CF ₂	688.1	2.06	100	3149

Bibliographie

- [1] J.H. Scofield, Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross- Sections at 1254 and 1487 eV, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8 (1976) 129.
- [2] G. Beamson and D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers : The Scienta ESCA300 Database, (1992) Wiley. scofield1976hss

TABLE D.7 – Caractéristiques des raies C_{1s} d'un PVDF β irradié à 0.8 kGy avec des ions Kr, attaqué 30min puis radio-greffé à 5%.

Raie	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n
C_{1s}	CH ₂ -CH (PAA)	285	1.44	21	1027
	CH-C=O (PAA)	285.8	1.93	13	646
	CH ₂ -CF ₂	286.4	1.49	26	1277
	oxydation	287.4	1.84	9	411
	COOH (PAA)	289.3	1.65	5	238
	CH ₂ -CF ₂	290.9	1.49	25	1221
O_{1s}	C=O	532.5	1.67	50	439
	C-O	533.8	2.13	50	435
F_{1s}	CF ₂	688.2	1.97	100	2189

TABLE D.8 – Caractéristiques des raies C_{1s} d'un PVDF β irradié à 0.8 KGy, attaqué 30min, radio-greffé à 5% puis couplé à l'Alexa.

Raie	Groupements	Energie de liaison (eV)	lmh (eV)	Aire (%)	n
C_{1s}	Cycle (sonde)	285.3	2.03	40	3082
	CH ₂ -CH (PAA)	285.4	2.07	2	186
	CH-C=O (PAA)	285.8	1.18	2	124
	CH ₂ -CF ₂	286.4	1.14	14	1072
	NH-C=O (couplage)	287.3	1.8	13	1024
	oxydation	287.6	2.17	7	557
	Ar-COOH (sonde)	288.7	1.55	4	300
	COOH (PAA)	289.4	1.18	2	153
	CH ₂ -CF ₂	290.9	1.79	14	1104
	shake-up	292.5	1.31	1.86	66
O_{1s}	NH-C=O, Ar-COOH, Ar-SO ₃ (sonde)	532.2	2.06	49	787
	C=O (PAA + oxydation)	532.8	1.72	21	333
	Ar-COOH, -O- (sonde)	533.4	1.32	6	92
	C-O (PAA + oxydation)	534.2	2.18	25	399
F_{1s}	CF ₂	687.8	2.15	100	1398
N_{1s}	NH-C=O	399.8	1.81	61	210
	NH-Ar	400.8	1.71	39	136
S_{2p}	SO ₃	168.4	2.57	100	33

Microscopie confocale

Le microscope confocal est un dispositif qui permet de localiser des molécules fluorescentes dans le volume d'un échantillon.

E.1 Origine et principe du microscope confocal à balayage laser

En 1873, E. Abbe [1] pose les bases de la microscopie conventionnelle en définissant la limite théorique de la résolution spatiale de deux objets. Dans ce cas précis l'image observée est rendue floue par la lumière émise par les plans situés en dehors du plan focal. C'est en 1957 que M. Minsky développe [2] le principe de la microscopie confocale en rajoutant deux diaphragmes au système existant : l'un réduisant la source de lumière en un point et l'autre devant le détecteur.

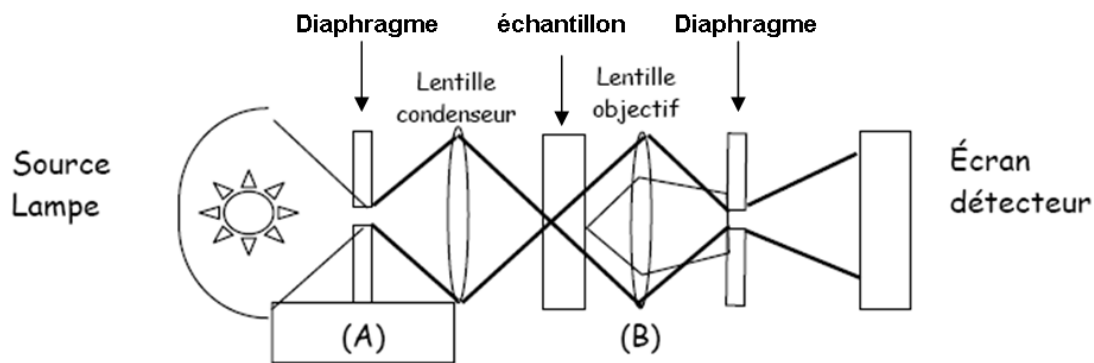


FIGURE E.1 – Principe du microscope confocal développé par M. Minsky en 1957 [2].

Le principe du microscope confocal (figure E.2) est le suivant : la lumière provenant d'un point source est réfléchi sur un miroir dichroïque vers un objectif microscope, puis est focalisée sur l'échantillon. La lumière réfléchi, ou la fluorescence suivant l'expérience

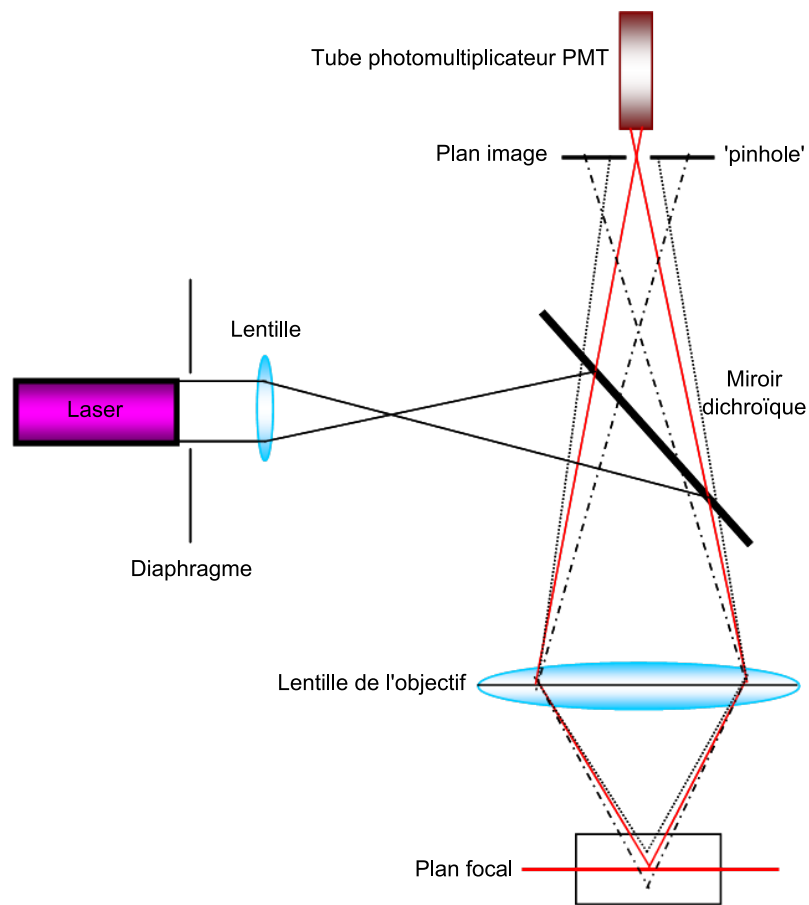


FIGURE E.2 – Représentation schématique d'un microscope confocal à balayage laser.

réalisée, est collectée par le même objectif, puis focalisée sur un trou de faible diamètre (pinhole), qui joue le rôle de filtre spatial. Seuls les rayons qui émergeront de l'autre côté du filtre spatial seront ceux qui proviennent du plan objet de l'objectif du microscope. Un détecteur placé après le pinhole enregistre l'intensité lumineuse. Ainsi en balayant systématiquement l'échantillon, on reconstitue point par point l'objet observé.

L'utilisation d'un microscope confocal nécessite au préalable, la réalisation d'un couplage entre l'objet à localiser et une sonde fluorescente.

E.2 La fluorescence

E.2.1 Principe

La fluorescence se produit suite à l'absorption de photons par une molécule de type sondes fluorescentes. C'est un phénomène physique de type photoluminescence (fluorescence et phosphorescence). La photoluminescence est un phénomène radiatif consécutif à une

excitation lumineuse et se traduit par l'émission de photons de molécules (exemple Alexa Fluor Hydrazide) irradiées par un faisceau lumineux généralement dans une gamme de longueurs d'onde s'échelonnant du visible à l'ultraviolet. La figure E.3 représente le diagramme de Jablonski simplifié représentant les niveaux d'énergie mis en jeu lors de la fluorescence. Un photon d'énergie $h\nu$, fournie par un laser, est absorbé par la molécule permettant le passage d'un état S_0 vers un état excité singulet S_2 . La durée de vie moyenne de cet état excité est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s. L'énergie de S_2 est partiellement dissipée sous forme de chaleur (conversion interne, processus non radiatif) ou bien par transfert d'énergie à d'autres sondes fluorescentes (fluorescence par FRET). Suite à ce processus de relaxation (10^{-15} s), la molécule retourne à son état fondamental stable par émission de fluorescence. La phosphorescence se caractérise par des transitions électroniques entre un état triplet excité (T_1) et l'état fondamental. La durée de vie de l'état excité est plus longue et le processus plus lent (10^{-8} à 10^{-2} s) ce qui se traduit par une persistance de la phosphorescence après l'arrêt de l'excitation lumineuse.

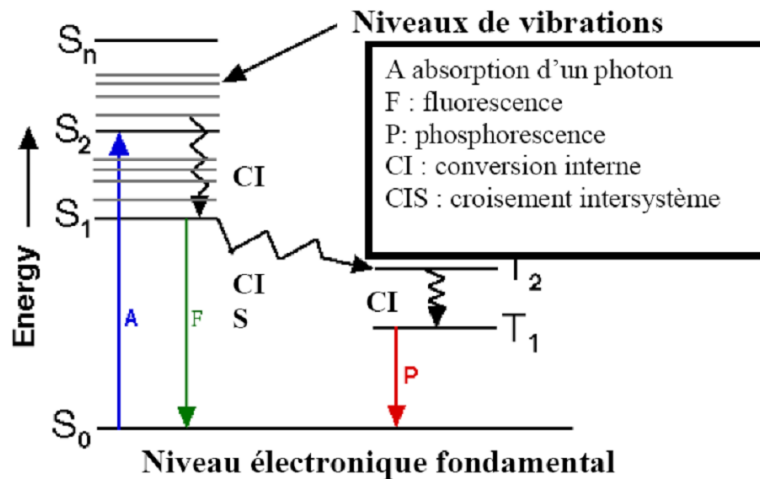


FIGURE E.3 – Diagramme de Jablonski simplifié schématisant les différents niveaux d'énergie d'une molécule mis en jeu dans le processus de photoluminescence.

E.2.2 Critères d'efficacité des molécules fluorescentes

Les sondes fluorescentes se caractérisent par de nombreux critères. On peut citer :

- le rendement quantique : l'efficacité de l'émission de lumière fluorescente pour une molécule donnée est déterminée par le rendement quantique, ϕ , défini comme le rapport entre le nombre de photons de fluorescence émis et le nombre de photons absorbés par la molécule.
- le coefficient d'extinction, ϵ : ce paramètre reflète la probabilité d'absorption. Plus ϵ est grand, plus la fluorescence sera élevée. On définit alors l'intensité de fluorescence d'une sonde comme le produit du rendement quantique et du coefficient d'extinction.

- la durée de vie de fluorescence, τ , correspond à la durée de vie moyenne de l'état excité. Plus ce temps sera court et plus le retour à l'état fondamental sera court.
- la photostabilité : c'est le nombre d'excitations que peut subir une molécule fluorescente avant d'être dégradée.

E.3 Définition de quelques paramètres

L'ouverture numérique (ON) est définie comme le produit de l'indice de réfraction du milieu (n) dans lequel est placé l'échantillon par le sinus du demi-angle d'ouverture (α) de la lentille et correspond à la capacité de l'objectif à récupérer la lumière :

$$ON = n \sin \alpha \quad (\text{E.1})$$

La résolution latérale et axiale sont fonctions de l'ouverture numérique (NA) et de la longueur d'onde d'émission (λ_{em}) :

$$d_{xy} = \frac{0.4\lambda_{em}}{NA} \quad d_z = \frac{1.4\lambda_{em}}{NA^2} \quad (\text{E.2})$$

Ainsi plus l'ouverture numérique est grande, meilleure est la résolution. En condition optimum, la résolution latérale, initialement de 250nm pour un microscope conventionnel, est de 150nm. La résolution axiale est significativement améliorée et peut atteindre 50% soit une résolution d'environ 300nm.

E.4 Avantages de la microscopie confocale

La microscopie confocale présente de nombreux avantages, et notamment :

- la création d'images 3D,
- l'observation de coupes épaisses,
- la réduction du "flou" par la présence de diaphragmes,
- la localisation de marqueurs fluorescents dans l'espace 3D d'un même échantillon,
- l'augmentation de la résolution spatiale en comparaison avec la microscopie conventionnelle.

E.4.1 Appareillage

Les différentes images sont obtenues à partir d'un microscope confocal Leica SP2 équipé de deux objectifs : HCX PLAN APO grossissement $40\times$ ON : 0.85 (NA) et HCX PL APO $63\times$ ON : 1.20. Le premier s'utilise en condition sèche c'est-à-dire dans le cas où l'échantillon sec est recouvert d'une lamelle et le second lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau,

de même que l'objectif. Cette dernière condition permet d'améliorer la qualité des images car l'indice du milieu traversé est constant ($n_{eau}=1.33$). Dans le cas d'un échantillon sec, il est nécessaire d'utiliser une lamelle d'indice égal à 1.52.

Le microscope est équipé d'un laser Argon/Krypton de longueur d'excitation égale à 488 nm.

Bibliographie

- [1] E. Abbe, Betrage zur Theorie der Microscope und der Microscopischen Wahrnehmung, Archiv fur mikroskopische Anatomie, 9 (1873) 413–468.
- [2] M. Minsky, Microscopy Apparatus, (1961) US Patent 3,013,467.

Annexe **F**

Diffusion de neutrons aux petits angles et son application à l'étude de la structure des membranes.

Sommaire

F.1 Principes généraux	162
F.1.1 Longueur de diffusion	162
F.1.2 Interférences	162
F.1.3 Intensité diffusée	163
F.1.4 Remarques sur la transformée de Fourier	164
F.1.5 Objets et contraste	165
F.1.6 Facteur de forme	165
F.2 Application au cas des membranes	166
F.2.1 Diffusion de neutrons aux "petits angles"	166
F.2.2 Echantillon plan perpendiculaire au faisceau	166
F.2.3 Trou circulaire dans un plan	167
F.2.4 Disques concentriques	169
F.2.5 Echantillon plan non perpendiculaire au faisceau	169
F.2.6 Rôle de l'épaisseur	170
F.2.7 Pores "presque" parallèles au faisceau	171
F.2.8 Polydispersité de la taille des pores	172
F.2.9 Rugosité des pores	172
F.2.10 Effet de la résolution	173
Bibliographie	175

Cette introduction a été rédigée à partir de notes personnelles et des cours non publiés de D. Lairez.

F.1 Principes généraux

F.1.1 Longueur de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion de rayonnement, une onde plane incidente ψ_i de vecteur d'onde k_i , (par exemple un faisceau monochromatique de lumière, de rayons X ou de neutrons) éclaire un échantillon. En rencontrant un atome, une partie de cette onde diffuse dans toutes les directions : l'onde diffusée, ψ_d , est sphérique et son amplitude varie comme l'inverse de la distance D au centre diffuseur. L'amplitude de l'onde diffusée s'écrit donc :

$$\|\psi_d\| = \frac{b}{D} \|\psi_i\| \quad (\text{F.1})$$

La grandeur b est appelée "longueur de diffusion" et représente la taille de l'atome vue par le rayonnement.

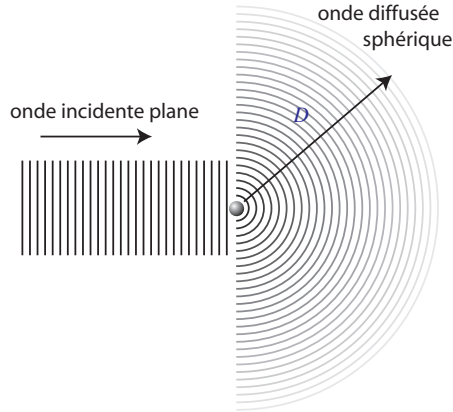


FIGURE F.1 – Diffusion par un atome.

F.1.2 Interférences

Les ondes diffusées par plusieurs atomes interfèrent. L'onde mesurée selon un angle θ , auquel correspond un vecteur d'onde \vec{k}_d , résulte de ces interférences. Elles se calculent par les différences de marche des ondes et s'expriment en fonction du vecteur de diffusion :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{F.2})$$

dont la norme est :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{F.3})$$

Si $\psi(0)$ est l'onde diffusée par un atome pris pour origine, l'onde diffusée par l'atome situé en un lieu \vec{r} est décalée (déphasée) du produit scalaire $\vec{q} \cdot \vec{r}$:

$$\psi(\vec{q}, \vec{r}) = \psi(0) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (\text{F.4})$$

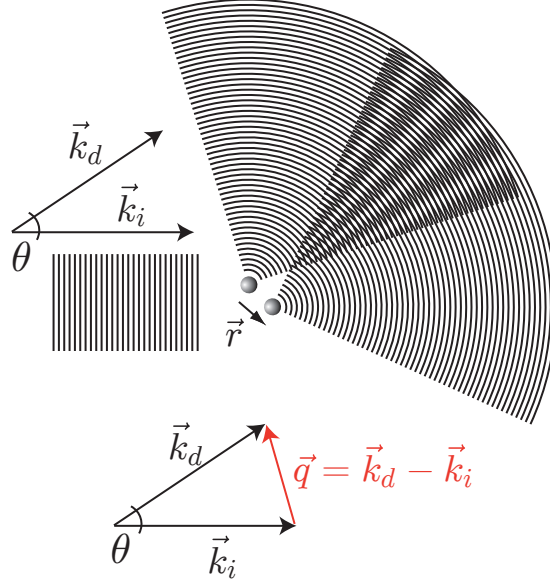


FIGURE F.2 – Interférences et vecteur de diffusion : \vec{k}_i est le vecteur d'onde incident dont la norme est $k_i = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement. \vec{k}_d est le vecteur de l'onde diffusée supposée de même longueur d'onde.

L'onde ψ_d résultant de la diffusion de tous les atomes a de l'échantillon est la somme des ondes ψ_a diffusées par chacun :

$$\psi_d(\vec{q}) = \sum_a \psi(\vec{q}, \vec{r}_a) = \frac{\psi_i}{D} \times \sum_a b_a \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_a} \quad (\text{F.5})$$

Plutôt que de considérer les atomes, il est possible d'écrire la même expression pour les éléments de volume de l'échantillon de volume total V . La longueur de diffusion, $b(\vec{r})$, d'un élément de volume v supposé très petit situé en \vec{r} , est la somme des longueurs de diffusion de tous ses atomes : $b(\vec{r}) = v \times \tilde{b}(\vec{r})$. La grandeur $\tilde{b}(\vec{r})$ est la densité de longueur de diffusion (longueur de diffusion par unité de volume), c'est à dire la densité de cet élément de volume "vue" par le rayonnement. L'équation F.4 devient :

$$\psi_d(\vec{q}) = \frac{\psi_i}{D} \times \sum b(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (\text{F.6})$$

ψ_d apparaît donc comme la décomposition en série de Fourier de la longueur de diffusion $b(\vec{r})$ de l'échantillon.

F.1.3 Intensité diffusée

Un détecteur ne mesure pas directement l'onde diffusée mais son intensité qui est son carré : $I(\vec{q}) = \psi(\vec{q})\psi^*(\vec{q}) = \|\psi(\vec{q})\|^2$. En remplaçant la somme discrète de l'équation F.6

par une intégrale, on obtient que l'intensité diffusée est égale au carré du module de la transformée de Fourier (notée TF) de $\tilde{b}(\vec{r})$:

$$I(\vec{q}) = \frac{\psi_i^2}{D^2} \times \mathcal{S}(\vec{q}) \quad (\text{F.7})$$

$$\text{avec } \mathcal{S}(\vec{q}) = \left\| TF \left(\tilde{b}(\vec{r}) \right) \right\|^2$$

La grandeur $\mathcal{S}(\vec{q})$, homogène à une aire, est appelée "section efficace différentielle" de diffusion de l'échantillon. Le vecteur \vec{q} qui permet de superposer des figures d'interférence obtenues à des angles ou à des longueurs d'onde différents est donc la variable conjuguée de \vec{r} . Sa norme est homogène à l'inverse d'une longueur qui représente l'échelle à laquelle est observé l'échantillon.

F.1.4 Remarques sur la transformée de Fourier

Pour illustrer l'équation F.7, on peut considérer le cas le plus simple de la fonction "porte" :

$$\tilde{b}(r) = \begin{cases} \tilde{b} & \text{si } -R \leq r \leq R \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{F.8})$$

La transformée de Fourier donne :

$$TF \left(\tilde{b}(r) \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{b}(r) e^{-iqr} dr = \tilde{b} \int_{-R}^{+R} \cos(qr) dr - i\tilde{b} \int_{-R}^{+R} \sin(qr) dr$$

Dans la deuxième intégrale, comme $\sin(x) = -\sin(-x)$, la partie \int_{-R}^0 annule la partie \int_0^{+R} . Seule reste l'intégrale sur le cosinus. D'où :

$$TF \left(\tilde{b}(r) \right) = \tilde{b} \left[\frac{\sin(qr)}{q} \right]_{-R}^{+R} = 2\tilde{b}R \times \frac{\sin(qR)}{qR} = 2\tilde{b}R \times j_0(qR) \quad (\text{F.9})$$

La figure F.3 représente ce résultat pour différentes valeurs de R .

Cet exemple amène plusieurs remarques très générales qui permettent de mieux comprendre les expériences :

1. Lorsque $\tilde{b}(r)$ implique une longueur parfaitement définie (ici R), le spectre $I(q)$ présente des oscillations périodiques.
2. Lorsque cette longueur augmente, les caractéristiques du spectre se déplacent vers les petites valeurs de q .
3. Lorsque $R \rightarrow \infty$ l'échantillon présente une densité de longueur de diffusion $\tilde{b}(r)$ homogène. Dans ce cas, toute l'intensité diffusée est "concentrée" à $q = 0$ (voir la courbe bleue, Fig.F.3) et se confond avec le faisceau transmis à travers l'échantillon. Dans la pratique, un échantillon homogène ne diffuse pas.

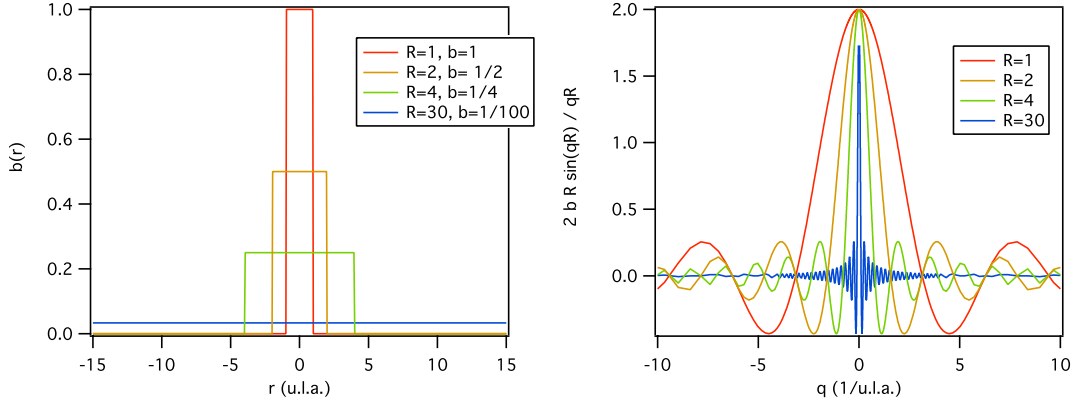


FIGURE F.3 – Module de la transformée de Fourier (à droite) de la fonction "porte" $\tilde{b}(r)$ (à gauche) définie par l'Eq.F.8. L'intensité diffusée est le carré de ce module.

F.1.5 Objets et contraste

Du point de vue de la diffusion de rayonnement, un objet peut être défini comme un volume connexe d'une densité de longueur de diffusion \tilde{b}_1 particulière au sein d'un milieu d'une autre densité \tilde{b}_0 . C'est par exemple une macromolécule ou une nanoparticule dans un solvant, mais cette définition englobe le cas d'un trou (absence de matière) dans un film.

Si les objets occupent une fraction volumique moyenne ϕ et le milieu la fraction $(1 - \phi)$ complémentaire, alors la densité moyenne de longueur de diffusion est $\tilde{b} = \phi\tilde{b}_1 + (1 - \phi)\tilde{b}_0 = (\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)\phi + \tilde{b}_0$. Par contre, en un lieu particulier \vec{r} , elle peut être différente :

$$\tilde{b}(\vec{r}) = (\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)\phi(\vec{r}) + \tilde{b}_0 \quad (\text{F.10})$$

où $\phi(\vec{r})$ vaut 1 si l'objet est présent en \vec{r} et 0 sinon. La transformée de Fourier de $\tilde{b}(\vec{r})$ est donc la somme de deux termes. En vertu du point 3 de la partie F.1.4, le terme en \tilde{b}_0 ne contribue pas à l'intensité diffusée. L'équation F.7 peut s'écrire :

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = (\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)^2 \times \|TF(\phi(\vec{r}))\|^2 \quad (\text{F.11})$$

Le facteur $(\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)^2$ est appelé "contraste" entre les objets et le milieu. L'intensité diffusée est proportionnelle à ce contraste : peut importe les valeurs de \tilde{b}_0 et \tilde{b}_1 (qui peut être nul, comme dans le cas d'un trou par exemple), seul compte le carré de leur différence.

F.1.6 Facteur de forme

Lorsque la concentration des objets est assez faible pour que leur interdistance moyenne soit supérieure à l'échelle d'observation ($1/q$), les interférences dues aux ondes diffusées par des objets différents deviennent négligeables : à la limite, on peut concevoir de n'avoir qu'un seul objet. Pour une population ainsi diluée de n objets, chacun contribue de façon propre à l'intensité diffusée qui est la somme de n termes identiques :

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = n \times (\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)^2 \times \|TF(\phi_1(\vec{r}))\|^2 \quad (\text{F.12})$$

Annexe F. Diffusion de neutrons aux petits angles et son application à l'étude de la structure des membranes.

où ϕ_1 désigne la fraction volumique d'un objet. A $q = 0$, $TF(\phi_1(\vec{r})) = v_1$, où v_1 est le volume d'un objet. On appelle "facteur de forme" la grandeur normalisée :

$$P(\vec{q}) = \frac{\|TF(\phi_1(\vec{r}))\|^2}{v_1^2} \quad (\text{F.13})$$

telle que $P(\vec{q} = 0) = 1$. $P(\vec{q})$ caractérise un objet unique. L'intensité diffusée s'écrit donc :

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = n \times (\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)^2 \times v_1^2 \times P(\vec{q}) \quad (\text{F.14})$$

F.2 Application au cas des membranes

F.2.1 Diffusion de neutrons aux "petits angles"

La longueur d'onde d'un faisceau de neutrons est comprise typiquement entre 0.2 et 2 nm. Pour observer des variations de $b(\vec{r})$ sur des distances allant jusqu'à quelques dizaines de nanomètres (rayon d'un pore d'une membrane par exemple), il est donc nécessaire de mesurer l'intensité diffusée à des angles θ inférieurs à 1° , c'est à dire très près du faisceau transmis à travers l'échantillon. La figure F.4 montre le schéma de principe d'un spectromètre. Aux petits angles, $\sin(\theta/2) \simeq \theta/2$ d'où $q \simeq 2\pi\theta/\lambda \simeq 2\pi x/\lambda D$ (cf. Eq.F.3), où x désigne la position du détecteur à laquelle est mesurée l'intensité et D la distance entre l'échantillon et le détecteur. Le détecteur est sensible à la position avec une résolution de l'ordre du centimètre. Cela implique de le placer à des distances de l'ordre de plusieurs mètres pour accéder aux petits angles de diffusion.

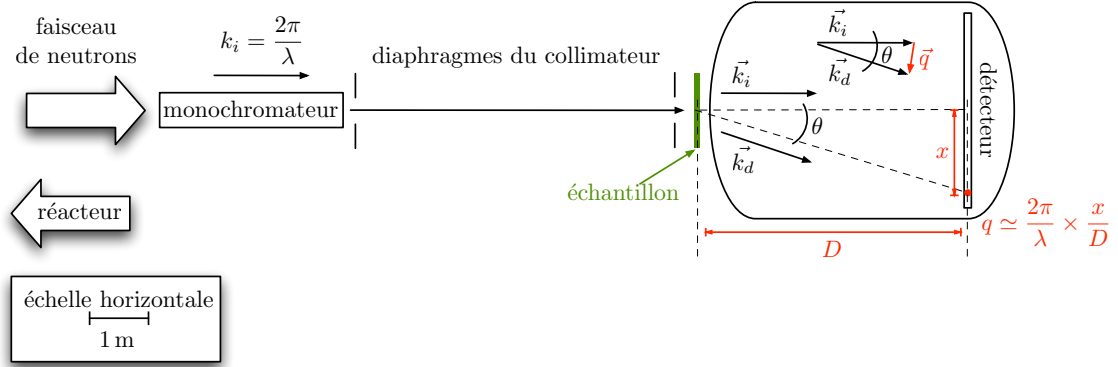


FIGURE F.4 – Schéma d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles. L'échelle verticale n'est pas respectée : la surface éclairée de l'échantillon a une aire de l'ordre du cm^2 , tandis que celle du détecteur est plutôt de l'ordre du m^2 .

F.2.2 Echantillon plan perpendiculaire au faisceau

Pour un échantillon plan, infiniment fin, perpendiculaire au faisceau, la longueur de diffusion ne dépend que des coordonnées (x, y) dans le plan : $b(\vec{r}) = b(x, y)$ et se présente

sous la forme d'une image. Pour un détecteur sensible à la position selon les deux axes q_x et q_y du plan perpendiculaire au faisceau, l'intensité recueillie est la transformée de Fourier 2D de $b(x, y)$ qui consiste à faire la transformée de toutes les lignes de l'image-échantillon, puis de toutes les colonnes de ce premier résultat. Les figures F.5 et F.6 donnent l'exemple d'échantillons plan contenant un objet rectangulaire. On retrouve sur l'intensité diffusée les oscillations de la fonction $\sin(x)/x$ ainsi que l'anisotropie de l'objet.

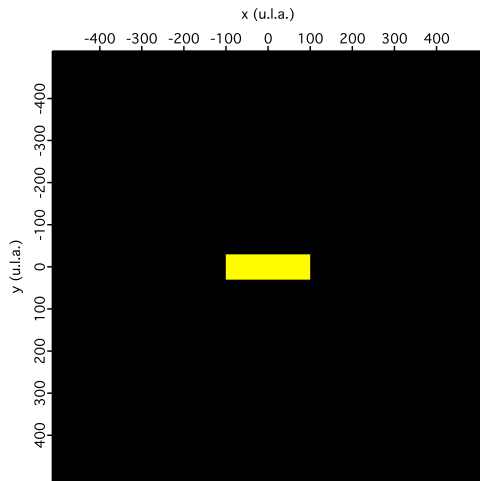


FIGURE F.5 – Echantillons plan perpendiculaires au faisceau.

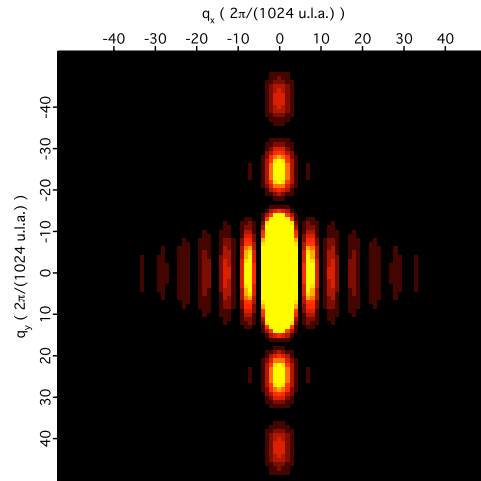


FIGURE F.6 – Intensité diffusée recueillie sur un détecteur sensible à la position perpendiculaire au faisceau.

F.2.3 Trou circulaire dans un plan

Les images d'un échantillon et de sa transformée de Fourier ont les mêmes propriétés de symétrie. Ainsi l'intensité diffusée par un disque perpendiculaire au faisceau varie radialement (cf. Fig.F.7-F.8). Ce type d'échantillon est dit "isotrope". L'intensité diffusée pourra être recueillie sur un détecteur formé d'anneaux concentriques et ne donnant accès qu'à la norme de \vec{q} . C'est le cas du spectromètre PACE au LLB sur lequel nos résultats ont été obtenus. Le facteur de forme d'un disque de rayon r perpendiculaire au faisceau se calcule analytiquement et s'écrit :

$$P(q, r) = \left(\frac{2J_1(qr)}{qr} \right)^2 \quad (\text{F.15})$$

où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1. Ce facteur de forme est représenté sur la Fig.F.9. Il présente des oscillations dont l'enveloppe décroît comme q^{-3} . Etant donnée cette forte décroissance, il est plus commode de représenter $P(q) \times q^3$ en fonction de q .

Dans cette représentation :

- $P(q, r) \times (qr)^3$ oscille autour d'une valeur moyenne.

Annexe F. Diffusion de neutrons aux petits angles et son application à l'étude de la structure des membranes.

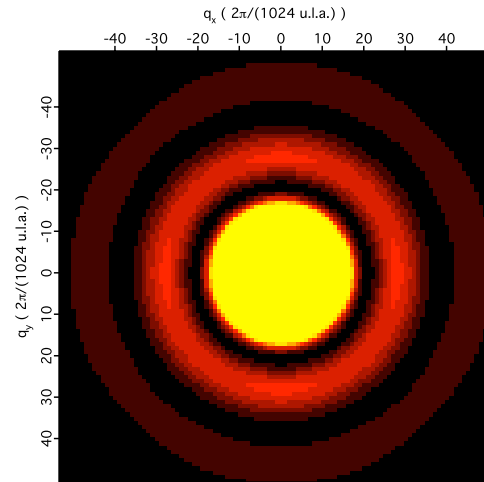
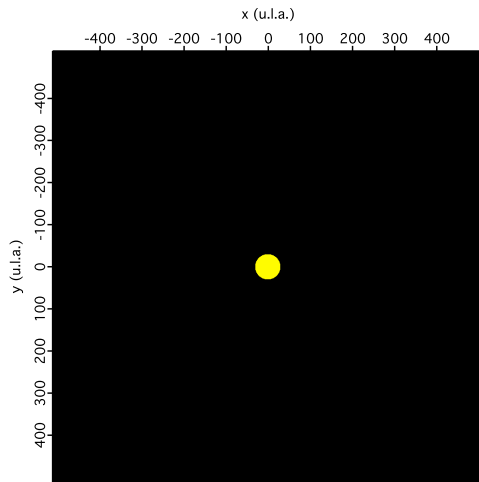


FIGURE F.7 – Echantillon plan perpendiculaire au faisceau, contenant un disque (trou).

FIGURE F.8 – Image de l'intensité diffusée recueillie sur un détecteur sensible à la position perpendiculaire au faisceau.

- sachant que $\lim_{a \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{a} \int_0^a J_1(x)^2 x dx \right) = 1/\pi$, cette valeur moyenne est égale à $4/\pi$.
- le maximum de la première oscillation est à une position q_m telle que $q_m r \simeq 2.17$.

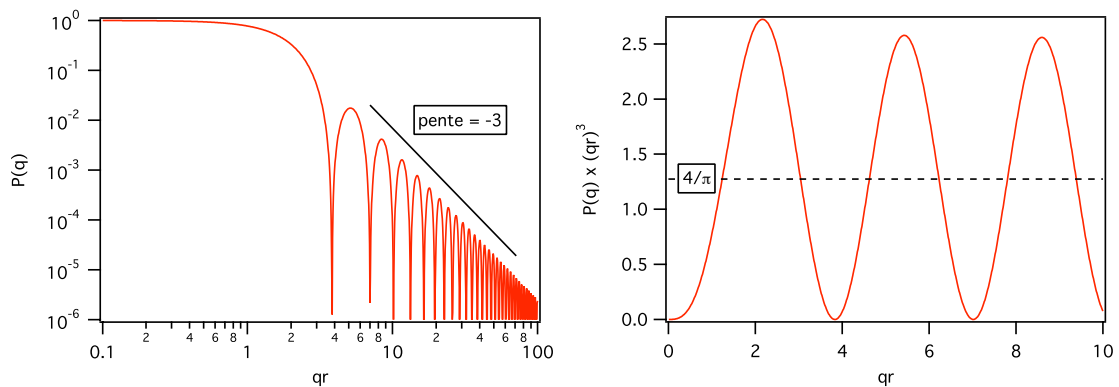


FIGURE F.9 – Facteur de forme $P(q, r)$ d'un disque de rayon r (Eq.F.15) en fonction du vecteur de diffusion réduit qr . A gauche échelle log-log : l'enveloppe des oscillations varie comme $(qr)^{-3}$. A droite représentation $P(q) \times q^3$ en fonction de q : les spectres oscillent autour d'une valeur moyenne égale à $4/\pi$. Dans cette représentation, le maximum de la première oscillation est à une position q_m telle que $q_m r \simeq 2.17$.

F.2.4 Disques concentriques

La structure d'un trou peut être plus complexe et faire intervenir un profil de densité de longueur de diffusion différent d'un simple créneau. Le cas le plus simple est celui de deux disques concentriques (voir Fig.F.10). L'onde diffusée est la somme des contributions de chaque disque : $\mathcal{S}(q) = \left((\tilde{b}_1 - \tilde{b}_0)r_1^2 \frac{2J_1(qr_1)}{qr_1} + (\tilde{b}_2 - \tilde{b}_1)r_2^2 \frac{2J_1(qr_2)}{qr_2} \right)^2$. D'une façon plus générale, pour n disques concentriques on a :

$$\mathcal{S}(q) = \left[\sum_{i=0}^n \frac{(\tilde{b}_{i+1} - \tilde{b}_i)r_i^2 2J_1(qr_i)}{qr_i} \right]^2 \quad (\text{F.16})$$

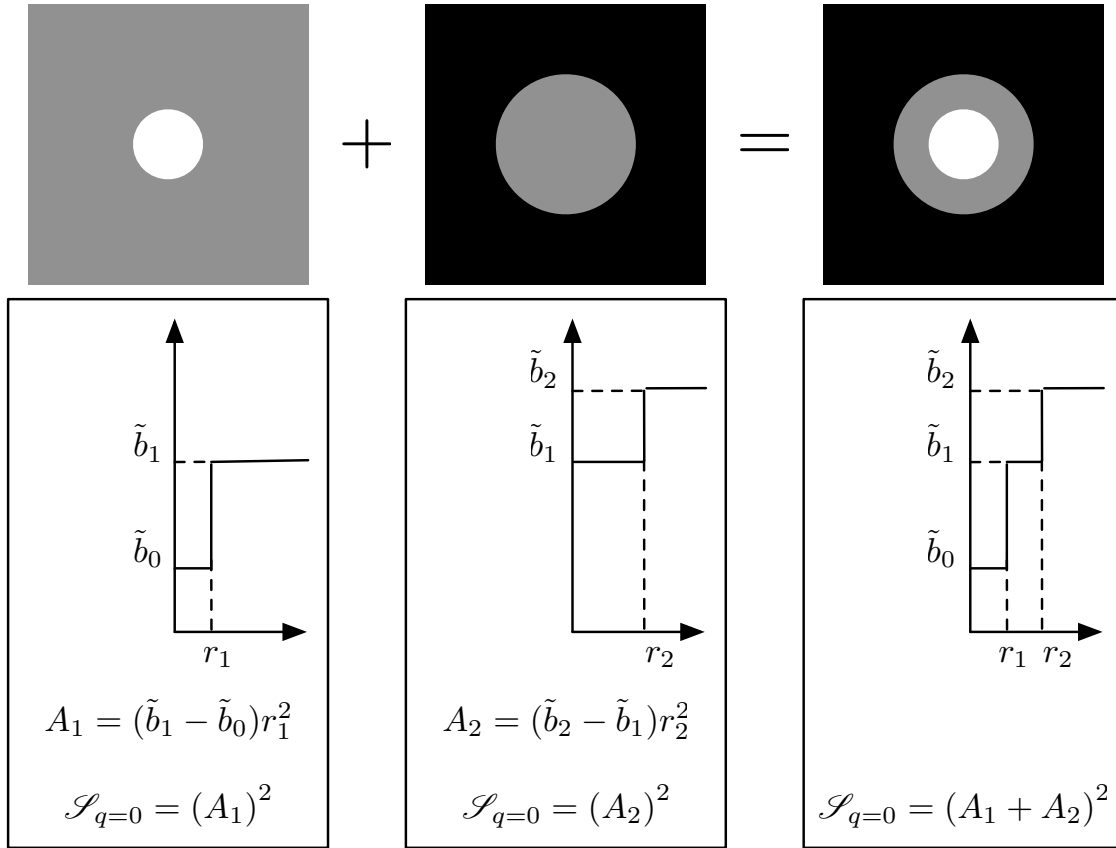


FIGURE F.10 – Section efficace de diffusion de deux disques concentriques.

F.2.5 Echantillon plan non perpendiculaire au faisceau

Par rapport au faisceau, $\tilde{b}(\vec{r})$ est maintenant repréée par trois coordonnées x , y et z . Considérons le cas où l'axe q_y du détecteur est colinéaire à la droite d'intersection avec le plan de l'échantillon (cf. Fig.F.11). Soit un lieu $\vec{s} = \vec{s}_x + \vec{s}_y$ de la surface de l'échantillon,

où \vec{s}_x et \vec{s}_y sont ses coordonnées dans le plan de l'échantillon. La transformée de Fourier de la densité dans la direction \vec{q}_y est indépendante de l'orientation. Tandis que dans la direction \vec{q}_x on a : $\vec{q}_x \cdot \vec{s} = q_x \cdot s \sin \varphi$, si $\pi/2 - \varphi$ est l'angle entre les plans. Cela revient à "raccourcir" les distances dans cette direction pour laquelle le facteur de forme d'un disque de rayon r devient :

$$P(q, r) = \left(\frac{2J_1(qr \sin \varphi)}{qr \sin \varphi} \right)^2 \quad (\text{F.17})$$

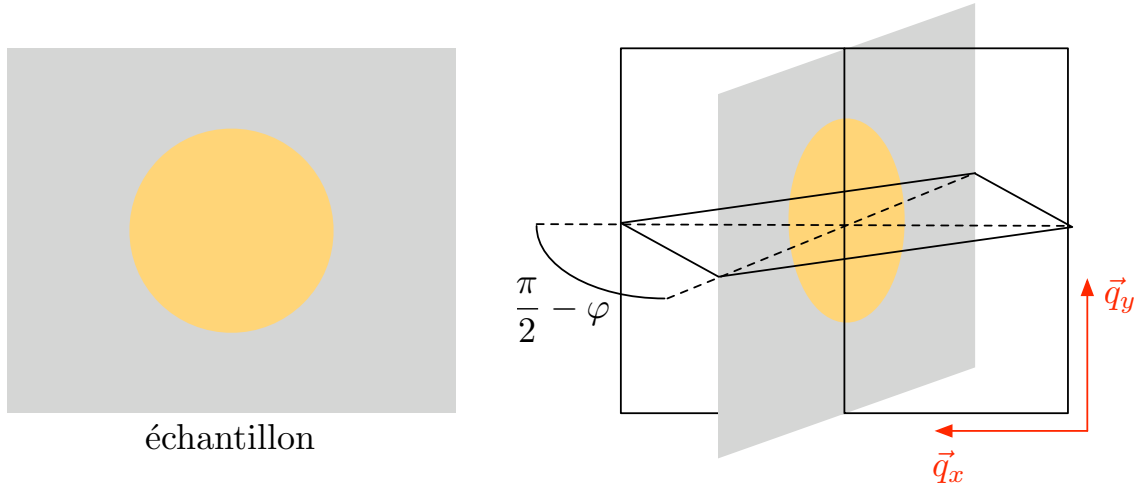


FIGURE F.11 – Echantillon plan non perpendiculaire au faisceau. Le spectre mesuré est la transformée de Fourier de la projection de l'échantillon dans le plan (\vec{q}_x, \vec{q}_y) du détecteur.

F.2.6 Rôle de l'épaisseur

Typiquement nos membranes ont une épaisseur de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ qui est importante comparée à l'échelle d'observation qui est de l'ordre du rayon des pores (dizaine de nm). Ceux-ci ne sont pas des disques mais des cylindres.

Soit un échantillon invariant par translation selon un axe z (l'axe d'un pore par exemple) qui forme un angle φ avec \vec{q} . Le vecteur position \vec{r} se décompose en \vec{z} (parallèle à l'axe z) et \vec{s} la projection de \vec{r} dans le plan perpendiculaire à \vec{z} . La densité longueur de diffusion ne dépend que de \vec{s} : $\tilde{b}(\vec{r}) = b(\vec{s}, \vec{z}) = \tilde{b}(\vec{s})$. Sa transformée de Fourier s'écrit (cf. partie F.1.4) :

$$\begin{aligned} TF(b(\vec{r})) &= \int d\vec{s} \left(\underbrace{\int d\vec{z} \tilde{b}(\vec{s}, \vec{z}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{z}}}_{\tilde{b}(\vec{s}) \times h j_0\left(\frac{h}{2} \cos(\varphi)\right)} \right) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{s}} \\ &= h \times j_0 \left(\frac{h}{2} \cos(\varphi) \right) \times TF(\tilde{b}(\vec{s})) \end{aligned} \quad (\text{F.18})$$

Le terme de gauche signifie que l'on est sensible à la paroi des pores et à leur longueur (l'épaisseur h) s'ils sont inclinés par rapport au faisceau. Le terme de droite est la trans-

formée de Fourier d'une coupe de la membrane dans le plan perpendiculaire à \vec{z} , inclinée par rapport au faisceau d'un angle $\pi/2 - \varphi$ (cf. partie F.2.5).

F.2.7 Pores "presque" parallèles au faisceau

Si les pores ne sont pas parallèles au faisceau mais ont néanmoins tous la même orientation. La section efficace de diffusion est donnée par l'équation F.18. Une simplification est proposée dans le cas d'une distribution de l'orientation des cylindre étroite et centrée autour de $\pi/2$. Dans l'équation F.18, le premier facteur $j_0(q\frac{h}{2}\cos(\varphi))$ est sensible à $\cos\varphi$ qui varie beaucoup autour de $\varphi = \pi/2$. Tandis que le second, $TF(\tilde{b}(\vec{s}))$ fait intervenir $\vec{q} \cdot \vec{s} = qs \sin\varphi$ qui varie très peu. D'où les approximations suivantes :

1. Pour une distribution des orientations $p(\varphi)$ étroite et centrée autour de $\pi/2$, $TF(\tilde{b}(\vec{s}))$ sera considéré constant.
2. Pour une fraction volumique des pores suffisamment faible, l'intensité diffusée est la somme des contributions individuelles (cf. Eq.F.12).

D'où l'expression de la section efficace de diffusion :

$$\mathcal{S}(\vec{q}) = h^2 \times \mathcal{A} \times \left\| TF(\tilde{b}(\vec{s})) \right\|^2$$

$$\text{avec } \mathcal{A} = \int_0^\pi j_0\left(q\frac{h}{2}\cos\varphi\right)^2 p(\varphi) d\varphi$$
(F.19)

Pour une distribution normale $p(\varphi) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1}e^{-(\pi/2-\varphi)^2/2\sigma^2}$, avec $\sigma \ll \pi/2$, les changements de variable $x = \cos\varphi \simeq \frac{\pi}{2} - \varphi$ puis $y = qhx/2$, donnent :

$$\mathcal{A} = \frac{2}{qh\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-qh/2}^{qh/2} j_0(y)^2 \times e^{\frac{-y^2}{2(qh\sigma/2)^2}} dy$$
(F.20)

$h\sigma$ est la longueur moyenne de la projection des pores dans la direction perpendiculaire au faisceau (c'est la longueur des pores "vue" par les neutrons, s'ils sont bien parallèles au faisceau $\sigma = 0$ et cette longueur est nulle). On s'intéresse à la limite $qh\sigma \gg 1$ (on regarde à petite échelle par rapport à $h\sigma$) : $e^{\frac{-y^2}{2(qh\sigma/2)^2}} \simeq 1$ et l'intégrale de l'Eq.F.20 converge vers $\int_{-\infty}^{+\infty} j_0(y)^2 dy = \pi$. D'où :

$$\mathcal{A}(qh\sigma \gg 1) = \sqrt{\pi/2} \times (qh\sigma/2)^{-1}$$
(F.21)

Finalement, la section efficace de diffusion s'écrit :

$$\mathcal{S}(qh\sigma \gg 1) = h^2 \times 2\sqrt{\pi/2} \times \frac{\left\| TF(\tilde{b}(\vec{s})) \right\|^2}{q \times h\sigma}$$
(F.22)

L'enveloppe du facteur de forme d'un disque décroît globalement comme q^{-3} . L'équation F.22 y ajoute simplement un facteur q^{-1} . Dans ce dernier cas, l'équation F.15 donne l'allure du facteur de forme "moyen" d'une population de cylindres légèrement divergent par rapport au faisceau :

$$P(qh\sigma \gg 1) \propto \frac{1}{q} \times \left(\frac{2J_1(qr_1)}{qr_1} \right)^2 \quad (\text{F.23})$$

Ce résultat est suggéré dans la référence [1]. Les remarques faites dans la partie F.2.3 concernant le facteur de forme d'un disque restent valables, à ceci près que la représentation utilisée sera $P(q) \times q^4$ au lieu de $P(q) \times q^3$ en fonction de q .

F.2.8 Polydispersité de la taille des pores

Si le rayon des pores obéit à une fonction de distribution $p(r)$, le facteur de forme correspond à la moyenne :

$$P(q) = \frac{\int p(r)r^4 P(q, r) dr}{\int p(r)r^4 dr} \quad (\text{F.24})$$

où $P(q, r)$ est le facteur de forme d'un pore de rayon est r . Le facteur de pondération r^4 provient de la contribution de chaque cylindre qui est proportionnelle au carré de son volume (cf. Eq.F.14).

Pour une population de cylindres par exemple, l'effet principal d'une distribution des rayons est d'amortir les oscillations du facteur de forme individuel de chaque classe de taille. En particulier, le facteur de forme individuel s'annule pour des valeurs particulière du vecteur de diffusion. Ces zéros disparaissent dès que la population est polydisperse. Ceci est illustré sur la figure F.12.

F.2.9 Rugosité des pores

La rugosité des pores peut être vue pour un pore donné comme une distribution, $p_a(r)$, de son rayon autour d'une valeur moyenne r_0 . On considère l'interface entre le film de densité de longueur de diffusion \tilde{b} et la lumière du pore de densité de longueur de diffusion $\tilde{b}_0 = 0$. La densité de longueur de diffusion moyenne, $\tilde{b}(r)$ d'un point situé à une distance r du centre sera proportionnelle à la probabilité que le rayon du pore soit plus petit que r , d'où :

$$\tilde{b}(r) = \tilde{b} \int_0^r p_a(r) dr \quad (\text{F.25})$$

Si le pore est parallèle au plan (xy) du détecteur (perpendiculaire à l'axe z du faisceau), sa projection dans ce plan est un disque dont le contour correspond à un profil radial de densité de longueur de diffusion croissante égale à $\tilde{b}(r)$. L'équation F.25 équivaut à

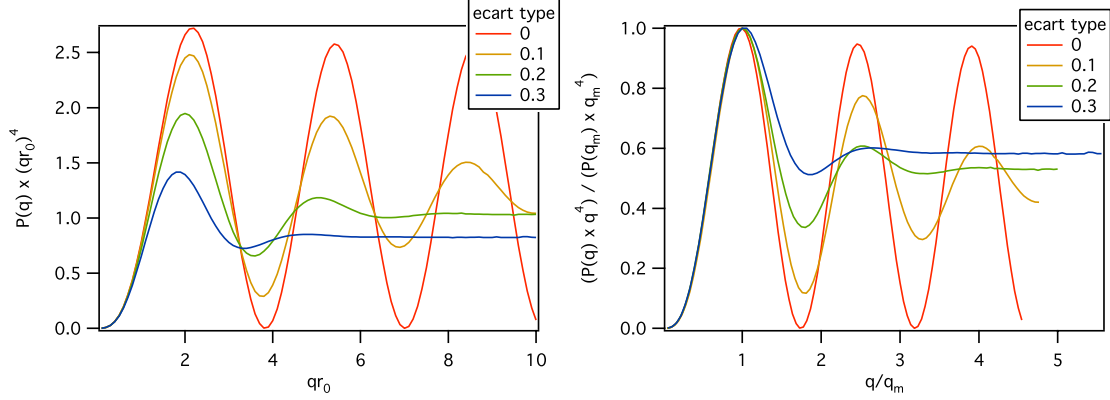


FIGURE F.12 – Effet de la largeur (écart type) de la fonction de distribution du rayon sur l'intensité diffusée par une population de cylindres. Les calculs ont été faits en prenant une fonction de distribution normale centrée sur r_0 et d'écart type variable. A gauche : $P(q) \times (qr_0)^4$ en fonction de qr_0 . A droite : les courbes sont normalisées par rapport à l'intensité et à la position du premier maximum.

$\tilde{b}(r + dr) - \tilde{b}(r) = p_a(r)dr$. L'équation F.16 appliquée ici donne finalement :

$$P(q) = \left(\frac{\int p_a(r)r^2 \frac{2J_1(qr)}{qr} dr}{\int p_a(r)r^2 dr} \right)^2 \quad (\text{F.26})$$

Comparée à l'équation F.24 relative à la polydispersité de la population, on somme ici les amplitudes des ondes au lieu de leur intensité. Cela conduit à une fonction qui s'annule toujours pour certaines valeurs de q . Autrement dit : dans le cas de la polydispersité la mesure correspond à la moyenne des carrés ; tandis que dans le cas de la rugosité elle correspond au carré de la moyenne. A grand vecteur de diffusion ce dernier est toujours plus petit. Ainsi pour un cylindre, dans une représentation $P(q)q^4$ en fonction de q , la rugosité abaisse le niveau moyen des oscillations encore plus que la polydispersité.

F.2.10 Effet de la résolution

Pour des cylindres, la section efficace différentielle de diffusion théorique est une fonction qui s'annule de façon quasi-périodique et varie fortement au voisinage des ces zéros. La fonction de résolution du spectromètre ne peut donc pas être négligée *a priori* dans ce cas [2] car elle contribue à émousser ces fortes variations. L'intensité diffusée mesurée, I_{exp} sur le spectromètre peut s'écrire :

$$I(\bar{q})_{\text{exp}} = \int \mathcal{R}(q, \bar{q}) I(q)_{\text{theo}} dq \quad (\text{F.27})$$

où I_{theo} désigne l'intensité attendue sur un spectromètre idéal et $\mathcal{R}(q, \bar{q})$ la fonction de résolution pour une valeur donnée \bar{q} du vecteur de diffusion. Elle peut être approchée par

une loi normale : $\mathcal{R}(q, \bar{q}) = (\Delta q \sqrt{2\pi})^{-1} \times \exp(-(q - \bar{q})^2 / 2(\Delta q)^2)$ dans laquelle la largeur Δq dépend du vecteur de diffusion et peut être calculée [2, 3]. La figure F.13 représente la largeur de cette fonction de résolution calculée pour le spectromètre PACE au LLB dans la configuration de nos mesures.

La figure F.14 montre l'effet de cette fonction de résolution sur le spectre mesuré pour un cylindre. En particulier, la figure de droite montre que l'effet d'une fonction de distribution des rayons l'emporte très rapidement sur celui de la résolution instrumentale.

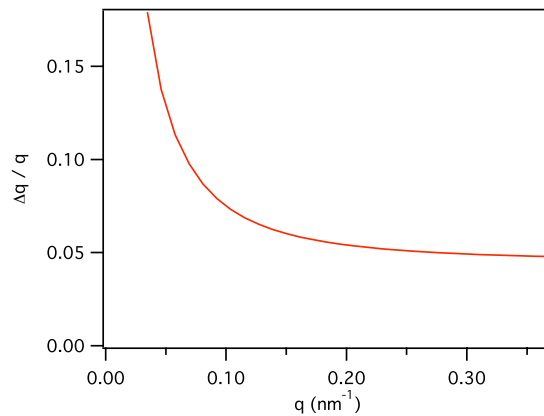


FIGURE F.13 – Résolution instrumentale du spectromètre PACE au LLB dans la configuration de nos mesures.

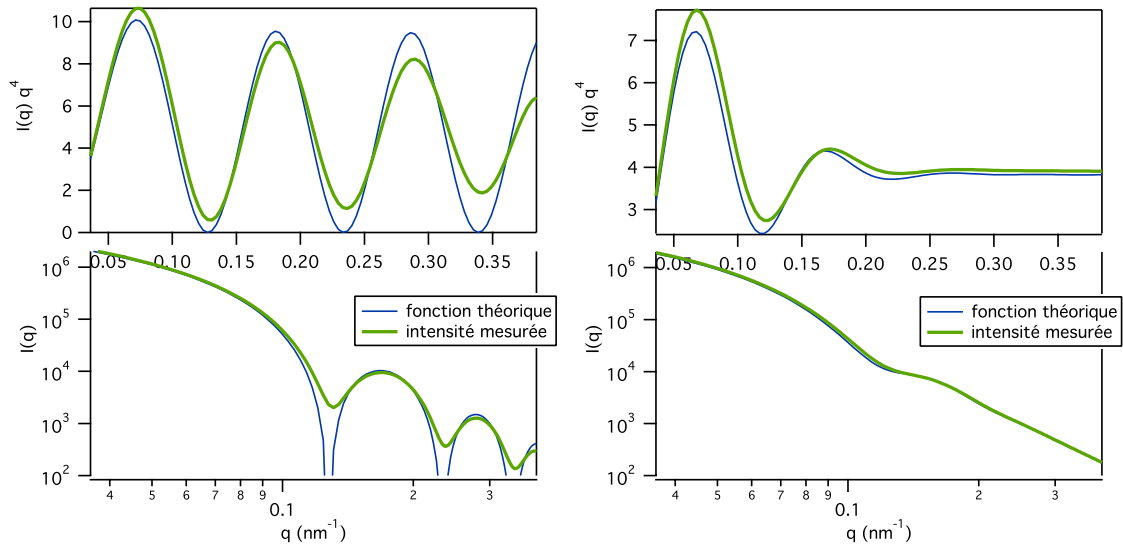


FIGURE F.14 – Effet de la résolution instrumentale sur la fonction de diffusion théorique. A gauche : facteur de forme d'un cylindre de rayon 30 nm. A droite : distribution normale de cylindres de rayon moyen 30 nm et d'écart type 6 nm.

Bibliographie

- [1] E. Ferain and R. Legras. Characterisation of nanoporous particle track etched membrane. *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B*, 131 :97–102, 1997.
- [2] D. Lairez. Résolution d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles. *J. Phys. IV France*, 9 :67–81, 1999.
- [3] D.F.R. Mildner and J.M. Carpenter. Optimization of the experimental resolution for small-angle scattering. *J. Appl. Cryst.*, 17 :249–256, 1984.

Annexe F. Diffusion de neutrons aux petits angles et son application à l'étude de la structure des membranes.

Résumé

Les membranes de PVDF- β sont créées par révélation chimique des traces issues du passage d'ions lourds rapides. L'ouverture et le rayon des pores sont contrôlés par la durée de l'attaque. Nous obtenons des pores de taille nanométrique (de 12 nm to 50 nm) dont le rayon varie linéairement avec le temps d'attaque. Il a ainsi fallu adapter les outils de caractérisation à de telles membranes. Nous avons eu recours à des méthodes d'analyse structurale (Microscopie Electronique, Diffusion de Neutrons aux Petits Angles) et développé des méthodes d'évaluation des propriétés de transport des membranes (perméation gazeuse, diffusion ionique). Les résultats obtenus attestent de l'ouverture des pores et met en évidence la nature hydrophobe du matériau, que nous avons modifié par greffage de molécules hydrophiles. Dans ce cas précis, le radio-greffage de l'acide acrylique a été initié par les radicaux encore présents après attaque chimique. Ce résultat clé a été obtenu par une étude de Résonance Paramagnétique Electronique. Le marquage par des sondes fluorescentes des fonctionnalités introduites est un moyen très efficace de visualiser par Microscopie Confocale à Balayage Laser de très faibles quantités de molécules et de localiser le radio-greffage spécifiquement à l'intérieur des pores. Ce protocole offre la possibilité de créer une double fonctionnalité, l'une localisée dans les nanopores et l'autre sur la surface des membranes. La modification des paramètres de radio-greffage (concentration en acide acrylique, nature du solvant, utilisation d'un agent de transfert) et des propriétés chimiques de la paroi des pores ont une incidence directe sur ses propriétés de transport.

Mots Clés : PVDF-beta, traces attaquées, nanopores, radicaux, radio-greffage, fonctionnalisation sélective, Diffusion de Neutrons aux Petits Angles, Microscopie Confocale à Balayage Laser.

Annexe F. Diffusion de neutrons aux petits angles et son application à l'étude de la structure des membranes.

Abstract

Poly (vinylidene fluoride) (beta-PVDF) nanoporous membranes were made by chemical revealing of tracks induced from swift heavy ions irradiation. Pore opening and radii can be varied in a controllable manner with the etching time. Nanopores size in nanometer scale (from 12 nm to 50 nm) appears to be linearly dependent to the etching time. It was then necessary to adapt the characterization tools to these membranes. Consequently, we resorted to the use of structural analysis methods (Scanning Electron Microscopy, Small Angle Neutron Scattering) and developed evaluation methods of the membranes transport properties like gas permeation and ionic diffusion. Results obtained confirm the pores opening (break through) and the hydrophobicity of material, which we have modified with hydrophilic molecules. In this precise case, the grafting of acrylic acid was initiated by the radicals still remains after track-etching (called radio-grafting). This key result was obtained by a study of Electron Paramagnetic Resonance. The labelling of introduced chemical functionalities with fluorescent probes was a very effective mean to visualize very few amounts of molecules by confocal microscopy. The radiografting was found specifically localized inside etched tracks. The protocol offers the possibility to create a double functionality, the one localized inside the nanopores and the other on the surface of membranes. The modification of radio-grafting parameters (the acrylic acid concentration, solvent nature, use of transfer agent) and the chemical properties of the nanopore walls have a direct incidence on the transport properties.

Key Words : PVDF-beta, track-etching, nanopores, radicals, radiografting, selective functionalisation, Small Angle Neutron Scattering, Confocal Laser Scanning Microscopy.