

APPROCHE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.) DES PROPRIETES DE L'INTERFACE : POLYMERES GREFFES SUR UNE SURFACE SOLIDE

T. TAJOURI

Laboratoire de Physique Quantique. U.R.A. 421.

E.S.P.C.I. - 10, rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05 FRANCE

RESUME

La caractérisation de l'interface polymères/solide est abordée par la R.M.N. des ^1H et ^{13}C . L'un des objectifs principaux de ce travail est de déterminer la disposition des unités monomères au voisinage de la surface et donc leur concentration.

L'utilisation de différentes méthodes telles que séquences à plusieurs impulsions, rotation à l'angle magique à température variable, observation des fonctions de relaxation des noyaux, polarisation croisée, a permis de proposer une méthodologie d'approche. Le matériau choisi est le polyoxyéthylène greffé sur silice. Un accord cohérent est obtenu pour la grandeur physique qui décrit la concentration en unités monomères sur la surface par deux techniques indépendantes telles que l'écho *pseudo-solide* et la rotation à l'angle magique quand on fait varier deux paramètres physiques qui sont la masse moléculaire et la température.

ABSTRACT

The characterisation of the interface polymer/solid is studied by ^1H and ^{13}C NMR. One of the main objectives of this work is to determine the disposition of monomer units near the surface and their concentration. Utilisation of different techniques such as multipulse sequences, MAS with variable temperature observation of the relaxation function of different nuclei, Cross polarisation, allow to propose some approach methodology. The example chosen to illustrate the techniques is the poly(ethylene) oxide grafted on silica.

A coherent agreement is obtained for the physical parameter which describes the monomer unit concentration on the surface, by two independent techniques namely *pseudo-solid* echo and MAS, taking into account the molecular weight and the temperature as pertinent parameters.

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'année, la R.M.N. est devenue une méthode d'étude et de caractérisation très employée pour l'étude des surfaces. L'utilisation de nouveaux matériaux dans l'industrie comme les composites ne cesse de se développer. La connaissance des propriétés physiques chimiques

est importante pour toute application industrielle. Pour cela, il faut disposer de méthode d'analyse et d'étude importantes. Grâce à ses progrès méthodologique et technologique, la R.M.N. ne cesse de gagner du terrain par rapport à d'autres techniques. L'intérêt principal de la R.M.N. tient au caractère très local, non perturbateur de la mesure.

D'autres méthodes comme la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier ou la spectroscopie Raman fournissent des informations de même genre avec un temps caractéristique plus court. Quant à la spectroscopie de neutrons qui se voit technique concurrente à la R.M.N., particulièrement dans l'étude d'interfaces, elle nécessite pour les études dynamiques, une quantité d'échantillons parfois difficilement accessible et ne donne toute ses possibilités que pour les études de molécules deutérées adsorbées sur des solides qui n'absorbent peu les neutrons.

Dans cet exposé, nous allons montrer comment la R.M.N. peut donner des informations sur le comportement des macromolécules à l'interface et avoir une approche des propriétés du milieu physique à l'interface avec un support solide. L'exemple d'interface choisi pour l'illustration de cette technique est le polyoxyéthylène (POE) greffé sur silice.

L'objectif principal de ce présent travail est de montrer la puissance de l'outil R.M.N., à condition d'utiliser bien évidemment toutes les possibilités que nous offre la technologie actuelle : séquences à plusieurs impulsions, rotation à l'angle magique à température variable, observation des fonctions de relaxation de plusieurs noyaux (proton, carbone...), polarisation croisée...

L'un des problèmes fondamentaux que posent les polymères greffés sur des supports solides est la détermination de la disposition des unités monomères au voisinage de la surface et donc leur concentration.

La compréhension du comportement des chaînes à la surface présente un grand intérêt pratique. Une meilleure connaissance du comportement et de la dynamique permettrait d'améliorer nombre de procédés industriels. On peut considérer que les méthodes chromatographiques utilisent cet interface comme un milieu à propriétés spécifiques, qu'il faut modifier pour obtenir une certaine sélectivité. Le fait de recouvrir la surface du support par des macromolécules modifie la nature chimique de l'interface, donc l'affinité de celui-ci pour telle ou telle molécule.

On rencontre les mêmes préoccupations lorsque le contrôle de l'interface devient nécessaire pour obtenir la stabilisation des colloïdes ou effectuer la flottation de certains minerais. La stabilisation peut se faire soit par adsorption, soit par greffage de polymères sur chaque grain ou support solide. C'est la méthode la plus utilisée. Cependant, les grains doivent rester dispersés afin d'éviter la floculation car l'énergie d'attraction entre les grain peut contrebalancer l'action de l'agitation thermique responsable de la dispersion des grains.

Dans un autre domaine, l'utilisation de charges renforçantes dans les matériaux (caoutchouc, résines...) nécessite de rechercher la compatibilité physico-chimique entre les constituants (ref. 1). Cette préoccupation est également vraie dans les problèmes d'adhésion.

PROPOSITION DU PROBLEME : INTERFACE MACROMOLECULE/SOLIDE

Nous devons toutefois remarquer qu'il existe quelques différences fondamentales entre les polymères greffés et les polymères physisorbés sur des surfaces de solides :

- pour les chaînes greffées, le polymère est irréversiblement ancré sur le support. Sans doute cette différence n'est pas fondamentale pour les faibles taux de greffage étant donné qu'en physisorption la macromolécule est pratiquement liée de façon irréversible à la surface, la chaîne étant en contact avec la surface par un très grand nombre de maillons distribués statistiquement ; la probabilité qu'à un certain instant tous les maillons soient détachés de la surface est pratiquement nulle, sauf avec un très bon solvant ayant une grande affinité pour le support solide.

- le polymère greffé étant fixé par une extrémité, une seule queue libre est possible, alors que deux queues libres sont possibles pour les chaînes physisorbées.

Pour les macromolécules adsorbées, on peut distinguer trois types de segments (ref. 2).

- ceux en traine qui sont directement en contact avec la surface

- ceux en boucles, où seules les extrémités sont liées à la surface

- les queues libres sont des segments situés à l'extrémités de la chaînes non liées à la surface.

Il existe pour les polymères adsorbés beaucoup de références bibliographiques concernant tant l'approche expérimentale que théorique (refs. 3, 4, 5). Mais, il existe peu de publications sur la R.M.N. des polymères adsorbés, étant donné le grand éventail des techniques R.M.N. à utiliser et la complexité du système.

La R.M.N. à impulsion a été utilisée avec succès pour l'étude du polyvinyle pyrrolidone (P.V.P.) adsorbé sur des silices par Cosgrove et Barnett (refs. 6, 7). Ils ont utilisé une méthode permettant de supprimer le signal du solvant et ont pu déterminer le taux d'adsorption.

Le système polyoxéthylène (POE) greffés sur silicagel (silice relativement poreuse) a été étudié par R.M.N. à impulsions (ref. 8).

Deux populations d'unités monomères sont observées. Le mouvement de ces unités monomères est très anisotrope, ce qui met en évidence la très grande influence de la surface sur la dynamique des maillons des chaînes.

Cet interface a été également étudié par la technique de Résonance Paramagnétique Electronique R.P.E. (ref. 9).

Les chaînes de POE greffées sur silice ont été marquées en extrémité par un radical libre stable de type nitroxyde. Le signal de R.P.E. du marqueur apparaît comme la superposition de deux types de raies caractéristiques des segments terminaux adsorbés et mobiles. Deux populations ont été ainsi mises en évidence. Les mesures expérimentales ont permis de déterminer des proportions des deux types de segments terminaux (ref. 10).

PARTIE EXPERIMENTALE

Nature des silices

Deux types de support de silice ont été utilisés :

- la silice de combustion (Aerosil 300, DEGUSSA) est caractérisée par sa surface spécifique mesurée par adsorption d'azote qui est égale à $300 \text{ m}^2/\text{g}$. C'est une silice qui est non poreuse,

- la silice de précipitation (LiChrosorb Si 100, MERCK) existe en deux granulométries $7\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$. Il s'agit d'une silice relativement microporeuse dont la surface spécifique est de $276\text{ m}^2/\text{g}$, caractérisée par le diamètre du pore moyen qui est égal à 100 \AA .

Préparation des silices greffées : greffage des POE

1-Protocole de greffage (ref. 11).

La silice est séchée puis agglomérée à l'acétone (RP) et portée à 150°C dans une étuve. Cette silice est alors dispersée dans une solution de POE pour aboutir au taux d'imprégnation désiré. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif sous $2 \times 10^3\text{ Pa}$. La poudre obtenue est encore séchée et dégazée sous un vide de $0,1\text{ Pa}$ puis remise sous azote dans un ballon muni d'un robinet. Enfin, pour réaliser le greffage, on la porte à la température souhaitée pour permettre au POE de se fixer (la température du bain d'huile employé est réglée à $\pm 3^\circ\text{C}$). Le temps de traitement varie selon la température choisie, de 4h à 113°C à 1h30 à 234°C pour les expériences où nous avons cherché à obtenir le taux de greffage maximal.

Une fois la réaction de greffage terminée, le polymère non greffé est éliminé par extraction prolongée (20 h) à l'acétone dans un extracteur de Soxhlet. La silice greffée est d'abord séchée à l'air afin d'éliminer la majeure partie du solvant : les échantillons sont soumis finalement à un vide dynamique ($0,1\text{ Pa}$) pendant 24 h dans une étuve de vide dont la température est réglée à 60°C pour éviter les dégradations du polymère greffé. Pour connaître la quantité de polymère fixés sur 100 g de silice (taux de greffage), on détermine soit le taux de carbone par analyse élémentaire, soit on mesure la perte en poids de l'échantillon entre 25 et 750°C par pyrolyse sous oxygène.

2-Définition du taux de greffage

On appellera taux de greffage pondéral (en %), la quantité de polymère irréversiblement fixée sur 100 g de silice, soit :

$$r_g = \frac{m}{m_i - \Delta m} \cdot 100$$

m_i : masse initiale de l'échantillon.

Δm : perte de poids déterminée par pyrolyse.

Dans le cas du support de silice LiChrosorb, la masse moléculaire du polyoxyéthylène greffé est de 2000, et le taux de greffage est de 40 %.

Sur les tableaux 1 et 2, nous avons porté les masses moléculaires et les taux de greffage des échantillons utilisés dans nos expériences.

Tableau 1

Polyoxyéthylène greffé sur silice de combustion (Aerosil 300) : différentes masses moléculaires.

ECHANTILLONS	TAUX DE GREFFAGE	
	Pourcentage en masse	Nombre de greffon/nm ²
POE 44	8,5 %	3,9
POE 88	8,9 %	2,0
POE 132	14,8 %	2,2
POE 176	17,8 %	1,9
POE 600	19,1 %	0,57
POE 1000	15,4 %	0,27
POE 2000	19,1 %	0,19

Tableau 2

Polyoxéthylène greffé sur silice de combustion (Aerosil 300), masse moléculaire 2000 : différents taux de greffage.

Taux massique	Température de greffage	Nombre de greffon/nm ²
3,3 ± 1,2	160	0,03
5,1 ± 0,8	160	0,05
24,5 ± 0,5	80	0,25
32,5 ± 1,6	100	0,33
34,7 ± 0,6	125	0,35
39,6 ± 0,7	160	0,40
49 ± 1,4	200	0,49
53,4 ± 0,6	238	0,55

Dans le cas des polymères greffés sur solide, une étude détaillée dans le cas de l'Aerosil (ref. 11) montre que le paramètre qui semble le plus important pour rendre compte des variations du taux de greffage est le nombre de greffon par unité de surface (ou nombre d'unités monomères par unité de surface) car celui-ci varie simultanément en fonction de la température et de la masse moléculaire comme le montre la figure 1 qui illustre l'évolution du taux de greffage pour différentes masses moléculaires en fonction du temps sur Aerosil 300. Le taux de greffage augmente régulièrement avec la masse moléculaire et la température de greffage. La courbe est déterminée à un temps qui ne dépend pas de la masse moléculaire. La même observation a été faite à d'autres températures.

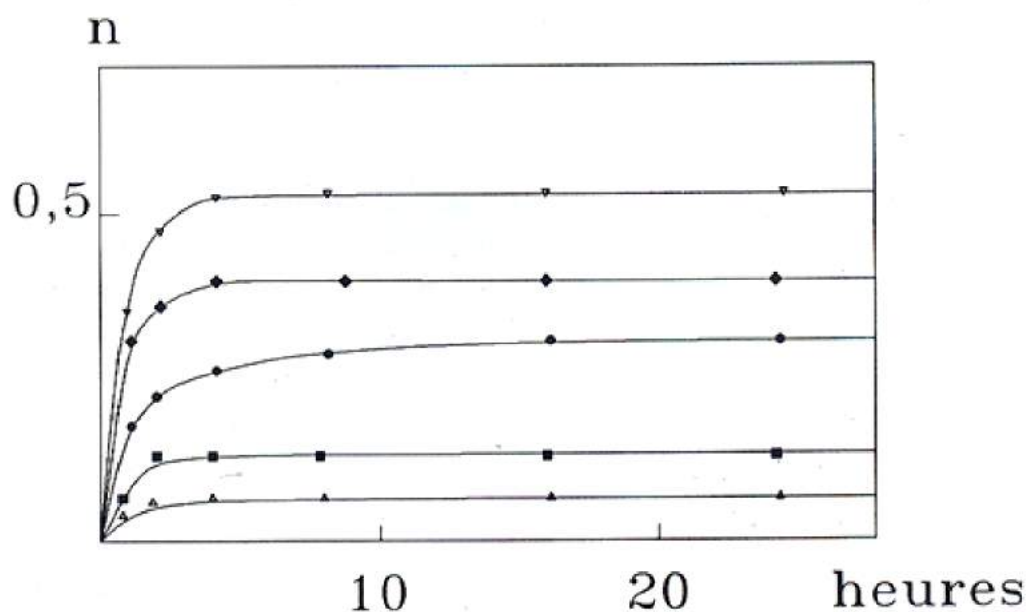


Figure 1 : Variation du nombre de greffon par nm² en fonction du temps de réaction pour différentes masses moléculaires. Température de réaction 150°C.

▽ POE 600 ♦ POE 1000 • POE 2000 ■ POE 4000 △ POE 10000

3-Définition de la monocouche

La surface occupée par une unité monomère peut-être estimée simplement à partir de la densité du polymère à la température de greffage. Elle a été estimée égale $0,164 \text{ nm}^2$ ce qui correspond à 6 unités monomères par nm^2 , ou encore à un taux de greffage pondéral égal à 13,3 % pour la silice Aerosil 300. Ce taux correspond au taux maximum (ou taux de greffage limite noté r_{lim}) atteint pour recouvrir la surface d'une monocouche.

CONDITIONS EXPERIMENTALES DE MESURE

Les mesures de R.M.N. du proton et ^{13}C ont été effectuées sur deux spectromètres de R.M.N. pour solide, l'un BRUKER CXP100 travaillant à la fréquence 100 MHz en ^1H , l'autre CXP300 travaillant à la fréquence de 300 MHz en ^1H et 75 MHz en ^{13}C .

Ces spectromètres sont équipés de sondes *double bearing* permettant à la fois la polarisation croisée et la rotation à l'angle magique.

En proton, la durée des impulsions $t_{\pi/2}$ sont inférieures à $1,5 \mu\text{s}$ ce qui correspond à un champ B_1 de l'ordre de 40 gauss. Le temps mort du système de détection est inférieur à $4\mu\text{s}$.

Méthodologie d'approche

L'un des objectifs principaux de ce travail est de montrer que la R.M.N. des ^1H ou des noyaux de ^{13}C liés aux chaînes donne accès à l'organisation statistique des chaînes greffées. Pour mener à bien cette étude, quatre grandes classe d'expériences R.M.N. ont été mises en oeuvre (ref. 12).

- a - la relaxation longitudinale de l'aimantation nucléaire (^1H).
- b- l'effet de moyenne induit par la rotation à l'angle magique (^1H).
- c- l'écho *pseudo-solide* (^1H).
- d- l'effet de polarisation croisée $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$.

La relaxation magnétique nucléaire a été utilisée pour étudier l'influence de différents paramètres sur les propriétés microscopiques des chaînes greffées sur silice, à savoir le taux de greffage, la température la masse moléculaire. L'analyse des temps de relaxation permet de proposer des représentations schématiques des conformations que peuvent adopter ces chaînes.

La démarche que nous avons suivie nous a conduit à orienter notre travail sur un fait nouveau présent dans le POE greffé sur silice. En effet, nous avons mis en évidence un effet statique, c'est-à-dire la possibilité d'observer l'effet d'interaction non complètement moyennée par le mouvement. Cet effet peut nous informer sur la densité locale en unités monomères au voisinage de la surface. Nous avons alors cherché à suivre son évolution sous l'influence de différents paramètres physiques. Ceci nous a permis de développer les deux méthodes b et c, et de les adapter à cette caractérisation.

Influence de différents paramètres physiques sur le comportement des chaînes greffées sur la surface solide

La relaxation magnétique nucléaire, par l'analyse des temps de relaxation (ref. 13) permet de dégager différentes propriétés dynamiques et les conformations possibles que peuvent adopter les chaînes à l'interface (ref. 12). Rappelons que ces grandeurs sont sensibles à différents types de mouvements. Elles peuvent en effet donner des informations locales sur les mouvements rapides, et également des informations sur les mouvements lents (refs. 8, 13).

Afin de rendre les résultats quantitatifs, nous avons mesuré de façon systématique l'influence de variables importantes comme la masse moléculaire, la nature de la surface du support, le taux de greffage, la température...

1-Influence de la nature de la surface

Afin de comparer l'influence de la nature de la surface des deux types de silices sur le comportement des chaînes, nous avons utilisé du POE de masse moléculaire égale à 2000, avec un taux de greffage pondéral de 40 %.

Les mesures montrent une influence notable sur l'équilibre des unités monomères adsorbées et les unités monomères non adsorbées et l'on observe deux comportements de chaînes différents : pour la silice de précipitation, deux types de mobilité d'unités monomères, caractérisés par des temps de relaxation différents, donc des mobilités différentes sont mises en évidence aussi bien en présence qu'en absence de solvants (ref. 8). Tandis que, pour la silice de combustion un seul type d'unités monomères est observé du point de vue de la mobilité.

Cette différence de comportement pourrait avoir pour origine l'hétérogénéité et la rugosité de la surface, très différentes pour les deux types de silice. De plus, la répartition des hydroxyles sur la surface est homogène pour les silices de combustion et inhomogène pour les silices de précipitation (ref. 14).

Pour illustrer ces comportements, nous avons représenté schématiquement les conformations que peuvent adopter les chaînes sur les deux types de surface (figure 2).

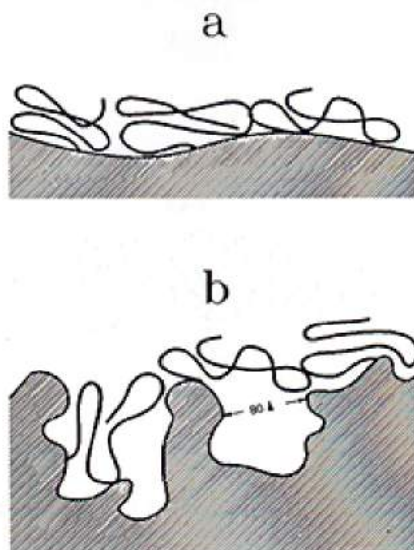


Figure 2 : Représentation schématique des conformations des chaînes :

- a - silice de combustion : surface non poreuse
- b - silice de précipitation : surface poreuse

2-Influence du taux de greffage

a-Température ambiante

Nous avons utilisé pour cette étude comme support la silice de combustion Aerosil 300, le POE de masse moléculaire 2000 et un taux de greffage pondéral variant de 5 % à 53 % (tableau 2).

L'influence du taux de greffage sur le polymère greffé a été abordée par l'étude des largeurs de raie d'absorption (proportionnel à l'inverse du temps de relaxation spin-spin) et des temps de relaxation spin-réseau T_1 .

Pour les faibles taux de greffage la grande largeur de raie met en évidence la faible mobilité des unités monomères, ce qui est cohérent avec un polymère complètement étalé sur la surface très attractive (occupation maximum de l'espace latéral). Au fur et à mesure que le taux de greffage augmente, il y a formation de boucles, les chaînes ont tendance à former des pelotes qui se rapprochent les unes des autres. Pour les taux plus importants (supérieurs à 20 %) la largeur de raie n'évolue plus, les chaînes adoptent une situation en pelotes serrées et forment une couche assez uniforme sur toute la surface (figure 3).

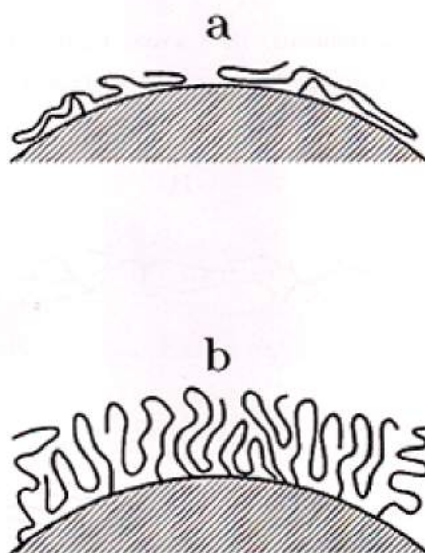


Figure 3 : Représentation schématique des conformations des chaînes :

a - taux de greffage faible,

b - taux de greffage élevé.

L'analyse du temps de relaxation T_1 , sensible aux mouvements locaux rapides à l'échelle de l'unité monomère, confirme bien le comportement observé auparavant. Les unités monomères sont immobilisées sur la surface attractive, pour un faible taux de greffage.

Quand le taux de greffage augmente, T_1 décroît jusqu'à un taux de greffage de 20 %, les chaînes ont tendance à former des pelotes dont la surface est de l'ordre de la surface que l'on peut estimer à partir du rayon de Flory. Au taux de greffage 20 % correspond une valeur moyenne de l'ordre deux rayon de Flory pour distance moyenne entre deux polymères.

A partir du taux de greffage de 20 % il se produit un changement de la dynamique, T_1 n'évo-lue plus. Pour les taux plus importants les chaînes adoptent une structure en pelotes déformées.

On retrouve un accord avec les mesures de R.P.E. (ref. 9). Ces résultats semblent en accord avec un modèle utilisant des lois d'échelle de de Gennes (ref. 15).

b-Température variable

Quand on fait varier la température, le temps de relaxation T_1 montre une transition pour tous les taux de greffage qui a lieu dans la zone de température comprise entre 270 K et 295 K. Elle est particulièrement forte pour les taux de greffage faibles. C'est une transition de la phase adsorbée qui concerne particulièrement les mouvements locaux des unités monomères.

Les mesures de largeur de raie montrent que cette transition est nette, uniquement pour le taux de greffage intermédiaire 19 % et l'on observe deux comportements de part et d'autre de la zone de transition (figure 4). Vers les basses températures, le comportement est identique à celui des taux de greffage faibles. Tandis que les vers les hautes températures, ce comportement est similaire à celui des taux de greffage élevés.

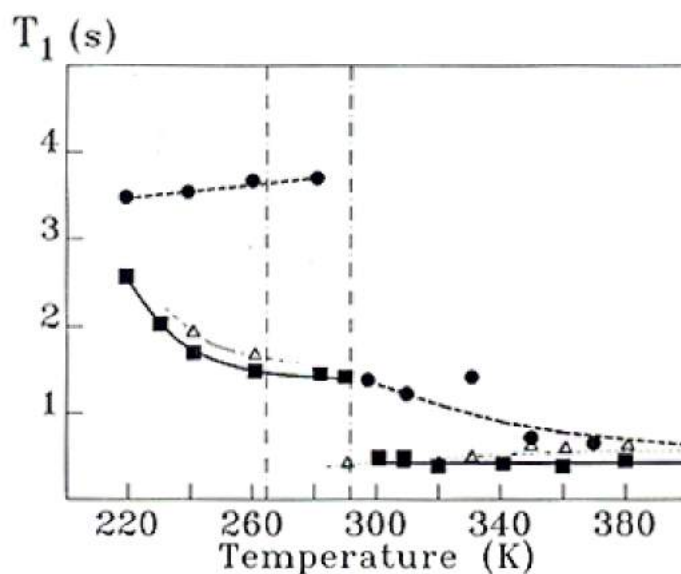


Figure 4 : R.M.N. du ^1H . 300 MHz. POE de masse moléculaire 2000 greffé sur Aerosil 300. Temps de relaxation spin-réseau en fonction de la température pour différents taux de greffage : • 5%, ■ 19% Δ 53%.

3-Effet du solvant (ref. 16).

Un solvant du POE a été utilisé : le benzène (deuté à 99,6 % pour l'étude ^1H des chaînes). En absence de solvant, la raie des ^1H des chaînes est relativement large, le mouvement des chaînes est lent : les chaînes ont une conformation aplatie sur la surface. Lorsqu'elles sont en solution, on observe un rétrécissement assez marqué du signal ^1H par rapport à celui du POE sans solvant (figure 5) : ces chaînes gonflent, se déploient et adoptent une conformation allongée. Elles peuvent ainsi bouger plus rapidement.

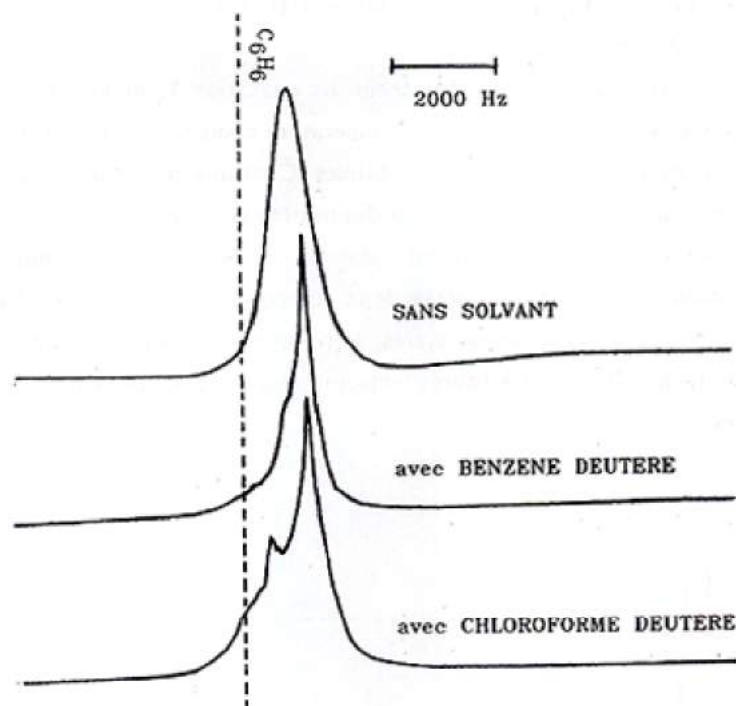


Figure 5 : R.M.N. du ^1H . 300 MHz. POE de masse moléculaire 2000 greffé sur Aerosil 300. Température ambiante, taux de greffage 40 % spectres d'absorption.

4-Influence de la masse moléculaire

Les mesures de largeur de raie (figure 6) montrent qu'en absence de solvant, la largeur de raie croît quand la masse moléculaire M augmente alors que l'on s'attendait bien évidemment à l'effet inverse, ceci car le nombre de degré de liberté des unités monomères croît avec M , la mobilité des unités monomères devrait aussi croître. On doit noter en effet que pour les oligomères, la probabilité d'avoir une unité monomère proche d'une autre est faible (nulle pour le monomère), mais qu'elle n'est pas négligeable pour les grandes masses moléculaires.

Ceci est confirmé par les mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 (sensible au temps de corrélation de l'ordre de la fréquence de Larmor) (figure 7). En effet, il ne dépend ni de la masse moléculaire, ni de la présence ou non de solvant. Ceci implique que les mouvements de haute fréquence se font essentiellement à l'échelle des segments, et sont très peu sensibles à l'environnement local autour de l'unité monomère. Par contre, la fonction de relaxation spin-spin dépend de cet environnement local (ref. 8).

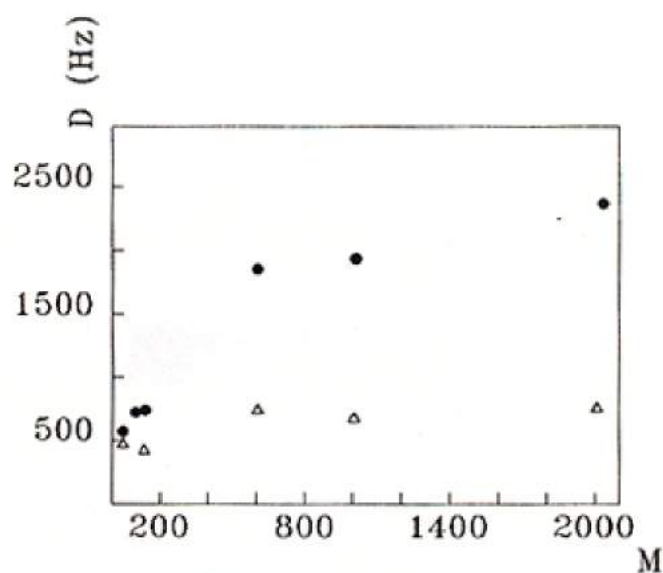


Figure 6 : RMN du ^1H . 300 MHz à température ambiante. Largeur de raie en fonction de la masse moléculaire M dans le cas du POE greffé sur Aerosil 300 : • sans solvant, Δ avec solvant (Benzène deutéré).

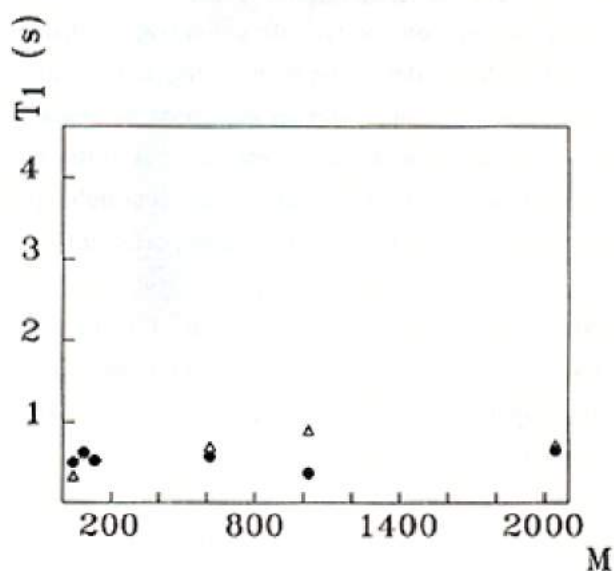


Figure 7 : R.M.N. du ^1H . 300 MHz à température ambiante. Temps de relaxation spin-réseau T_1 en fonction de la masse moléculaire M dans le cas du POE greffé sur Aerosil 300 : • sans solvant, Δ avec solvant (Benzène deutéré).

La R.M.N. du ^{13}C , avec découplage des protons, (figure 8) confirme bien ce résultat. En effet, la largeur de raie qui n'est sensible qu'à l'interaction dipolaire intra unité monomère, reste constante quand la masse moléculaire croît, car on peut considérer que le ^{13}C n'est sensible qu'à l'interaction dipolaire ^1H - ^{13}C intra unité monomère.

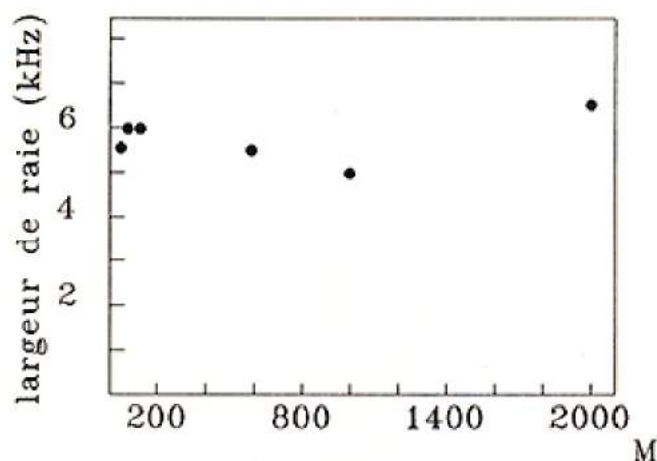


Figure 8 : R.M.N. du ^{13}C . 75 MHz à température ambiante. Largeur de raie en fonction de la masse moléculaire M dans le cas du POE greffé sur silice de combustion.

PRESENCE D'UNE INTERACTION DIPOLAIRE RESIDUELLE

Considérations sur le système polymères greffés sur silices

La surface étant attractive pour ce type de polymère, la chaîne est tassée ce qui favorise la formation de boucles. Si à l'échelle des unités monomères, la réorientation des segments par rapport au référentiel du laboratoire se fait dans toutes les directions de l'espace et dans des temps très inférieurs à la ms, il n'en est pas de même de la réorientation des unités monomères les unes par rapport aux autres. Ces deux effets tassement et réorientation lente font qu'il apparait une interaction dipolaire entre unités monomères différentes non moyennée (comportement *pseudo-solide* de point de vue de la R.M.N.).

Dans les polymères greffés sur une surface solide, l'interaction dipolaire H_D entre les spins nucléaires est considérée comme la seule responsable du processus de relaxation nucléaire. Il existe une contribution intra-unité monomère caractérisée par le hamiltonien H_{intra} où les deux protons d'un même groupement sont en interaction, et une autre contribution inter-unités monomères décrite par le hamiltonien H_{inter} (figure 9). On a donc :

$$H_D = H_{\text{intra}} + H_{\text{inter}}$$

Dans les polymères, le mouvement local des unités monomères est relativement rapide comparé au retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire transverse, ($\tau \ll T_2$, τ étant le temps de corrélation caractéristique du mouvement). Par conséquent, H_{intra} fluctue rapidement et les largeurs de raie sont rétrécies et se traduit par le fait la valeur moyenne de cet hamiltonien $\langle H_{\text{intra}} \rangle$ est sensiblement nulle.

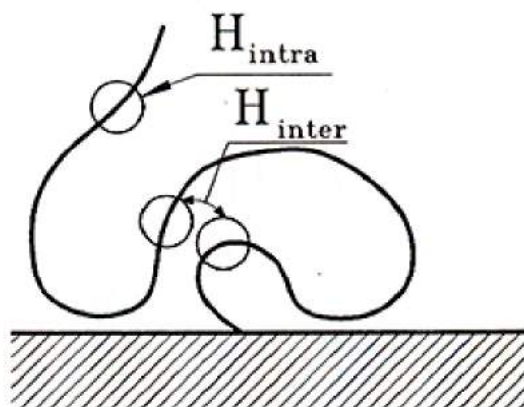


Figure 9 : Contribution à l'interaction inter et intra dans une chaîne de polyoxyéthylène greffée sur une surface solide. \circ symbolise une unité monomère $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})-$.

Cependant, du fait des modifications des conformations de la chaîne, deux spins appartenant à deux unités monomères différentes peuvent se trouver relativement proches. La distance entre deux noyaux appartenant à des unités monomères différentes peut être relativement faible. La direction reliant les deux noyaux peut se réorienter dans un temps relativement lent : les fluctuations du vecteur reliant deux spins de deux unités monomères dans une boucle font que le résiduelle (H_{inter} ne sera pas moyenné dans un temps τ court devant T_2).

On a donc :

$$\langle H_{\text{inter}} \rangle \neq 0$$

Mise en évidence de l'interaction résiduelle

Afin de montrer l'existence de l'interaction résiduelle dipolaire (appelée effet *pseudo-solide*), on a utilisé la méthode de rotation à l'angle magique. Cette méthode consiste à faire tourner mécaniquement l'échantillon autour d'un axe faisant un angle θ_M , dit magique, de $54^\circ 44'$ avec le champ magnétique statique. Si la vitesse de rotation est suffisamment rapide (fréquence de rotation supérieure à la largeur de raie), la contribution à la largeur de raie. C'est ce qui a été clairement mis en évidence dans la figure 10.

On peut considérer que l'intensité de cette interaction dipolaire résiduelle dépend de deux effets :

- la formation des boucles qui la fera croître : la surface étant très attractive, la chaîne est tracée, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration locale en unités monomères,
- la possibilité de réorientation des unités monomères les unes par rapport aux autres. A cause du processus de réorientation anisotrope lent des unités monomères les unes par rapport aux autres, cette interaction est non complètement moyennée dans un temps caractéristique de l'évolution de la fonction de relaxation. Il apparaît donc une interaction entre unités monomères différentes non moyennées (comportement *pseudo-solide* du point de vue de la R.M.N.) (ref. 17).

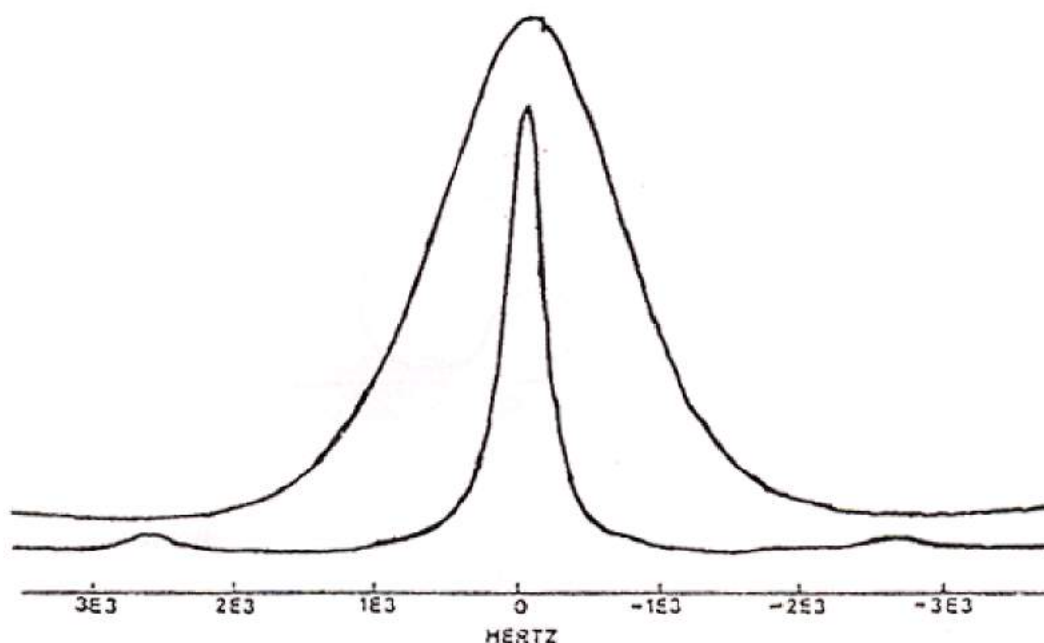


Figure 10 : Mise en évidence de l'interaction dipolaire résiduelle. Rétrécissement de la raie de résonance par la rotation de l'échantillon à l'angle magique. POE de masse moléculaire 2000 greffé sur Aerosil 300. $r_g = 53\%$. Température ambiante.

ETUDE DE L'EFFET PSEUDO-SOLIDE

Exploitation des bandes de rotation

Sous l'effet de la rotation de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle θ avec le champ magnétique statique, l'hamiltonien dipolaire devient dépendant du temps et peut être divisé en deux termes :

$$H_D(t) = \langle H_D \rangle + H'_D(t)$$

- $\langle H_D \rangle$ étant proportionnel à $(3 \cos^2 \theta - 1)$, ce terme pourra disparaître pour $\theta = \theta_M$
- $H'_D(t)$ dépend de façon périodique du temps et sera responsable de l'apparition de raies satellites appelées bandes de rotation aux fréquences multiples de la fréquence de rotation de part et d'autre de la raie centrale.

Dans le cas, où $\theta = \pi/2$, les bandes de rotation apparaîtront à des fréquences $n2\Omega_R$ (ref. 18), tandis que dans le cas où θ est égal à l'angle magique, les bandes de rotation apparaîtront à des fréquences $n\Omega_R$, les bandes de rotation décroissant avec Ω_R et croissant avec le second moment caractéristique de l'interaction dipolaire résiduelle. L'exploitation des bandes de rotation à différentes vitesses de rotation permet de dégager une méthode de mesure de l'interaction résiduelle.

Nous avons utilisé le calcul théorique élaboré par Cohen-Addad (ref. 21) pour étudier les bandes de rotation. Ce calcul, exact pour une paire de protons et étendu à une assemblée de spin, fait apparaître une relation quantitative entre les rapports des amplitudes des bandes de rotation et la vitesse de rotation Ω_R et Δ^2 . Δ^2 est le deuxième moment déduit de la partie résiduelle du hamiltonien dipolaire. Nous désignons par I_0 l'amplitude de la raie centrale (figure 11) et par I_1 celle de la première bande de rotation.

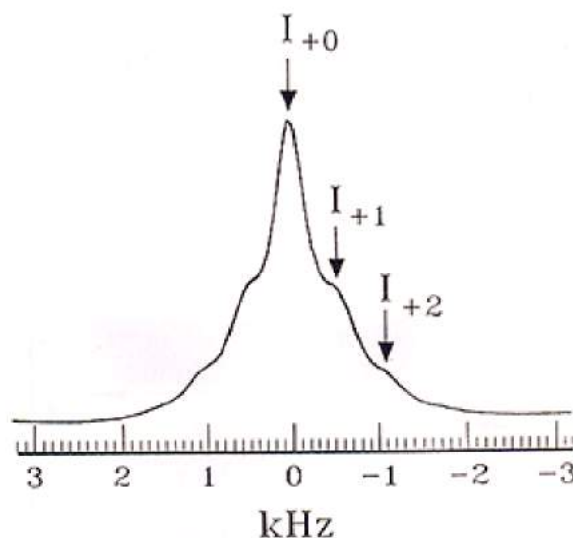


Figure 11 : Observation des bandes rotation avec un échantillon de POE 2000 greffé sur Aerosil 300 $\tau_g = 53$ %. Température ambiante.

Dans le cas où $\theta = \pi/2$ l'intensité des bandes de rotation I_n s'écrit : $A_n = e^{-X} I_n(X)$. $I_n(X)$ est la fonction de Bessel modifiée. L'expression de X est proportionnelle à Ω_R^{-2} et Δ^2 . Du rapport expérimental I_1/I_0 on peut déduire des tables mathématiques l'argument X et donc déterminer Δ^2 . Si l'axe de rotation est à l'angle magique. On peut mesurer le rapport I_1/I_0 et déduire l'argument X en fonction de Ω_R^{-2} (figure 12). On obtient ainsi une droite dont la pente est proportionnelle à Δ^2 . On a ainsi une méthode pour suivre l'évolution de l'effet *pseudo-solide* en fonction de la masse moléculaire et de la température.

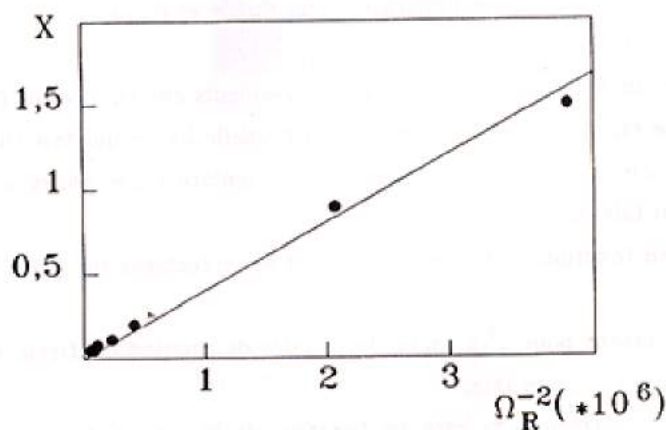


Figure 12 : Evolution de l'argument du rapport de l'intensité de la première bande de rotation avec la raie centrale en fonction de l'inverse du carré de la vitesse de rotation. POE de masse moléculaire 2000 greffé sur Aerosil 300. $\tau_g = 53$ %. Température ambiante.

Le premier résultat important à signaler est que nous obtenons une évolution identique du second moment et de la largeur de raie en fonction de la masse moléculaire (figure 13), mais aussi un accord entre les ordres de grandeurs. Ce résultat prouve que par deux techniques de mesures indépendante, nous retrouvons le même phénomène (refs. 12, 19).

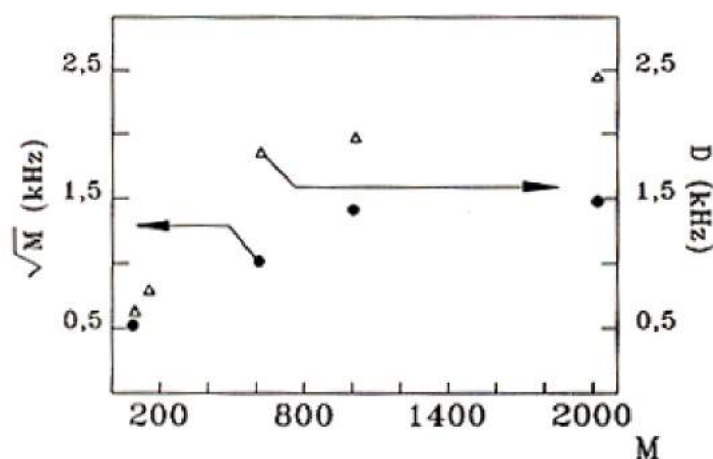


Figure 13 : Evolution de la racine carrée du deuxième moment M caractéristique de l'intensité de l'interaction résiduelle (•) et de la largeur de raie (Δ) en fonction de la masse moléculaire. Le taux de greffage de la masse moléculaire 2000 est de 19 %. Pour les autres masses, ils sont indiqués sur le tableau 1. Température ambiante.

La technique de la rotation à l'angle magique a permis par la variation de la vitesse de rotation de mettre en évidence l'existence de l'interaction résiduelle et d'étudier séparément les mouvements présents dans notre système.

Des temps de corrélation caractérisant les mouvements ont été déduits (ref. 12) : τ_c caractérise le mouvement interne rapide de l'unité monomère à l'échelle locale qui fait fluctuer H_{intra} . Le temps de corrélation τ_1 caractérise le mouvement lent de réorientation des unités monomères les unes par rapport aux autres qui fait fluctuer H_{inter} .

Les mesures en fonction de la température ont été effectuées sur POE 2000 pour un fort taux de greffage (53 %).

Les résultats obtenus pour Δ^2 à partir des bandes de rotation confirme également ceux obtenus par la mesure de la largeur de raie.

Des mesures des largeurs de raie en fonction de la vitesse de la rotation de l'échantillon (figure 14) ont été effectuées pour différentes températures. (Sonde Bruker CP-MAS VT double bearing).

L'étude en fonction de la température, montre qu'il existe un saut marqué de la valeur de τ_1 entre 260 K et 295 K, confirmant ainsi l'existence de la transition des unités monomères adsorbées déjà observée par l'étude des temps de relaxation spin-réseau et spin-spin (ref. 12).

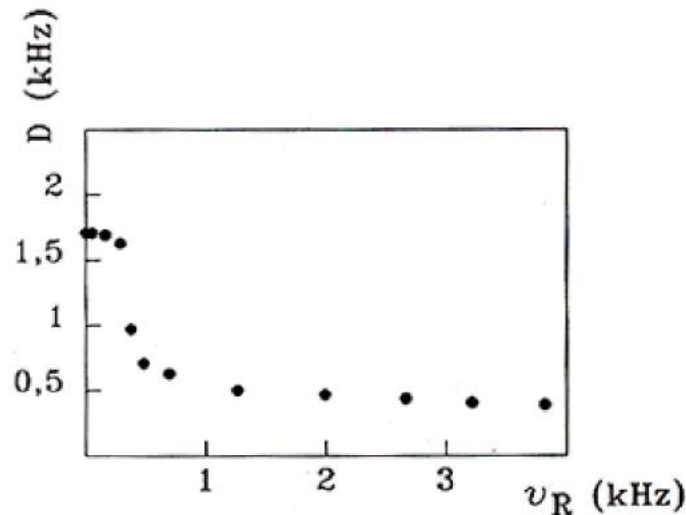


Figure 14 : R.M.N. du ^1H . 300 MHz. Evolution de la largeur de raie centrale en fonction de la vitesse de rotation. POE de masse moléculaire 2000, taux de greffage 53 %. Température ambiante.

Technique d'écho *Pseudo-solide*

La méthode de l'écho *pseudo-solide* repose sur le comportement fondamentalement différent de la fonction de relaxation de l'aimantation transverse suivant qu'il s'agit d'un processus gouverné par une interaction dipolaire fluctuante ou dipolaire statique.

Il a été démontré (ref. 20) que l'utilisation des séquences d'impulsions appropriées permet des mesures de l'interaction dipolaire non moyennée par la relaxation de l'aimantation transverse.

Deux types de séquences sont utilisées :

$$\Sigma_1 = [(\pi/2)_x, \tau, (\pi/2)_y]$$

$$\Sigma_2 = [(\pi/2)_y, \tau, (\pi/2)_y]$$

Ces séquences ont pour effet de créer un écho de spins *pseudo-solide* dont l'existence dépend uniquement de la présence d'une interaction résiduelle.

La séquence Σ_1 dépend des parties statique et fluctuante de l'interaction dipolaire tandis que Σ_2 dépend principalement de la partie fluctuante.

L'utilisation d'une combinaison de ces séquences permet d'obtenir une grandeur $\eta(t, \tau)$ essentiellement caractéristique du comportement *pseudo-solide* des fonctions de relaxation transverses :

$$\eta(t, \tau) = [M_y^1(t, \tau) + M_x^2(t, \tau) - M_y^0(t)] / M_y^0(0)$$

La grandeur $\eta(t, \tau)$ ne sera différente de zéro que s'il existe un hamiltonien dipolaire résiduel. D'où apparition d'un écho. C'est une mesure de l'effet *pseudo-solide*. Pour un système de deux spins $\frac{1}{2}$, la grandeur $\eta(t, \tau)$ est proportionnelle à $E(t, \tau)$ définie :

$$E(t, \tau) = [\text{ch}(\Omega t) - \text{ch}(\Omega(t-2\tau))] D^2 / \Omega^2$$

Ω^2 et Δ^2 sont liés par la relation :

$$\Omega^2 = \theta^2 - \Delta^2$$

θ traduit la contribution de l'interaction fluctuante.

Δ^2 est le second moment déduit de l'interaction résiduelle.

Ω^2 traduit la compétition entre la partie fluctuante et la partie statique.

Un exemple expérimental de $\eta(t', \tau)$ est donné dans la figure 15.

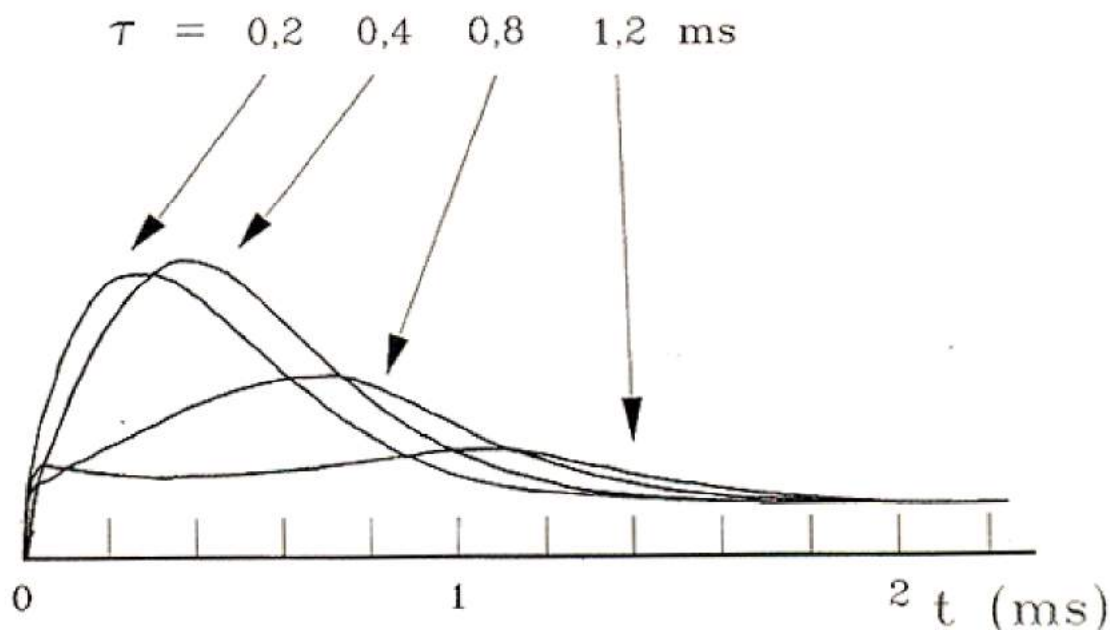


Figure 15 : R.M.N. du ^1H . 300 MHz. Exemple d'écho *pseudo-solide*. Grandeur $\eta(t', \tau)$ obtenue pour différents temps τ à $T = 300\text{ K}$, avec le POE 2000 sur Aerosil 300, taux de greffage 53 %.

La partie intéressante du signal étant après le temps t , il est commode de faire le changement de variable $t' = t - \tau$.

L'expression de E devient :

$$E(t', \tau) = 2 \operatorname{sh}(\Omega t') \operatorname{sh}(\Omega t) (\Delta^2 / \Omega^2)$$

Pour les faibles valeurs de t' et τ (t' ou $\tau \ll 1/\Omega$) l'écriture de E devient particulièrement simple :

$$E(t', t) = 2t' \tau \Delta^2$$

d'où :

$$\eta = 2t' \tau \Delta^2$$

L'extrapolation des résultats pour t' et τ tendant vers zéro nous permet donc de déterminer Δ^2 .

Afin de vérifier l'existence de l'interaction résiduelle, nous avons fait des mesures d'écho solide sur les masses moléculaires extrêmes (figure 16). On remarque bien que les échos sont intenses dans le cas de la masse moléculaire 2000, ce qui explique l'existence et l'importance de cette interaction résiduelle, tandis que dans le cas de la masse moléculaire 44 les échos sont presque inexistantes l'effet résiduel est négligeable.

Comme nous l'avons fait par la technique de la rotation à l'angle magique, nous nous sommes intéressés à la masse moléculaire 2000 où l'effet est important. Nous avons étudié l'interaction résiduelle en fonction de la température.

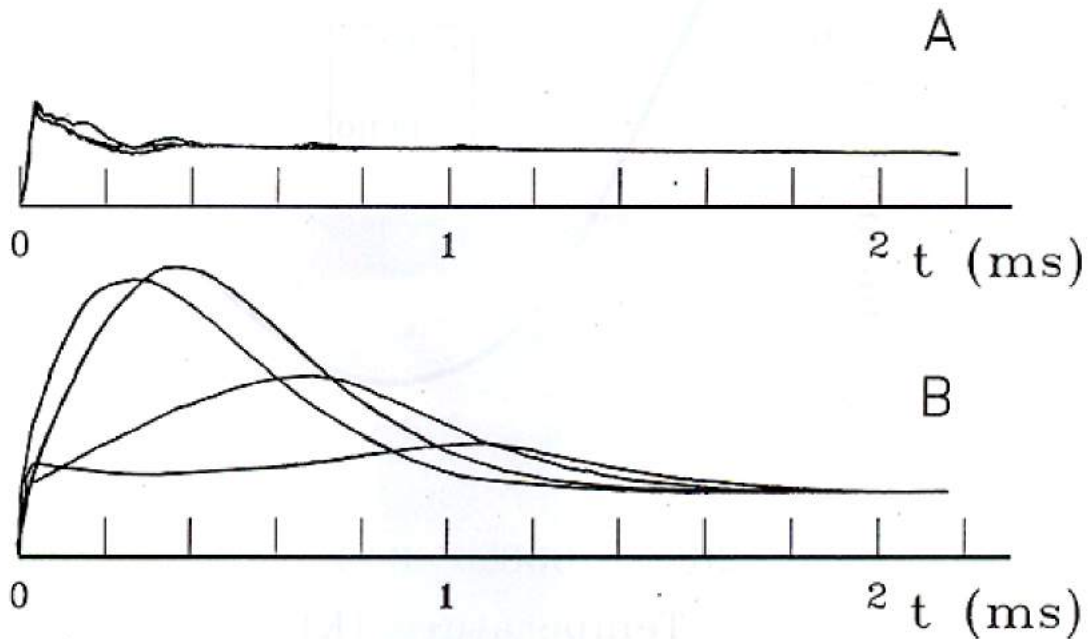


Figure 16 : R.M.N. du ^1H . 300 MHz. Echos obtenus pour différents temps (cf fig. 15) pour les deux masses moléculaires extrêmes : 44 (A), 2000 (B) (les taux de greffage sont respectivement 8,5 % et 53 %). Température ambiante.

Evolution de l'interaction résiduelle avec la température

L'évolution de l'interaction résiduelle en fonction de la température pour le POE 2000 greffé sur Aerosil 300 obtenue par les deux techniques est présentée dans la figure 17. On peut noter qu'on obtient la même évolution par les deux techniques utilisées.

Entre 270 et 295 K, Δ^2 diminue puis est pratiquement constant jusqu'à 360 K. Dans cette dernière gamme de température on peut en conclure que la conformation de la macromolécule à l'interface ne varie pas, c'est-à-dire que la concentration locale en unités monomères ne varie pas.

Entre 270 et 295 K la cause de la diminution de la partie résiduelle de l'hamiltonien dipolaire est sans doute de nature dynamique. En effet nous avons vu que le temps de relaxation spin-réseau décroît avec T, ce qui traduit une diminution de la mobilité des segments. Dans ces conditions l'interaction entre unités monomères doit être moins moyennée et même à concentration constante, Δ^2 doit augmenter quand la température diminue.

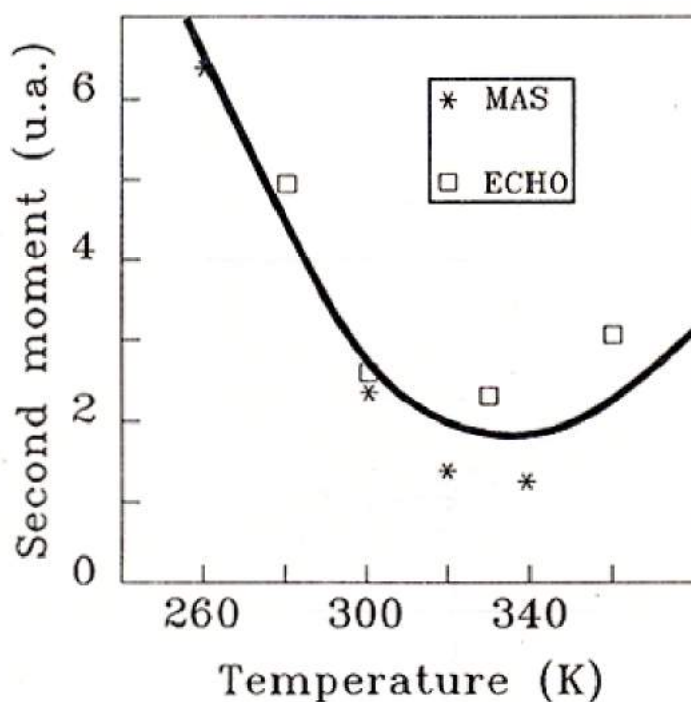


Figure 17 : Evolution du deuxième moment caractéristique de l'intensité de l'interaction résiduelle obtenu par les techniques (rotation à l'angle magique et écho *pseudo-solide*) en fonction de la température. POE de masse moléculaire 2000, taux de greffage 53 %.

DISCUSSION

Le comportement des chaînes de polymères de l'interface POE greffées sur silice en l'absence de solvant a été étudié en fonction de différentes variables :

- nature de la surface
- taux de greffage
- température
- masse moléculaire

La propriété importante qu'on peut dégager pour cet interface est que les conformation de chaînes peuvent être décrites par trois structures limites : pour les faibles taux de greffage, les chaînes sont étalées sur la surface attractive. Au fur et à mesure que les taux augmentent, il y a formation de boucles et enfin, elles adoptent une structure en pelotes serrées.

Un autre résultat important dans ce travail est que nous avons déterminé pour différentes températures le paramètre qui caractérise l'interaction dipolaire résiduelle par deux techniques R.M.N. indépendantes, la rotation à l'angle magique et la technique de l'écho *pseudo-solide*. Nous retrouvons un bon accord entre les deux techniques.

Toutefois une analyse quantitative ne pourra se faire qu'à partir d'un modèle permettant d'établir une relation entre l'intensité de l'interaction dipolaire résiduelle et la concentration locale en unités monomères. Un modèle de réseau pour le déplacement des unités monomères à l'interface devrait rendre possible cette relation.

On peut se demander laquelle des deux méthodes pour obtenir Δ^2 est la meilleure : rotation à l'angle magique ou mesure de l'écho *pseudo-solide*. La méthode de la rotation à l'angle magique est relativement simple à mettre en oeuvre mais suppose que l'inhomogénéité du champ magnétique soit négligeable. En effet il est connu que cette inhomogénéité est aussi responsable de bandes de rotation, ce qui peut être une cause d'erreur dans l'analyse du rapport I_1/I_0 . La méthode de l'écho *pseudo-solide* ne présente pas cet inconvénient ; malheureusement elle est beaucoup plus délicate à mettre en oeuvre. De plus, elle nécessite d'extrapoler le signal là où il est difficilement observable, ce qui entraîne une grande incertitude expérimentale. Dans l'état actuel des différentes techniques, il est sans doute prudent d'utiliser les deux méthodes parallèlement (ref. 19).

CONCLUSION

Nous venons de montrer que par l'utilisation de méthodes de mesure microscopiques sensibles à la dynamique du système, il était possible de proposer une représentation de la conformation d'une chaîne de POE greffée sur un solide adsorbant dans la gamme de température comprise entre 220 et 370 K et en l'absence de solvant.

Nous avons vu que la R.M.N. des ^{13}C et des ^1H permettait une approche à l'échelle des unités monomères du comportement des macromolécules greffées sur un support solide. Pour le cas du POE greffé sur des silices, le mouvement des unités monomères est très anisotrope, au point sans doute de pouvoir être considéré comme bidimensionnel parallèlement à la surface. Ceci implique que le polymère tend à se tasser sur le support pour occuper au maximum la surface, tendant ainsi à former une couche uniforme très dense. Cet effet a pu être mis en évidence par l'utilisation des techniques de rotation à l'angle magique et d'écho *pseudo-solide*. La combinaison de l'analyse dynamique (étude des temps relaxation) et des mesures de l'interaction résiduelle nous a permis également de suivre de façon quantitative l'évolution de la concentration locale des segments sur la surface.

Outre l'intérêt sur le plan fondamental que peut présenter cette étude, elle montre d'une part la faisabilité de l'analyse et d'autre part, elle constitue pour nous un modèle d'étude. En effet, elle a permis d'utiliser et de développer différentes techniques expérimentales : relaxation magnétique, rotation à l'angle magique à température variable, séquences *pseudo-solide*, polarisation croisée...

L'intérêt de ce travail réside dans l'utilisation cohérente de plusieurs phénomènes bien contrôlés de relaxations magnétiques nucléaires. Ainsi, une méthodologie d'approche des propriétés des chaînes à l'interface est proposée. Cette approche permettra d'aborder plusieurs aspects physiques associés au greffage ou à l'adsorption sur d'autres matériaux.

Ce travail a permis aussi d'avoir une image plus précise sur les conformations que peuvent adopter les polymères à l'interface permettant de comprendre de façon non empirique le comportement des polymères greffés en particulier dans le cas de l'utilisation en chromatographie. Un pas devrait être franchi dans la prévision des paramètres optimal pour l'obtention d'une application donnée.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier MM H. Balard et E. Papirer du Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides du C.N.R.S. à Mulhouse pour les matériaux greffés et les différentes caractérisations, MM L. Facchini et A.P. Legrand pour les nombreuses et fructueuses discussions qu'ils ont eues avec lui.

Soumis en janvier 1989
Accepté en octobre 1990

REFERENCES

- 1 A.P. Legrand, H. Hommel and L. Facchini
Bull. Soc. Chim. France, 6 (1985) 1103.
- 2 A. Takahshi and M. Kawagaguchi
Advances in polymers sciences 46 (1982) 1. Springer Verlag, Berlin.
- 3 YU. S. Lipatov and L.M. Sergeva
Adsorption of polymers (1974) Keter Publi. House, Jerusalem
- 4 G.J. Fleer and J. Lyklema
Adsorption from solution at the solid/Liquid Interface 153 (1983)
- 5 B. Vincent and S. Wittington
Surface and Colloid Science 12 (1981).
- 6 T. Cosgrove and G. Barnett
J. Mag. Res. 43, (1981) 15.
- 7 G. Barnett, T. Cosgrove, B. Vincent, D.S. Sissons and M. Cohen Stuart
Macromolecules 14, (1981) 1018.
- 8 L. Facchini and A.P. Legrand
Macromolecules 17 (1984) 2405.
- 9 H. Hommel, A.P. Legrand, P. Tougne, H. Balard and E. Papirer
Macro. 17 (1984) 1578.
H. Ben Ouada, H. Hommel, A.P. Legrand, H. Balard and E. Papirer
J. Coll. Inter. Sci. 122, 2 (1988) 441.
- 10 H. Ben Ouada, H. Hommel, A.P. Legrand, H. Balard and E. Papirer
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 84, 11 (1988) 3865
- 11 H. Balard, E. Papirer, Y. Rahmani, A.P. Legrand and H. Hommel
Bull. Soc. Chim. France. 6 (1985) 1139.
- 12 T. Tajouri
Thèse de Doctorat d'Etat. Université Paris VI (1987).
T. Tajouri
Thèse de Doctorat troisième cycle Université Paris VI (1984).
- 13 A. Abragam
Les principes du magnétisme nucléaire. PUF (1961)
- 14 Hydroxyls of silica powders.
A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz,
M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J.P. Gallas, J.F. Hemidy,
J.C. Lavalley, O. Barres, A. Burneu and Y. Grillet.
Advances in Colloid and Interface Science. 33 (1990) 91-330.
- 15 P.G. De Gennes
Macromolecules 14, 1637, (1981) 15, 492, (1982).
- 16 T. Tajouri, L. Facchini, A.P. Legrand, H. Balard and E. Papirer
J. Chim. Phys. 84, 2, (1987).
- 17 T. Tajouri, L. Facchini, A.P. Legrand, H. Balard and E. Papirer
Bull. Soc. Chim. France, 6 (1985) 1143.
- 18 J.P. Cohen-Addad, M. Daumard and J. Hertz
J. Chem. Phys. 68 (1984) 1194.
- 19 L. Facchini, T. Tajouri and A.P. Legrand
Germ X, Autrans Grenoble (1988).
(compte rendu du Groupe d'Etude de Résonance Magnétique).
- 20 J.P. Cohen-Addad
Phys. Rev. Let. 33 (1974) 940.