Volume **30** (2021) 21-29 http://revue.ub.edu.bi/JUB

Modification de surface du CNT et ses nano composites, par la polymérisation au plasma du méthacrylate de glycidyle (GMA)

Aloys Katihabwa[1, 2,*], Leonard Hari [1] & Godefroid Gahungu[1, 2]

[1] Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université du Burundi, Bujumbura, BP 2700 Burundi
[2] Centre de Recherche en Sciences Naturelles et de l'Environnement (CRSNE).

***Corresponding authors: aloys.katihabwa@ub.edu.bi**

Reçu: le 20 juin 2020
Accepté pour publication: le 30 mars 2021
Publié en ligne pour la première fois: le 31 mars 2021

Abstract

The plasma Induced polymerization and deposition of GMA (glycidyl methacrylate) on the CNT (carbon nanotube) surface (PP-GMA = polymer of polymethacrylate of glycidyl / CNT) were prepared through the glow discharge chamber. The different gases plasma (Ar, O_2 and N_2) pre-activated surface is subjected immediately to the GMA plasma treatment. The aim of this work is to find, verify if deposit or coating of polymer activated by plasma gases could modifier the properties of CNT surface. The XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) measurement were carried out to resolve the carbon atoms and the ether linkage and in the epoxide linkage. The FT-IR (Fourier transform infra-red) analysis confirmed that GMA based epoxide group, tend to migrate to the CNT interface. TGA (thermo gravimetric) analysis is performed in an oxidative atmosphere air and inert mixtures with a linear temperature ramp. DSC (discanning calorimeter) characterizes the thermal transitions of a polymer taking place as a function of temperature, a melting peak was observed at around –35 °C. The melting point of these samples is similar to that of GMA monomer coated CNT (–36 °C), attributing to just condensation with much cross linking. The results obtained from filled compounds showed that the polymer deposition decreased the CNT reinforcement.

Keywords: deposition**,** filler, excitation; cross linking, thermal transition

Résumé

La polymérisation au plasma et le dépôt de GMA (méthacrylate de glycidyle) sur la surface des CNT, ((PP-GMA (polymère de poly méthacrylate de glycidyle) / CNT)) ont été préparés à travers la chambre à décharge luminescente. La surface pré-activée au plasma de différents gaz (Ar, O_2 et N_2) est soumise immédiatement au traitement par plasma du GMA. L'objectif de ce travail est de vérifier si le dépôt du polymère pré-activé au plasma de différents gaz peut modifier les propriétés de la surface du CNT. Les mesures XPS (Analyse par spectroscopie photo-électronique aux rayons X) ont été effectuées pour vérifier si les atomes de carbone, la liaison éther ainsi que la liaison époxyde sont visibles. L'analyse FT-IR (infra rouge de transformation de Fourrier) a confirmé que le groupe époxyde à base de GMA a tendance à migrer vers l'interface CNT. L'analyse TGA (thermogravimétrique) est réalisée dans une atmosphère oxydante d'air et de mélanges inertes avec une rampe de température linéaire. Le DSC (calorimétrie à balayage différentiel) caractérise les transitions thermiques d'un polymère ayant lieu en fonction de la température, un pic de fusion a été observé vers –35 °C. Le point de fusion de ces échantillons est presque similaire à celui du CNT revêtu de monomère GMA (–36 °C), attribuant une simple condensation avec beaucoup de réticulation. Les résultats obtenus à partir de composés chargés ont montré que le dépôt de polymère diminuait le renforcement du CNT.

Keywords: dépôt, charge, excitation; réticulation, transition thermique

1. Introduction

La polymérisation au plasma gagne en importance depuis plusieurs années, en tant qu'outil pour modifier les surfaces des matériaux (Mittal et al., 1997**)**. Le greffage sur du CB (carbon black ou charbon noir), en utilisant la technique humide a été étudié par plusieurs groupes de recherche (Kima S. et al., 2006). Le groupe de Tsubokawa a rapporté plusieurs techniques pouvant être utilisées pour greffer des chaînes polymères à la surface de CB. Dans la plupart des cas, les sites de réaction sont les groupes carboxyliques. Ces groupes sont présents à la surface du canal des CB, mais peuvent également être introduits sur d'autres types de CB. Concernant la technique de modification du plasma, très peu de traitements de greffage et de dépôt par polymérisation à la surface des CNT ont été rapportés (Yasuda H.K. et al., 2004). Quelques tentatives ont été menées pour modifier les CNTs (Yasuda H.K. et al., 1987), par polymérisation au plasma avec du méthacrylate de glycidyle (GMA) comme monomère réactif. Le monomère de méthacrylate de glycidyle (GMA) a une double fonctionnalité : la fonction du groupe méthacrylique et la fonction époxy. Ces deux groupes réagissent facilement avec une large gamme de monomères, et de molécules fonctionnalisées, offrant ainsi à l'utilisateur une liberté et une flexibilité maximales dans la conception des polymères (d'Agostinho et al., 1990). La résistance aux intempéries des méthacryliques et la résistance chimique des époxydes sont disponibles en un seul produit. La préservation structurelle et les gradients de réticulation peuvent être contrôlés par des paramètres de processus, tels que la pression, le débit de gaz de travail et la puissance électrique appliquée (Park, I. S. et al., 2007). On peut également construire des couches dites de gradient avec un degré croissant de réticulation sur l'épaisseur (Nomura, K. et al., 2015). Les décharges de plasma peuvent modifier chimiquement une surface de polymère, par fonctionnalisation de surface (Brubaker, D. W. et al., 1952). La réticulation de surface comprend le processus CASING (Cross-linking via Activated Species of Inert Gases) avec un plasma comme l'argon, l'azote et l'oxygène. Les plasmas réactifs de certains gaz (tels que O_2, N_2, NH_3, CF_4, H_2O, CO_2, Ar, air, etc.) peuvent entraîner l'incorporation du gaz dans les fonctionnalités de surface du polymère. De plus, les matériaux ont tendance à être fortement réticulés et ne sont solubles dans aucun solvant chimique (Yang, Z, et al., 2013). L'un des avantages des polymères au plasma est le fait qu'ils ont tendance à se déposer sous forme de films minces et sans trous d'épingle dans un processus relativement simple en une étape (Wang, W, et al., 2012). Les nombreux avantages de la polymérisation au plasma par rapport à la polymérisation conventionnelle sont:

(1) les gaz de départ peuvent ne pas contenir de groupes fonctionnels, qui sont normalement associés à une polymérisation conventionnelle.

(2) Ces films sont hautement cohérents et adhérents à divers substrats.

Ce procédé peut être utilisé pour produire facilement des films d'une épaisseur de 500 Å à 1 µm. Il est possible d'adapter les films en ce qui concerne la fonctionnalité chimique spécifique, l'épaisseur et d'autres propriétés physiques et chimiques. Les films d'organosilicones préparés par polymérisation au plasma offrent de bonnes propriétés optiques et mécaniques (Zhang, H, et al., 2012). Les monomères les plus utilisés dans cette famille de composés comprennent le tétraméthylsilane, le vinyltriméthylsilane et l'hexaméthyldisiloxane, contenant des atomes de Si, H, C, O ou N (Inoue, Y. et al., 1999). Les études de recherche fondamentale sur les organosilicones polymérisées par plasma, ont été faites par divers auteurs (Bang, S, H, et al., 2003). Les films se sont avérés amorphes et sans piqûres. Les diverses applications du film polymère- plasma comprennent la surface anticorrosion, les capteurs d'humidité, les résistances électriques, le revêtement anti-rayures, le revêtement protecteur, etc. Le mélange à l'état fondu est la technique la plus pratique et la plus efficace pour les propriétés mécaniques des matériaux composites produits (Kabir, H et al., 2016). Les surfaces de CNT vierge et de CNT polymérisé au GMA ont été étudiées. On a déterminé la formation d'espèces époxy, résultant de la réaction d'oxydation des espèces activées en surface. Une analyse FT-IR a également été menée, pour confirmer que le groupe époxyde à base de GMA est contenu dans les nano composites (Hilsao, P. F. et al., 2016). L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique analytique utilisée pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau et sa fraction de composants volatils. On surveille le changement de poids qui se produit lors du recuit d'un échantillon. De plus, la différence entre la chaleur requise par le polymère et la chaleur nécessaire pour chauffer la casserole de référence a été exprimée (Segui Y., 1976). Enfin, la morphologie du PP-GMA / CNT / Silicone a montré la formation d'un réseau avec des ponts réticulés pour les homopolymères GMA.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

Le caoutchouc de silicone (SiR), d'un poids moléculaire (MW) compris entre 10 000 et 100 000, a été fourni par Dongguan Weimei Polymer Material Industry Co. Ltd., Guangdong, Chine. Des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) d'un diamètre moyen de 30 à 40 nm ont été fournis par Sun Nanotech. Co. Ltd., Pékin, Chine. Les MWCNT ont été prétraités avec de l'acide nitrique pendant 24 h, puis nettoyés en continu avec de l'eau désionisée pendant 2 h, et séchés dans un four à 100 °C, pendant environ 12 h. Le monomère de méthacrylate de glycidyle (GMA), utilisé pour la polymérisation au plasma, a été acheté chez Aldrich Chemical Co. (Suisse) et a été purifié par distillation sous vide pour éliminer les inhibiteurs avant utilisation. L'appareil de

polymérisation au plasma a été fabriqué par Samco international société de Kyoto au Japon. (Kurosawa, et al., 2006)..

Les polymères de plasma sont généralement chimiquement inertes, stables, insolubles, mécaniquement résistants et ont été utilisés dans une grande variété d'applications de revêtements protecteurs.

2.2. Analyse par spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS)

La composition chimique des surfaces de CNT vierge et/ou polymérisées au plasma et GMA, a été déterminée par spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS). Les mesures XPS ont été effectuées sur ESCALAB 250 Thermo Electron avec une source de rayons X Al Kα (1486,6 photons eV) ; le signal au niveau du cœur a été obtenu à un photoélectron. L'angle de prélèvement est de 45o C (par rapport à la surface de l'échantillon). La source de rayons X fonctionnait à une puissance réduite de 80 W. Les échantillons ont été montés sur les plots d'échantillon standard au moyen de bandes adhésives double face. La pression dans la chambre d'analyse a été maintenue à environ 0,6 torr.

2.3. Infrarouge à transformation de Fourrier (FT-IR)

Les échantillons PP-GMA/CNT pour les mesures spectroscopiques infrarouges à transformation de Fourier (FT-IR) ont été obtenus en déposant le film de GMA polymérisé au plasma directement sur la surface d'un disque KBr fraîchement pressé. Les spectres ont été enregistrés dans l'air sur un Perkin Elmer, système 2000 et spectrophotomètre.

3. Résultats et discussion

La polymérisation au plasma et le dépôt de GMA sur la surface des CNT (PP/GMA/CNT) sont illustrés schématiquement dans la figure 1. Les différents plasmas gazeux (Ar, O_2 et N_2) pré-activés en surface sont soumises immédiatement au traitement par plasma GMA. Des liaisons covalentes sont formées entre les radicaux libres sur la surface du CNT pré-activée par plasma (Ar, O_2 et N_2). Les radicaux actifs dans le plasma GMA (Morosoff N., 1990), ainsi qu'entre les différentes couches du polymère apparaissent. La figure 1 illustre les processus de polymérisation au plasma et le dépôt de GMA sur les surfaces CNT. Le tableau 1 illustre l'énergie de surface pour les CNT non modifiés et après le dépôt de méthacrylate de glycidyle.

Tableau 1. Energie (en MJ/m^2) de surface en fonction du type de composant.

Types de composants	Energie totale de la surface	Energie du composant dispersant	Energie du composant spécifique
CNT non modifié	781	598	183
Glycidyle de methacrylate//CNT	328	239	89

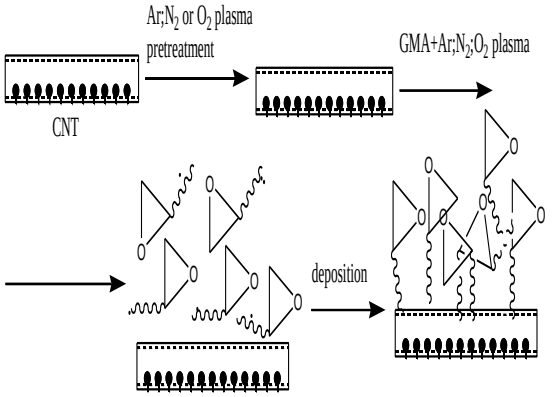


Figure 1: GMA sous plasma (Ar, N_2 ou O_2) prétraitement des surfaces CNT (surfaces PP-GMA/CNT).

3.1. Effet du prétraitement au plasma sur le substrat de surface CNT

La figure 1 montre que, après traitement par les trois types de plasmas gazeux (argon, oxygène et azote), suivi d'une exposition à l'atmosphère, la concentration en oxygène de la surface de CNT traitée au plasma, est en partie attribuable à la formation des époxydes.

A. Processus de préparation de GMA

La figure 2 montre la préparation de l'homopolymère, le méthacrylate de glycidyle qui est produit en faisant réagir l'acide méthacrylique avec de l'épichlorhydrine, pour former l'ester de chlorhydrine, suivi immédiatement par l'élimination du chlorure d'hydrogène. La séquence de réaction est indiquée ci-dessous (figure 2).

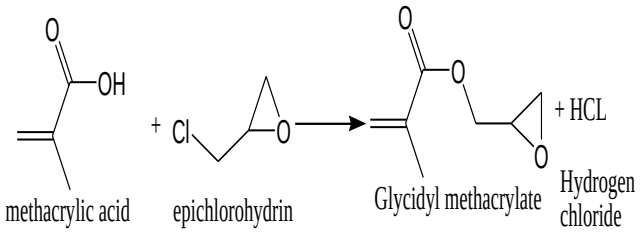


Figure 2: Séquence de réaction de l'acide méthacrylique et de l'épichlorhydrine.

La variation de la composition des surfaces de CNT polymérisées par plasma GMA, est probablement attribuable aux différents mécanismes de scission de liaison dans le processus de

polymérisation au plasma (Strobel, M. et al., 1995). Des études antérieures (Inoue, Y., 1999) ont montré que le processus de polymérisation par plasma comprend la fragmentation des molécules de monomères. En raison de la différence des énergies de dissociation pour les liaisons chimiques, par exemple dans les molécules organiques, à savoir, 267kJ / mol pour la liaison Π de la structure C = C, 351 kJ / mol pour la liaison C=O, 414 kJ / mol ; pour la liaison C–H, et 347 kJ / mol pour la liaison C=C, différentes puissances RF d'entrée, donneront lieu à différents modèles de dissociation de liaison.

B. Processus de polymérisation au plasma

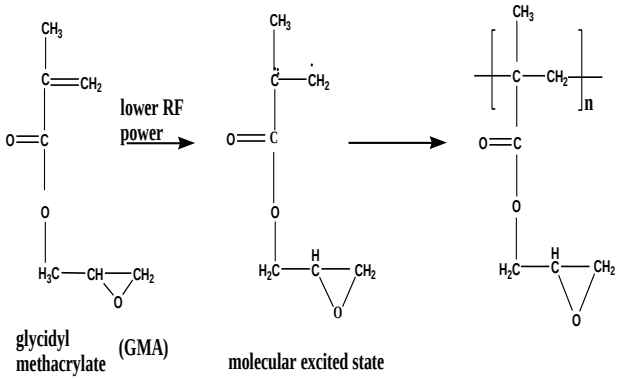


Figure 3: Polymérisation au plasma.

Dans le monomère GMA et donc à la différence des structures chimiques des films déposés par plasma, certains processus d'excitation et de réarrangement moléculaires dans la GMA, pour former des états excités et des radicaux actifs sont illustrés schématiquement sur la figure 3. Les films de PP/GMA sont déposés sur CNT sous les puissances RF d'entrée de 80 W, avec respectivement l'argon, l'azote et le gaz porteur d'oxygène, une température de monomère de 60 ° C, et une pression du système de 0,6 torr. L'homopolymère GMA affiche la bande d'absorption caractéristique des groupes (époxydes et carboxyliques).

Les époxydes ont un nombre d'onde variant entre 1000 et 1200 cm–1 (C–O–C str). Le film de PP/GMA obtenu aux différents flux de gaz porteur, présentait les mêmes bandes d'absorption, caractéristiques de l'homopolymère GMA. La figure 4-B montre les spectres FT-IR de l'homopolymère GMA, formé par la polymérisation au plasma et le dépôt de GMA sur les surfaces de CNT vierges prétraitées par des gaz porteurs Ar, N_2 ou O_2.

Les films de PP/GMA sont déposés sur CNT sous les puissances RF d'entrée de 80 W, avec respectivement l'argon, l'azote et le gaz porteur d'oxygène, une température du monomère de 60 ° C, et une pression du système de 0,6 torr.

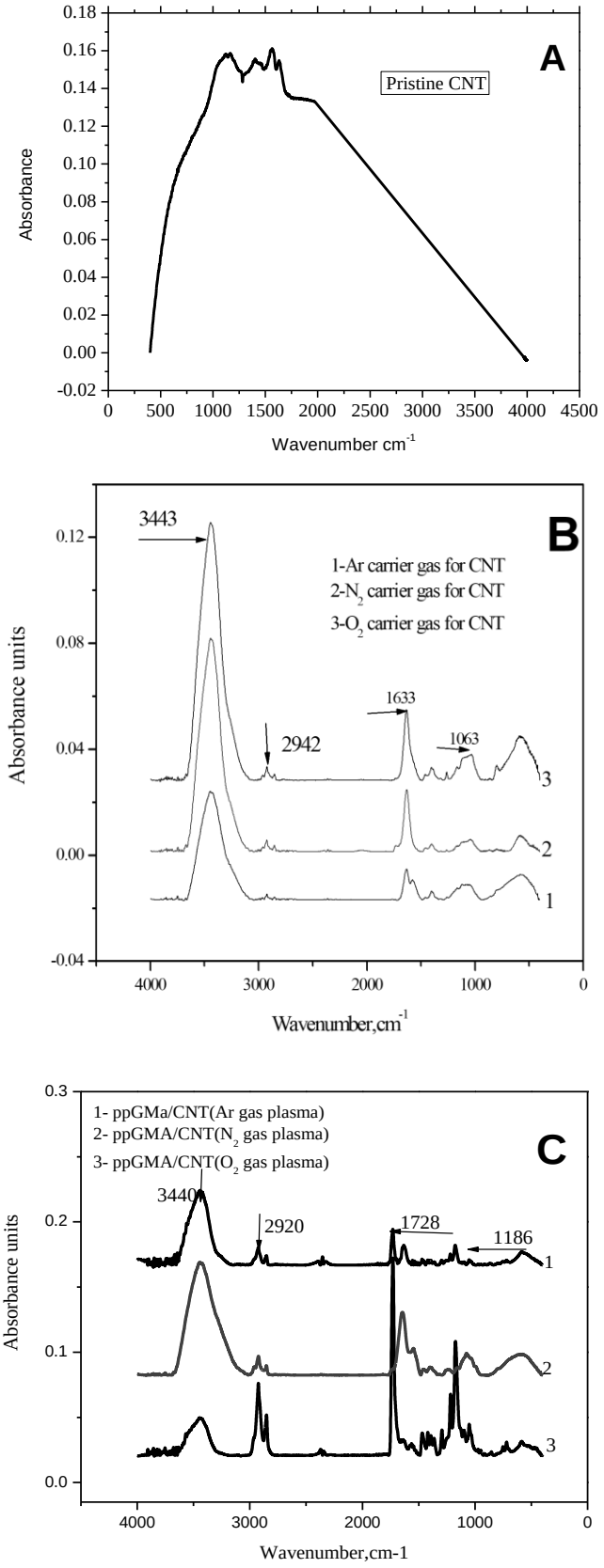


Figure 4: (A) FT-IR du CNT vierge, (B) spectres FT-IR du GMA/CNT (Ar, N_2, O_2), (C) Spectres FT-IR du GMA/CNT et des films polymérisés au plasma (PP/GMA).

L'homopolymère GMA affiche la bande d'absorption caractéristique des groupes époxydes au nombre d'onde entre 1000 et 1200 cm^{-1} (C–O–C str),

En utilisant la puissance d'entrée de 80 W et une pression de 0,6 torr, une température du monomère de 60 °C et un temps de dépôt du plasma de 5 min ; le spectre FT-IR devient similaire à celui du monomère GMA, comme le montre la figure 4-C.
Les films minces provenant de la polymérisation par plasma pulsé au cycle de service de la figure 4- B et C présentent une intensité considérablement accrue des pics à 1100, 1700, 2900 et 3450 cm^{-1}. En comparaison, l'intensité des pics à 1633 et 1728 cm^{-1}, 3440 cm^{-1} et 3443 cm^{-1}, a nettement diminué et la diminution est beaucoup plus grande pour B que C, indiquant beaucoup moins de fragmentation, d'oxydation et de réticulation. Il est évident que les bandes IR pour le groupe époxy (C–O–C) à ~ 1100 cm^{-1}, et le groupe –OH à 3440 cm^{-1} peuvent être observées pour les films polymérisés pulsés, indiquant une bonne rétention des structures monomères (GMA).

3.2. Spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS)

La figure 5 montre les spectres au niveau du cœur O1 des surfaces CNT polymérisées par plasma GMA. À partir de puissances RF d'entrée de 80 W, en utilisant différents gaz porteurs (Ar, N_2 et O_2) la décharge luminescente a été allumée à un débit de gaz porteur de 20 sccm, et à une température de monomère de 60 °C, et sous une pression du système de 0,6 torr. Pour les systèmes de gaz vecteurs, Ar, N_2 et O_2, les spectres au niveau du cœur O1 des surfaces CNT polymérisées par plasma GMA, à la puissance RF de 80 W, peuvent être équipés de trois composantes de crête avec 536 eV pour les espèces O1. Comme les mesures XPS actuelles ont été effectuées en utilisant la source de rayons X Mg KR non monochromatisée, aucune tentative n'a été faite pour résoudre les atomes de carbone dans la liaison éther, et dans la liaison époxyde (différence BE ≤ 0,3 eV), comme cela avait été le cas pour le spectre haute résolution du polymère GMA, obtenu en utilisant la source de rayons X monochromatisée.

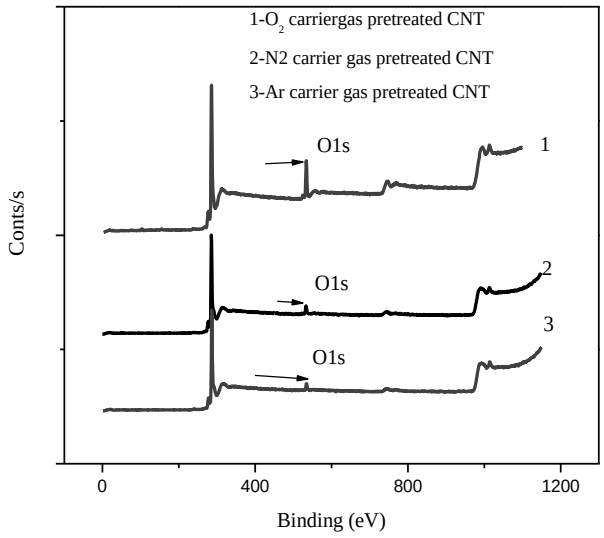


Figure 5: XPS analyse d'O1s dans PPGMA/CNT.

Contrairement aux trois systèmes de gaz porteur ci-dessus, les spectres au niveau d'O1 du film PP/GMA déposé en utilisant le gaz porteur O_2 (Zhou, J. H. et al., 2007), montrent une concentration en C–O plus élevée que celle d'Ar et N_2 sous la même puissance d'entrée (McCann, J, et al., 2018). Ce phénomène est probablement dû à la grande capacité d'oxydation des radicaux oxygène dans le mélange de plasma. La variation de la composition des surfaces de CNT polymérisées par plasma GMA, est probablement attribuable aux différents mécanismes de scission de liaison dans le processus de polymérisation au plasma (Yang, Z. et al., 2013).

3.3. Méthode d'analyse thermogravimétrique (TGA)

Les mesures TGA ont été effectuées dans une atmosphère de N_2 à une vitesse de recuit de 10 °C min^{-1}, et le poids a été enregistré en fonction de la température à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique fabriqué en Suisse. L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique analytique utilisée pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau et sa fraction de composants volatils. On surveille la variation de poids qui se produit lors du recuit d'un échantillon. La mesure est normalement effectuée à l'air libre ou en atmosphère inerte, comme l'hélium ou l'argon. Le poids est enregistré en fonction de l'augmentation de la température. Ici, l'analyse TGA est effectuée dans une atmosphère oxydante à l'air libre et inerte.

3.4. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées en utilisant un calorimètre à balayage différentiel (DSC-7, Perkin-Elmer, USA) à une vitesse de recuit de 10 °C min^{-1}. Environ (4 ± 0,5) mg d'échantillon ont été placés dans un creuset en aluminium et refroidis de 20 °C à –140 °C. Les courbes de cristallisation exothermique ont ensuite été obtenues pour une analyse plus approfondie. Le DSC caractérise les transitions thermiques d'un polymère se produisant en fonction de la température. La température, la direction, c'est-à-dire exothermique ou endothermique, et l'amplitude des transitions thermiques sont mesurées. On fait passer l'échantillon à travers un programme de recuit, et de refroidissement, et en comparant la quantité d'énergie nécessaire pour maintenir son taux d'augmentation, ou de diminution de température, avec une casserole de référence inerte sous des conditions identiques.

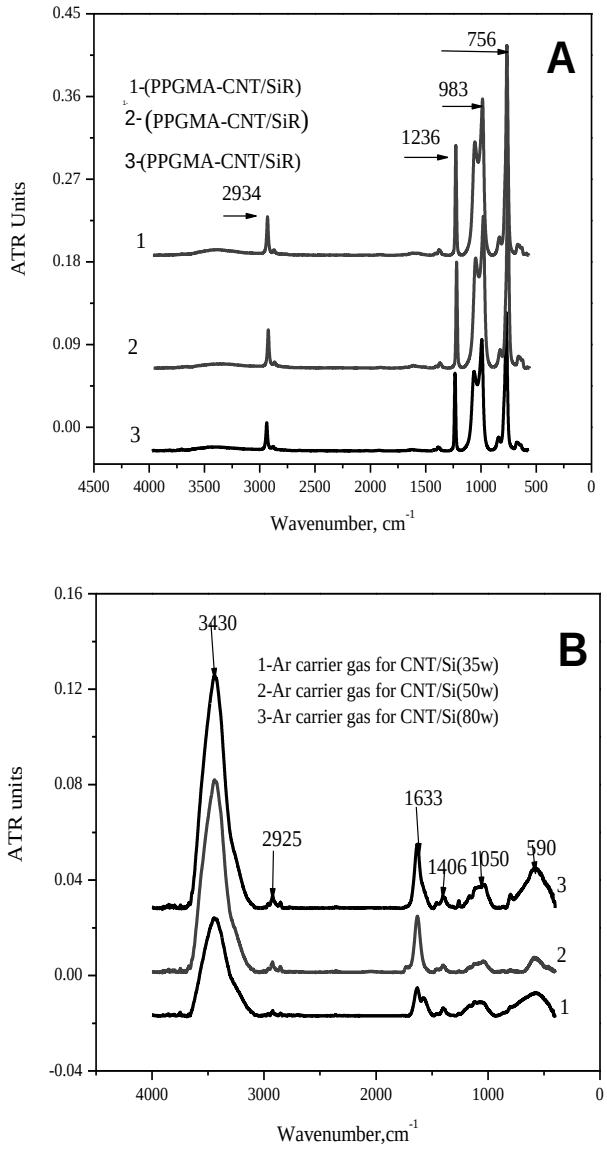
3.5. Microscopie électronique à balayage (SEM)

La morphologie de surface des nano composites CNT / SiR (silicone rubber ou caoutchouc de silicone) a été imagée en utilisant un microscope électronique à balayage (Britain Cambridge MK3-250, USA). Les échantillons ont été montés sur les plots d'échantillons au moyen de bandes adhésives double face. Une fine couche de platine a été pulvérisée sur la

surface de l'échantillon avant les mesures SEM. Les mesures SEM ont été effectuées à une tension d'accélération de 10 kV. La taille moyenne de la charge de CNT dispersée a été mesurée sur les microphotographies en utilisant le logiciel Roentec Scan Vision, produit par Hitachi Corp., Japon.

3.6. Propriétés chimiques

D'après l'analyse FT-IR, la figure 6-B contient trois spectres d'un échantillon de PP/GMA/silicone prétraité avec CNT. Les spectres supérieurs sont tirés du plasma de gaz porteur Argon sous une puissance d'entrée de 35 W (Desbrieres, J., 2018), le milieu du plasma porteur de gaz Argon sous une puissance d'entrée de 50 W pendant 5 min, et les spectres inférieurs sont également issus du porteur de gaz Argon mais sous une puissance d'entrée de 80 W pendant 5 min.



Figures 6: FT-IR spectre du PP-GMA/CNT/silicone (**A**-avant, **B**-après).

Le spectre le plus haut, contient trois pics à 3430, 1633 et 1406 cm^{-1} qui correspondent à la présence d'un groupe époxyde (figure 6.B). D'après la figure 6.A, les spectres ne contiennent pas ces pics, confirmant ainsi que le tensioactif a été éliminé par le séchage pendant une heure. Ces résultats ont des implications claires pour le traitement de nettoyage à base d'eau. Cependant, il n'est pas encore clair si l'exsudation du tensioactif est un processus continu. Les bandes d'absorption FT-IR, d'une surface de silicone sous traitement du plasma Ar sont représentées sur la figure 6.B (1, 2 et 3), à des longueurs d'ondes allant de 600 à 1650 cm^{-1} ; l'étirement symétrique CH_3 à 2934 cm^{-1}. Ces bandes sont faibles par rapport aux nombreuses bandes dans les gammes d'absorption de 600–1200 cm^{-1}. Les bandes d'absorption intenses autour de 1000 cm^{-1} (bande 1) et 1400 cm^{-1} sont caractéristiques de l'étirement asymétrique de la chaîne Si – O – Si dans les siloxanes (Herres, W. et al., 1984).

L'implantation d'argon a déformé la bande de siloxane à 983 cm^{-1} et l'a fusionnée avec sa bande sœur à 1236 cm^{-1}, pour former une large bande de forme asymétrique entre 600 et 1400 cm^{-1}. Cette forme de bandes d'absorption est une caractéristique de l'étirement asymétrique de la chaîne Si – O – Si dans la silice. La deuxième observation significative sur le spectre IR est la décomposition des groupes méthyle (CH_3), attachés aux atomes de silicium, comme on peut le voir par la diminution de l'intensité des bandes d'absorption associées aux groupes (Shimada, I. et al., 1986).

3.7. Méthode d'analyse thermogravimétrique (TGA)

Les mesures TGA ont été effectuées dans une atmosphère de N_2 à une vitesse de chauffage de 10 °C min^{-1}, et le poids a été enregistré en fonction de la température à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique fabriqué en suisse. L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique analytique utilisée pour déterminer la stabilité thermique d'un matériau et sa fraction de composants volatils (Salager JL et al., 1999). On surveille la variation de poids qui se produit lors du recuit d'un échantillon. La mesure est normalement effectuée à l'air ou en atmosphère inerte, comme l'hélium ou l'argon. Le poids est enregistré en fonction de l'augmentation de la température. Ici, l'analyse TGA (Figure 7) est effectuée dans une atmosphère oxydante à l'air libre et inerte GMA (–35,2 °C), attribuant ainsi une simple condensation avec beaucoup de réticulation. Tout d'abord, la température de vaporisation du GMA (60 °C) a été optimisée en analysant la propriété thermique des films de polymère au plasma, avec DSC, qui ont été préparés par polymérisation au plasma à 80 W et pendant 5 min, comme le montre la figure 8. Les films de polymère plasma de monomères GMA vaporisé à 60 °C n'a fourni aucune transition thermique.

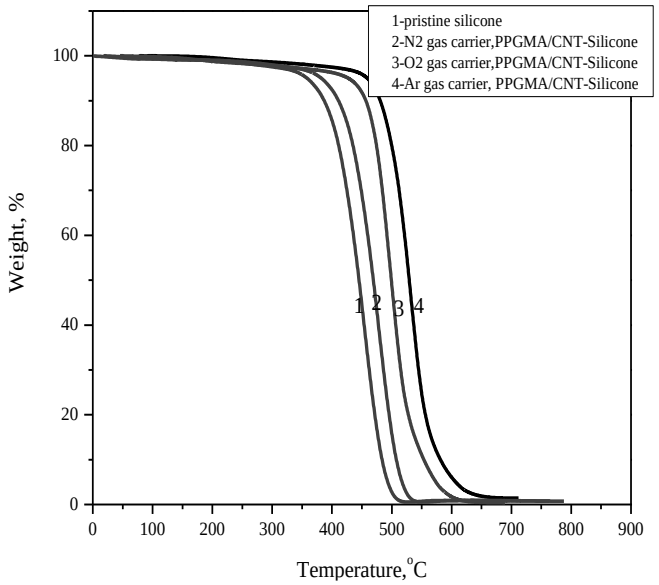


Figure 7: TGA du PPGMA - CNT/silicone sous Ar, N_2 et O_2.

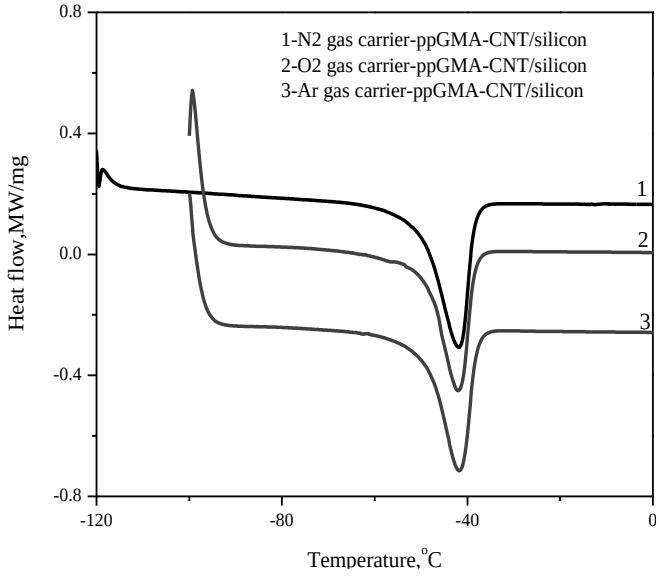


Figure 8: Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de PP-GMA-CNT/silicone sous Ar, O2 et N2 transport de gaz au plasma.

Cela peut s'expliquer par une forte réticulation du monomère GMA (vapeur) par polymérisation au plasma. D'autre part, un pic de fusion a été observé à environ –35°C. Le point de fusion d'exothermique s'est produit à –41,8 °C, ce qui montre qu'en raison de la PP-GMA/silicone, les interactions entre le silicone et le plasma ne seront pas influencées. La Figure 8 montre la différence entre la chaleur requise par le polymère et la chaleur nécessaire pour chauffer la casserole de référence, est exprimée dans la courbe DSC. L'analyse SEM (figure 9) a montré une altération apparente du côté externe en raison du traitement au plasma tandis que la face interne présentait la morphologie régulière attendue pour le silicone / CNT / pp-GMA (Van Amerongen et al., 1947).

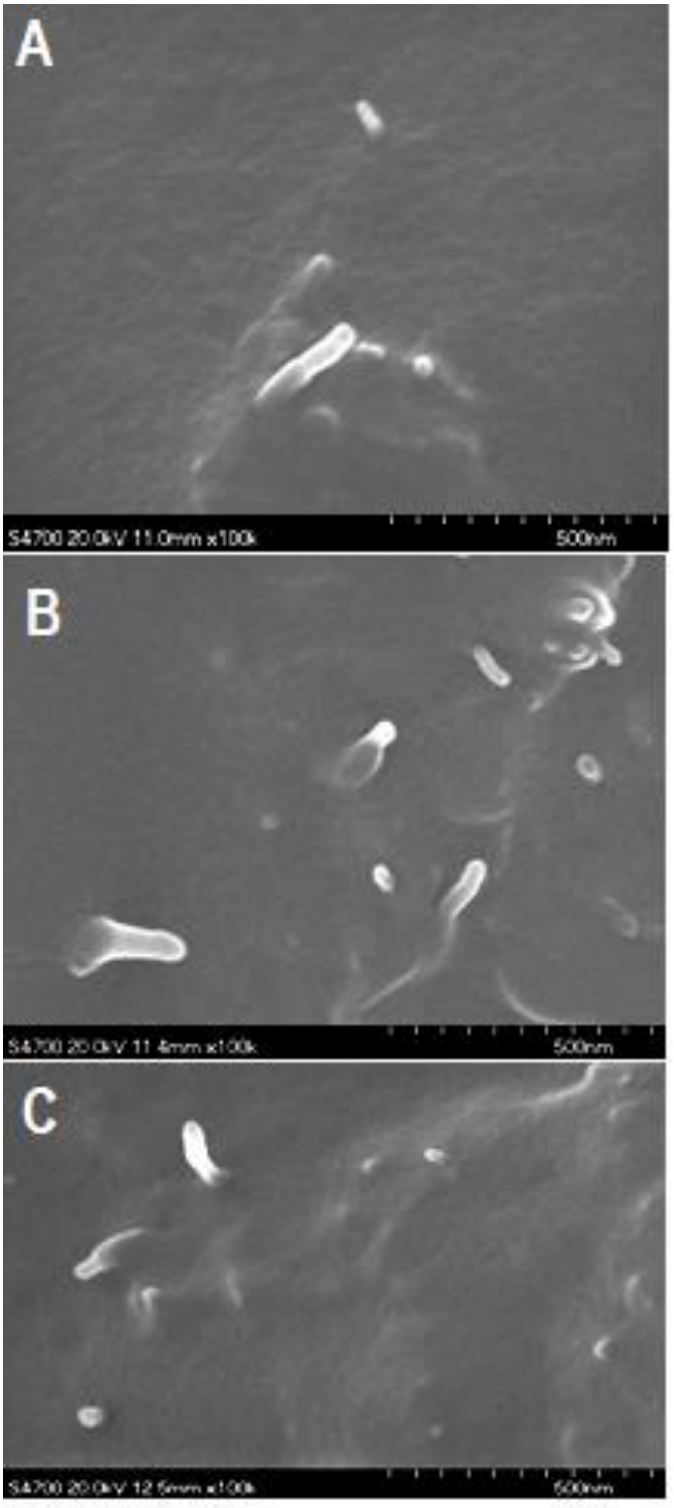


Figure 9: images SEM du PP-GMA/CNT/Silicone (Ar, N_2 and O_2 transport au plasma); (A) PP-GMA/CNT/silicone (Ar); (B) ; PP-GMA/CNT/silicone /N_2; (C) PP-GMA/silicone (O_2).

Conclusion

Dans des conditions de plasma, les molécules de monomère subissent une fragmentation et se déposent sous forme de polymère. Un sous-produit de formation de non-polymère tel que des époxydes gazeux est dégagé. L'analyse FT-IR a

confirmé que le groupe époxyde à base de GMA contenu dans les composés de silicone, a tendance à migrer vers l'interface silicium, et sont éliminables de la surface par immersion dans l'eau. Il convient de noter qu'il n'y avait pas de grande différence dans la stabilité thermique des films PP-GMA / CNT/Silicone, qui peut être attribuée à la densité de réticulation similaire, malgré le plus petit nombre de groupes fonctionnels dans le film polymère plasma pulsé. L'analyse XPS a confirmé des changements importants dans la chimie de surface sur la face externe de l'échantillon, dominés par une augmentation de la teneur en oxygène et une modification respective en termes de fonctionnalités d'oxygène visibles dans le spectre O1s. Les images SEM indiquent une adhérence améliorée entre les nanotubes modifiés et la matrice de silicone car seuls des segments plus courts de meilleurs nanotubes sont vus à la surface de l'échantillon. De plus, les surfaces présentent des différences d'aspect avec une rugosité de surface plus élevée en cas de nanotubes modifiés.

References

[1] Mittal, K. L., & Lee, K. W. (Eds.). (1997). Polymer surfaces and interfaces: characterization, modification and application. Vsp. p 319.

[2] Yasuda, H.K (2004). Luminous chemical vapor deposition and interface engineering (Vol. 122). CRC Press.

[3] Yasuda, H.K., Cho, D.L., Yeh Y.-S., Plasma-Surface Interactions in the Plasma Modification of Polymer Surfaces in Polymer Surfaces and Interfaces, Feast, W.J.; Munro, H.S.; eds., John Wiley & Sons, New Jersey, 1987, 149-162.

[4] Park, I. S., Kim, K. J., Nam, J. D., Lee, J., & Yim, W. (2007). Mechanical, dielectric, and magnetic properties of the silicone elastomer with multi-walled carbon nanotubes as a nanofiller. Polymer Engineering & Science, 47(9), 1396-1405.

[5] d'Agostinho, R. (1990). Plasma deposition, treatment, and etching of polymers. London: Ed. Academic Press, INC.

[6] Zhou, J. H., Sui, Z. J., Zhu, J., Li, P., Chen, D., Dai, Y. C., & Yuan, W. K. (2007). Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. Carbon, 45(4), 785-796.

[7] Nomura, K., Makino, H., Nakaji-Hirabayashi, T., Kitano, H., & Ohno, K. (2015). Temperature-responsive copolymer brush constructed on a silica microparticle by atom transfer radical polymerization. Colloid and Polymer Science, 293(3), 851-859.

[8] Yang, Z., Xue, Z., Liao, Y., Zhou, X., Zhou, J., Zhu, J., & Xie, X. (2013). Hierarchical hybrids of carbon nanotubes in amphiphilic poly (ethylene oxide)-block-polyaniline through a facile method: from smooth to thorny. Langmuir, 29(11), 3757-3764.

[9] Wang, W., Laird, E. D., Li, B., Li, L., & Li, C. Y. (2012). Tuning periodicity of polymer-decorated carbon nanotubes. Science China Chemistry, 55(5), 802-807.

[10] Zhang, H., & Cloud, A. (2006). The permeability characteristics of silicone rubber. Global Advances in Materials and Process Engineering, 72-75.M.W. Christine, Compton R. G., Anal. Bioanal. Chem, 2006, 384, 601-619

[11] Brubaker, D. W., & Kammermeyer, K. (1952). Separation of Gases by Means of Permeable Membranes. Permeability of Plastic Membranes to Gases. Industrial & Engineering Chemistry, 44(6), 1465-1474.

[12] Herres, W., & Gronholz, J. (1984). Understanding FT-IR data processing. Part, 1, 352-356.

[13] Shimada, I., Takahagi, T., Fukuhara, M., Morita, K., & Ishitani, A. (1986). FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 24(8), 1989-1995.

[14] Van Amerongen, G. J. (1947). The Permeability of Rubberlike Substances to Gases. Rubber Chemistry and Technology, 20(2), 479-493.Kooshki M., Shams E., Anal. Chem Acta, 2007, 587, 110

[15] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley,R.E.(1985).C60:buckminsterfullerene. Nature, 31 8(6042), 162-163.

[16] Kroto, H. (1988). Space, stars, C60, and soot. Science, 242 (4882), 1139-1145.

[17] Inoue, Y., Sugimura, H., & Takai, O. (1999). In situ observation of behavior of organosilicon molecules in low-temperature plasma enhanced CVD. Thin Solid Films, 345(1), 90-93.

[18] Bang, S. B., Chung, T. H., & Kim, Y. (2003). Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O2 gas and plasma diagnostics. Thin Solid Films, 444(1-2), 125-131.

[19] Chung, T. H., Kang, M. S., Chung, C. J., & Kim, Y. (2009). Effects of process parameters on the properties of silicon oxide films using plasma enhanced chemical vapor deposition with tetramethoxysilane. Current Applied Physics, 9(3), 598-604.

[20] Kabir, H., Bhuiyan, A. H., & Rahman, M. M. (2016). Understanding the charge carrier conduction mechanisms of plasma-polymerized 2-furaldehyde thin films via DC electrical studies. Thin Solid Films, 609, 35-41.

[21] Segui, Y., & Ai, B. (1976). Gas discharge in hexamethyldisiloxane. Journal of Applied Polymer Science, 20(6), 1611-1618.

[22] Salager JL (1999) Microemulsions. In: Broze G, ed. Handbook of Detergents—Part A: Properties. New York: Marcel Dekker 253-302.

[23] Strobel, M., Walzak, M. J., Hill, J. M., Lin, A., Karbashewski, E., & Lyons, C. S. (1995). A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces. Journal of adhesion science and technology, 9(3), 365-383.

[24] Kima S., Choa M.-H., Lee J.-R., Park S.-J. Influence of plasma treatment of carbon blacks on electrochemical activity of Pt/carbon blacks catalysts for DMFCs Journal of Power Sources 2006,159, 46.

[25] Hilsao, P. F., Peng, S., Tang, T. C., Lin, S. Y., & Tsai, H. C. (2016). Enhancing the in vivo transdermal delivery of

gold nanoparticles using poly (ethylene glycol) and its oleylamine conjugate. International journal of nanomedicine, 11, 1867.

[26] Desbrieres, J., Peptu, C. A., Savin, C. L., & Popa, M. (2018). Chemically modified polysaccharides with applications in nanomedicine. In Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value (pp. 351-399). Elsevier.

[27] McCann, J., Thaiboonrod, S., Ulijn, R. V., & Saunders, B. R. (2014). Effects of crosslinker on the morphology and properties of microgels containing N-vinylformamide. , glycidylmethacrylate and vinylamine. Journal of colloid and interface science, 415, 151-158.