

RÉPARTITION DES GREFFONS DE POLYVINYLPYRROLIDONE INTRODUITS DANS UN ÉLASTOMÈRE POLYURÉTHANNE

A. CHAPIRO et M. LAMOTHE*

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement CNRS, 94320 Thiais, France

(Reçu le 5 novembre 1982)

Résumé—Nous avons étudié la répartition des taux de greffage de la *N*-vinylpyrrolidone dans l'épaisseur de tubes de polyuréthane en utilisant la microsonde de Castaing et la microdensitométrie. Nous avons pu mettre en évidence l'influence des paramètres de synthèse sur la répartition des greffons. Les échantillons supposés "homogènes" présentent une extraction superficielle et des "vallonements" de taux de greffage imputables à la diffusion du monomère pendant la synthèse. Lorsque la synthèse est conduite sans gonflement préalable des tubes, le greffage est limité à une couche superficielle. L'utilisation de sels cuivriques pour inhiber l'homopolymérisation de la NVP donne un greffage globalement plus élevé mais il se produit une inhibition importante dans une couche superficielle de 50 microns. La validité des 2 méthodes utilisées pour la caractérisation des profils est discutée et les résultats obtenus sont comparés au résultat du dosage par réflexion multiple i.r. de la PNVP à la surface des copolymères.

INTRODUCTION

Nous avons décrit dans une étude antérieure le greffage par voie radiochimique de la *N*-vinylpyrrolidone (NVP) sur un élastomère polyuréthane (PU) [1]. Ce travail avait pour but la préparation de matériaux hémocompatibles. Nous avons proposé les conditions expérimentales permettant de réaliser le greffage dans toute la masse des échantillons ou au contraire de le limiter à une couche superficielle de ceux-ci. La caractérisation d'échantillons ainsi modifiés pose un certain nombre de problèmes que nous avons cherché à résoudre dans le présent travail. Il s'agit en particulier de l'étude de la surface et de la détermination des profils de greffage dans l'épaisseur des échantillons.

Dans la littérature les études de surface ont principalement été développées sur des homopolymères par ESCA et par réflexion multiple infra rouge (FMIR). Nous n'avons trouvé que peu de travaux concernant la localisation des greffons dans des copolymères: Sella [2] et Villoutreix [3] examinent les zones de greffons nettement séparées des zones de PTFE par microscopie électronique en transmission ou à balayage mais les résultats ne sont que qualitatifs. Ratner [4] a tenté par ESCA de localiser divers types de greffons à la surface de copolymères à base de PE, PU ou silicones. Dobo a fait quelques mesures directes de densitométrie sur des copolymères colorés [5] pour schématiser la progression d'un front de greffage dans l'épaisseur d'un film.

Dans notre étude, le polymère tronc est un polyuréthane qui présente des inhomogénéités de composition atomique à l'échelle de quelques Å; elles sont dues à l'existence dans le motif de segments "mous" et de segments "durs" inégalement répartis à la surface [6, 7]; de ce fait nous n'avons pas pu

employer l'ESCA pour caractériser les copolymères greffés de NVP.

Nous avons développé l'analyse des surfaces par infrarouge à réflexions multiples (FMIR) et mis au point deux méthodes d'analyse de la répartition des greffons dans la masse par microsonde de Castaing et par microdensitométrie. La similitude des fonctions chimiques présentes dans les motifs de PNVP et de PU complique le dosage d'une espèce par rapport à l'autre; les comportements sont souvent analogues pour les deux types de chaînes (FMIR, coloration, absorption d'iode) et il est nécessaire de préciser les conditions expérimentales donnant une certaine sélectivité.

1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Copolymères greffés

Les échantillons de polyéther-polyuréthane (PU) produits par Upjohn réf. 210380A sont des tubes de 6 mm de diamètre extérieur et 1 mm d'épaisseur de paroi: ils sont greffés de *N*-vinylpyrrolidone (NVP) suivant le protocole expérimental et dans les conditions décrites dans une publication antérieure [1]. Nous avons distingué 3 groupes principaux de copolymères selon les conditions de synthèse qui conduisent à des répartitions différentes des greffons en profondeur.

Groupe 1: le polyuréthane est gonflé dans une solution concentrée de monomère (50 ou 60% dans l'eau) avant irradiation à 20°C.

Groupe 2: le PU est gonflé dans une solution diluée de monomère (10% dans l'eau) additionnée de sel cuivrique pour inhiber l'homopolymérisation de la NVP puis irradié à 20°C. Concentration de CuSO_4 : $5.5 \cdot 10^{-3}$ M.

Groupe 3: le PU est irradié à 0°C sans attendre le gonflement dans la solution concentrée de monomère (60% dans l'eau).

* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès Sciences soutenue en 1981 par M. Lamothe (Paris VI).

Le taux de greffage global τ % est défini par $\tau \% = 100 \times (P - P_0/P_0)$ où P_0 et P représentent respecti-

vement le poids initial de PU et le poids sec final du copolymère.

2. Microscopie électronique à balayage

Les observations ont été faites sous 20 kV avec le microscope Cameca MEB07 du service de microscopie électronique à balayage du laboratoire d'Evolution des Etres Organisés de l'Université Paris VI que nous tenons à remercier ici. Les grossissements variaient de 120 à 6000.

3. Coloration

Les échantillons sont englobés dans la cytoparaffine plastique Prolabo et coupés en rondelles de 200 à 300 microns d'épaisseur avec un rasoir à plan concave affûté au cuir. Les coupes sont ensuite placées pendant 48 hr dans une solution méthanolique à 0,1% de rouge sulfacide Lumière BR (Francolor) puis rincées rapidement au méthanol et observées après séchage.

4. Microdensitométrie

Les rondelles colorées sont photographiées sous grossissement (microscope Nacet EPM 64) dans des conditions standardisées. Après développement du négatif Agfapan 25 ASA, l'épaisseur de la rondelle (1 mm) occupe la quasi totalité de la plage impressionnée (34–36 mm). La rondelle témoin est un PU non greffé. L'étalonnage des plages de gris consiste à prendre des clichés dans les mêmes conditions que ci-dessus, l'objet étant enlevé. La mesure de densité optique du négatif est réalisée à l'aide d'un densitomètre Optronics P1000 et d'un calculateur Varian 620. La plage analysée par chaque point correspond à un carré de 1,5 micron de côté sur le polymère. Chaque profil est tracé à partir de 70 points environ.

5. Microsonde de Castaing

On forme un complexe du copolymère greffé avec l'iode. Pour cela la rondelle d'échantillon est plongée pendant 1 semaine dans du réactif de Lugol en milieu tampon acétique [8]. L'analyse des coupes séchées et métallisées au Nickel est effectuée avec un microanalyseur à sonde électronique Cameca type Camebax automatisé calé sur la raie L α de l'iode. Nous décrivons 3 rayons avec 20 points sur chacun, ce qui permet de tracer le profil à partir de 60 mesures. Chaque point analysé est un carré de 12 microns de côté. Ces mesures ont été effectuées avec M. Bahezre du CNRS de Meudon-Bellevue que nous remercions pour sa collaboration.

6. Analyse infrarouge à réflexions multiples (FMIR)

Les spectres sont obtenus avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 283B équipé d'un système de réflexion multiple avec un cristal KRS5 à angle de 45°. La profondeur explorée est de 3 microns environ vers 1700 cm⁻¹, la surface utile de quelques dizaines de mm².

II. RESULTATS ET DISCUSSION

1. FMIR

Les spectres FMIR du PU et de la PNVP présentent de très nombreuses bandes d'absorption. Nous avons choisi de relier le taux de greffage aux variations du rapport des densités optiques à 1660 et 1700 cm⁻¹, correspondant respectivement à la vibration CO de la PNVP et à la vibration CO du PU. Ces 2 pics sont intenses et de longueur d'onde voisine, cette dernière condition est importante car la profondeur explorée varie avec la longueur d'onde (3 microns environ dans notre cas). Il est nécessaire d'étalonner le rapport DO 1660/DO 1700 en fonction du taux de greffage car les coefficients d'absorption ne peuvent être obtenus avec précision et peuvent varier quand on change la géométrie de l'échantillon, sa rugosité ou sa composition.

(A) *Etalonnage*. Si nous appliquons à chaque pic de façon indépendante la loi de Beer-Lamber, le taux de greffage τ que nous le définissons est lié au rapport DO 1660/DO 1700 par une relation linéaire

$$\frac{DO\ 1660}{DO\ 1700} = \frac{1}{100} \frac{\epsilon_{1660}}{\epsilon_{1700}} \tau.$$

Nous avons choisi comme étalons les copolymères préparés dans les solutions aqueuses contenant 60% de NVP à 20°C avec gonflement préalable du polyuréthane (groupe 1). C'est dans ces conditions que la répartition du greffage doit être la plus homogène [1, 9, 10]. Les points expérimentaux sont portés sur la Fig. 1. Nous avons cherché à mieux traduire la réalité de la reproductibilité des mesures en établissant une zone d'étalonnage. $\tau\ \% = 60,31$ (DO

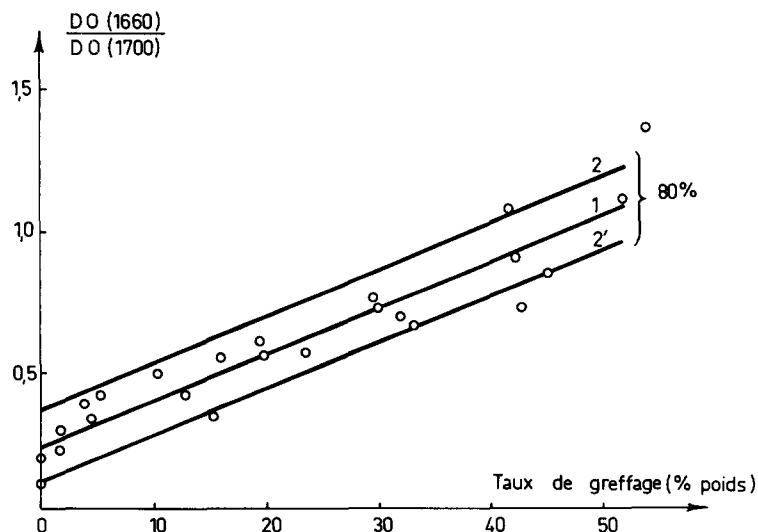


Fig. 1. Etalonnage FMIR à partir des tubes greffés en solution contenant 60% de NVP à 20°C (groupe 1). Courbe 1: droite d'étalonnage. Courbes 2 et 2': définissent l'intervalle à 80% de confiance.

Tableau 1. Étude par FMIR des échantillons greffés à 300 rad/min en solution aqueuse CuSO_4 $5,5 \cdot 10^{-3}$ M à 10% de NVP (groupe 2)

Taux de greffage global	Taux de greffage en surface	
	Face externe	Face interne
1,3	0-7	0-4
2,4	0-7	0-9
6,2	0-12	3-19
8,9	0-10	0-12
11,3	4-20	0-16
14,4	5-21	3-19
21,5	4-20	4-20
26,5	4-20	7-23
29,9	8-24	6-22
33,2	10-26	14-30
36,2	13-29	8-24

1660/DO 1700) – $13,7 \pm 8$ (80% de confiance). C'est cette relation, que nous appliquons aux échantillons.

(B) *Application aux échantillons.* Sur le Tableau 1 sont représentés les résultats pour les tubes greffés en présence de sels cuivriques (groupe 2). Malgré l'incertitude sur les valeurs, il apparaît que le taux de greffage en surface est inférieur au taux global, ce qui indique une inhibition du greffage en surface.

Ce résultat est très important car l'addition d'un sel inhibiteur de polymérisation est une méthode souvent préconisée [11, 12] pour obtenir un greffage élevé; effectivement, dans ces conditions, le greffage atteint 35% alors qu'il est limité à 7% sans sel cuivrique; bien que le monomère greffé ait pénétré dans le polyuréthane par diffusion depuis l'extérieur de l'échantillon nous voyons que cette méthode ne permet pas d'obtenir un greffage important dans la zone superficielle.

Ce phénomène s'explique aisément puisque le greffage n'est possible que grâce à la faible concentration du sel de cuivre dans le polyuréthane gonflé [1, 10]; la zone superficielle sert de frontière entre ces deux milieux, le greffage y est donc inhibé comme l'homopolymérisation est inhibée dans le milieu extérieur.

Le Tableau 2 est relatif aux copolymères du groupe 3 dans lesquels le greffage est limité à une zone superficielle. On constate que les taux de greffage en surface sont nettement plus élevés que les taux globaux.

Ce résultat correspond bien à l'image d'un polyuréthane greffé par un monomère qui pénètre dans le polymère pendant la réaction. La structure de ces copolymères permet de visualiser la faible progression du front de diffusion du monomère car les temps d'irradiation sont en général plus courts que le temps d'équilibre de gonflement du polyuréthane dans le milieu réactionnel (24 hr); le monomère est greffé au fur et à mesure qu'il pénètre dans le polyuréthane. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.

2. Méthodes d'étude des profils de répartition des taux de greffage dans l'épaisseur des tubes échantillons

(A) *Validité de l'étude sur une coupe.* Aucune étape du traitement de greffage ne met en défaut la symétrie cylindrique du tube de départ, l'analyse d'un copolymère peut donc se ramener à celle d'un rayon quelconque pris sur une coupe transversale. L'échantillon sera décrit par une courbe appelée profil de taux de greffage tracée entre 2 points extrêmes dont les abscisses correspondent aux bords du tube côté face interne et côté face externe.

La surface à analyser est dégagée de la masse par une coupe au rasoir à température ambiante. L'observation au microscope électronique à balayage montre souvent des déplacements de matière dus au passage

Tableau 2. Étude par FMIR des échantillons greffés en solution contenant 60% de NVP, sans gonflement préalable, à 0°C, 70 rad/min (groupe 3)

Temps d'irradiation (hr)	Taux de greffage global	Taux de greffage en surface	
		Face externe	Face interne
4	1,0	7-23	5-21
7,3	3,3	19-35	24-40
16,3	4,8	17-33	23-39
31,2	5,8	18-34	25-41
89	6,2	22-38	29-45

Tableau 3. Résultats de l'analyse par FMIR des copolymères greffés de *N*-vinylpyrrolidone sur polyuréthane

Groupe	Conditions de synthèse		Résultat FMIR
2	Solution aqueuse à 10% de NVP	Avec sels cuivriques	—
1	Solution aqueuse à 60% de NVP	Gonflés initialement	0*
3		Sans gonflement initial	+

* Par hypothèse (étalons).

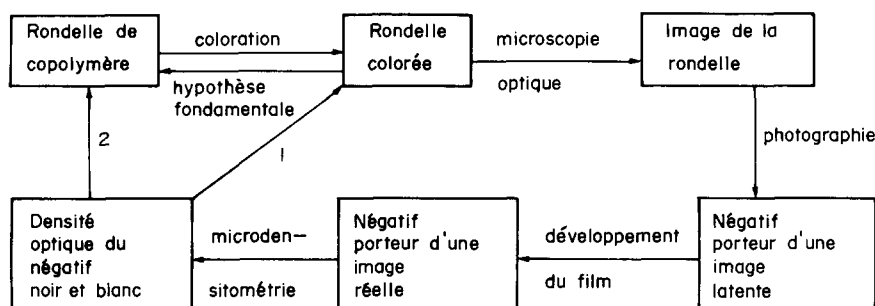
— Greffage superficiel inhibé.

0 Greffage homogène.

+ Greffage superficiel supérieur au taux moyen.

de la lame et propres à perturber les résultats locaux de la mesure du taux de greffage. Mais si la rondelle découpée est ensuite soumise à un gonflement dans l'eau ou dans le méthanol puis séchée, les clichés au microscope à balayage mettent en évidence un réarrangement de la matière et la surface présente la structure en petites boursouffures caractéristiques des polyuréthanes greffés de PNVP observée sur les échantillons fracturés [10]. Il semble donc justifié d'étudier le profil de taux de greffage sur des coupes transversales de copolymères à condition de soumettre les rondelles à un gonflement réparateur avant analyse. Nous avons utilisé cette technique pour tous les échantillons examinés.

(B) *Microdensitométrie*. Nous pouvons visualiser les zones de greffons en utilisant un colorant sélectif de la PNVP. La microdensitométrie consiste à quantifier les résultats de cette absorption de colorant et à les traduire en termes de taux de greffage. Comme nous ne disposons pas d'un densitomètre permettant de travailler directement sur les rondelles, nous passons par l'intermédiaire de la photographie en noir et blanc sous microscope. La méthode repose sur une hypothèse fondamentale: nous supposons que la fixation du colorant par la PNVP est une réaction stœchiométrique, autrement dit que la concentration de colorant C en un point est proportionnelle à la concentration en PNVP au même point et ainsi au taux de greffage local. Cette hypothèse constitue une approximation. L'organigramme de la méthode est le suivant:



En normalisant bien toutes les opérations et en contrôlant les nombreux paramètres qui peuvent intervenir dans les différentes étapes, nous pouvons espérer suivre la flèche 1 c'est-à-dire traduire en termes de concentration de colorant les résultats expérimentaux que sont les densités optiques en chaque point du négatif. L'hypothèse fondamentale énoncée précédemment est la condition nécessaire pour suivre la flèche 2 et donc ramener les données expérimentales à des taux de greffage.

Au cours de notre travail nous avons constaté des phénomènes de saturation de la densité optique avec le greffage, le schéma a été affiné pour en tenir compte. Nous avons tracé grâce à des étalons (polymères du groupe 1) une courbe d'étalonnage reliant le produit $(\tau \cdot x)$ à Δh , x étant l'épaisseur de la rondelle étudiée et Δh la différence de densité optique entre le point analysé et le même point pris sur le négatif représentant la rondelle témoin. L'erreur sur les mesures est assez importante (Tableau 4).

Enfin il faut noter que pour des raisons techniques tenant au microdensitomètre il est difficile d'analyser

Tableau 4. Incertitude sur les taux de greffage déterminés par microdensitométrie (pour une rondelle de 200 microns d'épaisseur)

$\tau\%$	5	10	20	40	60	80	100	120
$\Delta\tau\%$	3	4	7	13	19	24	30	35

la zone superficielle correspondant aux premiers microns à partir de chaque bord de l'échantillon.

En résumé, les caractéristiques de la méthode par microdensitométrie sont les suivantes:

- utilisation d'un colorant pour révéler les zones PNVP;
- nombreuses étapes intermédiaires entre la donnée expérimentale (DO) et la valeur de τ ;
- pas de visualisation directe de la zone analysée ce qui entraîne une imprécision sur la localisation du bord de l'échantillon;
- analyse automatique informatisée avec très nombreuses possibilités d'extension;
- méthode très souple d'emploi qui n'est pas actuellement utilisée de façon optimale.

(C) *Microsonde de Castaing*. Pour cette étude nous avons exploité la propriété bien connue de la PNVP de complexer l'iode [8, 13–20]. Les rondelles échantillons sont préalablement gonflées dans le réactif puis séchées sous vide. Nous cherchons à relier le taux de greffage d'un carré d'échantillon de 12 microns de côté à la valeur du signal d'émission X de l'iode, émis-

sion provoquée par une excitation électronique. Le calculateur donne le nombre de coups d'iode détectés par seconde provenant de l'ensemble de la zone analysée. Il faut déduire de cette valeur la contribution de l'iode fixée sur le polyuréthane que nous supposons constante. Le nombre de coups d'iode est proportionnel à la concentration locale en iode dans l'échantillon. Pour analyser les résultats en termes de taux de greffage nous devons faire en première approximation l'hypothèse de la proportionnalité entre la concentration en iode d'une part et la concentration en PNVP d'autre part. Par la suite nous avons été amenés à affiner le traitement des profils pour intégrer un début de saturation dans l'absorption d'iode aux forts taux. Comme pour la microdensitométrie nous avons tracé une courbe d'étalonnage reliant le nombre de coups d'iode par seconde enregistrés au taux de greffage local. L'incertitude sur les mesures est portée dans le Tableau 5, un exemple de traitement des résultats est donné sur la Fig. 2.

Avec cette technique nous visualisons la zone analysée, le point considéré comme représentant le

Tableau 5. Incertitude sur les taux de greffage déterminés par microsonde de Castaing

τ°_0	5	10	20	40	60	80	100	120
$\Delta\tau^{\circ}_0$	2	3	5	10	13	17	21	23

bord de l'échantillon est en fait situé à environ 10 microns de ce bord en général.

En résumé, les caractéristiques de l'analyse par microsonde de Castaing sont les suivantes:

- utilisation d'un réactif iodé pour révéler les zones PNVP;
- peu d'étapes intermédiaires entre la donnée expérimentale (coups d'iode/s) et la valeur de τ ;
- visualisation directe au microscope à balayage de la zone analysée;
- positionnement manuel de la sonde, ce qui limite le nombre de mesures par échantillon;
- méthode fiable mais on travaille aux limites des possibilités d'un appareil qui n'est pas conçu pour les polymères.

3. Profils de greffage observés avec les copolymères PU/PNVP [21]

(A) *Groupe 1.* Ces copolymères sont irradiés à l'état gonflé par le monomère et nous savons qu'il y a peu d'apport ultérieur de monomère par diffusion au cours de la réaction de greffage [1]. L'observation des rondelles colorées indique que la prise de colorant semble homogène dans tout l'échantillon, la coloration s'intensifie avec le greffage [10]. Les profils tracés à partir de ces copolymères sont portés sur les Figs 3

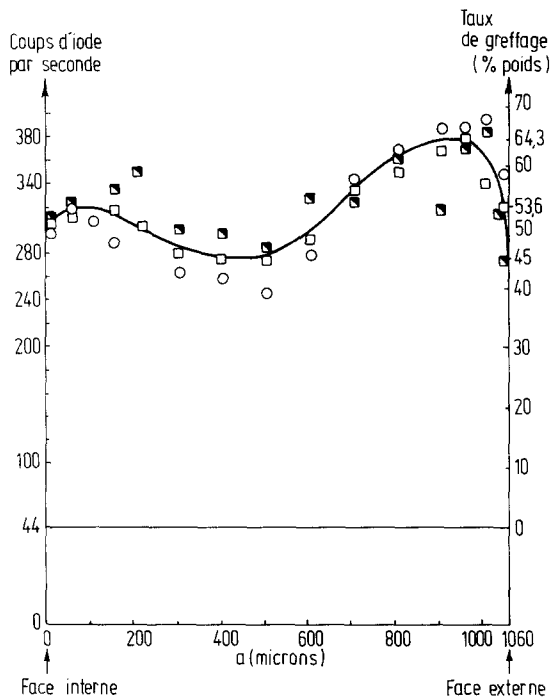


Fig. 2. Exemple de traitement des résultats de microsonde de Castaing (copolymère du groupe 1). Taux de greffage global: 53,6%. (O, □, ■): 3 rayons différents parcourus sur une même rondelle. La contribution au signal du polyuréthane témoin est de 44 coups d'iode (seconde).

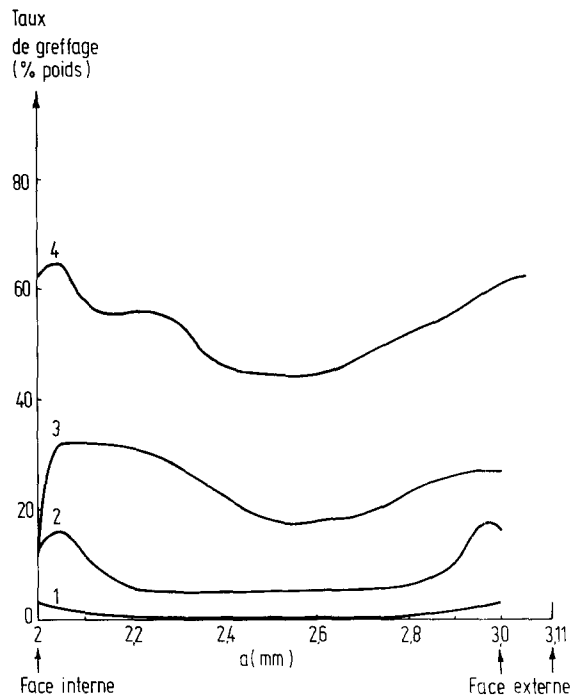


Fig. 3. Profils de greffage. Echantillons à tendance homogène (densitométrie). (Groupe 1). Taux de greffage global: (1) 1,3%; (2) 8,5%; (3) 23,1%; (4) 51,7%.

et 4. Nous remarquons que les deux techniques donnent des résultats comparables. Ces profils permettent de tirer certaines conclusions:

- le taux superficiel déterminé par microsonde de Castaing est peu différent du taux global ce qui justifie le choix de ces copolymères pour étalonner l'étude par FMIR;
- l'homogénéité du taux de greffage dans l'épaisseur des tubes est toute relative, le rapport du taux

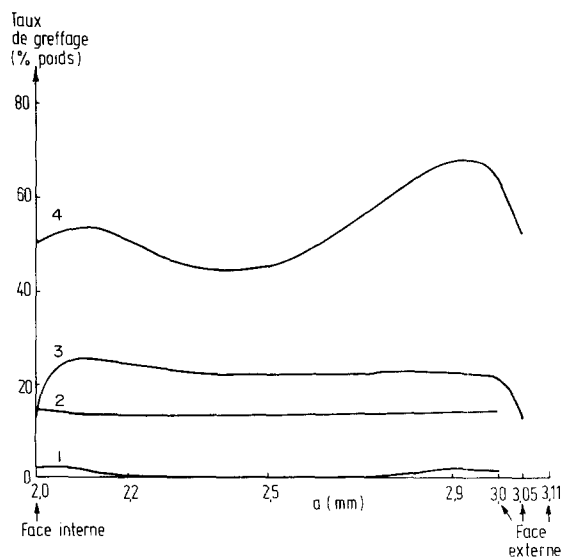


Fig. 4. Profils de greffage: copolymères à tendance homogène (microsonde de Castaing). (Groupe 1). Taux de greffage global: (1) 1,3%; (2) 8,5%; (3) 23,1%; (4) 51,7%.

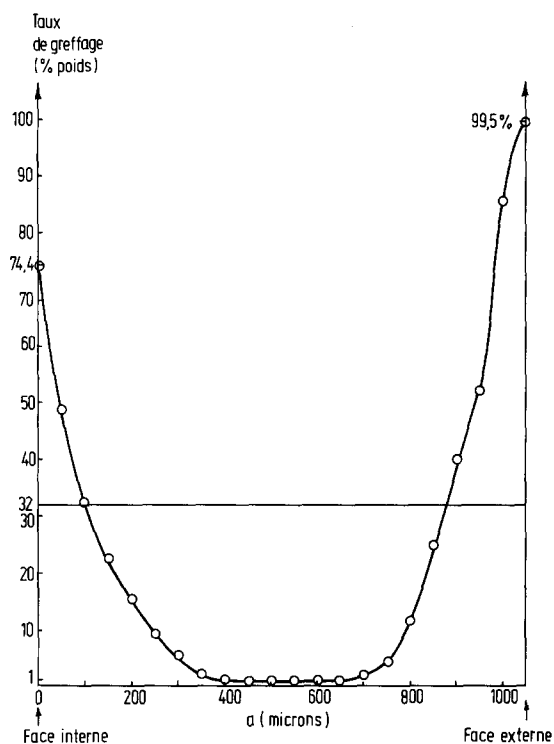


Fig. 5. Profil d'un copolymère greffé en présence d'un inhibiteur d'homopolymérisation (Cu^{2+}) ($x = 205 \mu\text{m}$) (densitométrie). (Groupe 2).

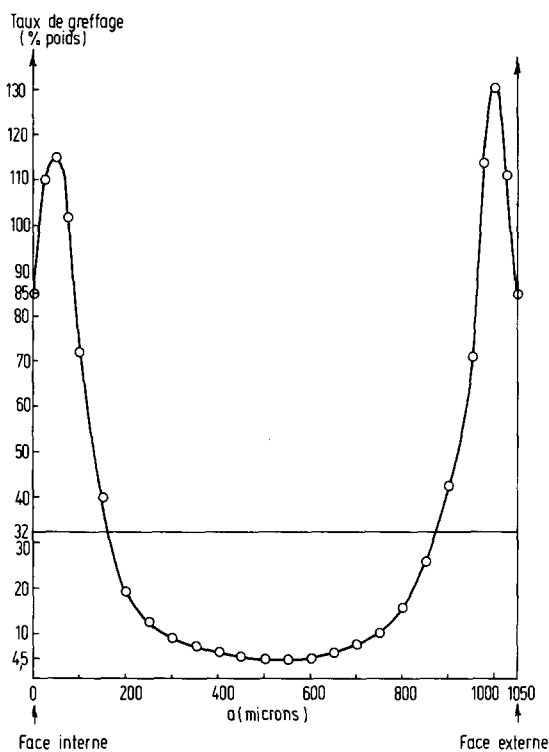


Fig. 6. Profil d'un copolymère greffé en présence d'un inhibiteur d'homopolymérisation (Cu^{2+}) (microsonde de Castaing). (Groupe 2).

maximum au taux minimum relevés sur un même échantillon varie de 1,3 à 5;

— les "bosses" correspondent à la diffusion du monomère depuis l'extérieur, en effet la diffusion est limitée par l'homopolymérisation du monomère mais cette dernière demande plusieurs heures durant lesquelles la diffusion n'est pas rigoureusement nulle;

— une extraction des chaînes greffées en surface se produit pendant la réaction de greffage car la PNVP est soluble dans l'excès de milieu réactionnel, et pendant le lavage des copolymères dans le méthanol chaud.

(B) *Groupe 2.* Ces copolymères sont irradiés dans une solution qui ne gonfle que très faiblement le polyuréthane au début de la réaction. Les sels cuivriques ont pour rôle d'inhiber la polymérisation radicalaire de la NVP et ainsi de permettre le renouvellement du monomère à l'intérieur du polymère par diffusion depuis l'extérieur pendant le greffage. Les taux de greffage globaux obtenus dans ces conditions atteignent 35% au lieu des 7% obtenus en l'absence de sel cuivrique. A l'oeil la coloration concerne toute l'épaisseur de l'échantillon avec surcoloration vers les bords. Cependant si nous examinons les profils tracés à partir d'un échantillon greffé globalement à 32% (Figs 5 et 6) nous pouvons faire les remarques suivantes:

— il y a de forts gradients de composition dus à la diffusion du monomère au cours de la réaction; ce monomère est greffé pendant sa progression dans l'épaisseur du tube;

— il y a de forts gradients de composition dus à la

diffusion du monomère au cours de la réaction; ce monomère est greffé pendant sa progression dans l'épaisseur du tube;

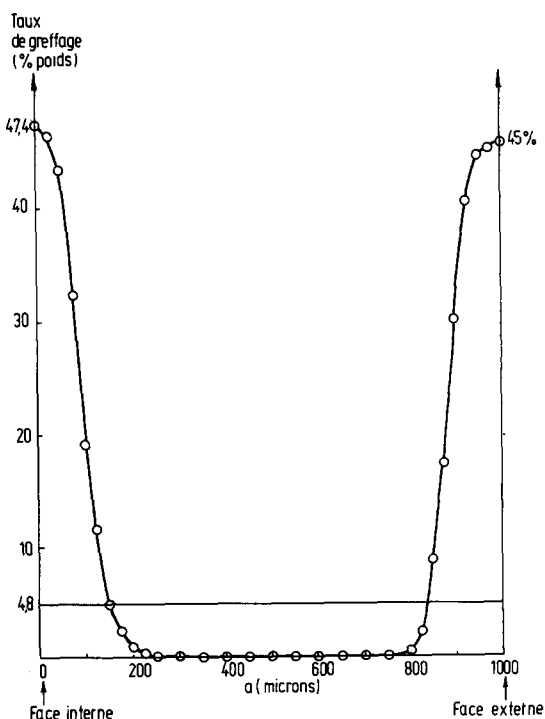


Fig. 7. Profil d'un copolymère greffé sans gonflement initial ($x = 230 \mu\text{m}$) (densitométrie). (Groupe 3).

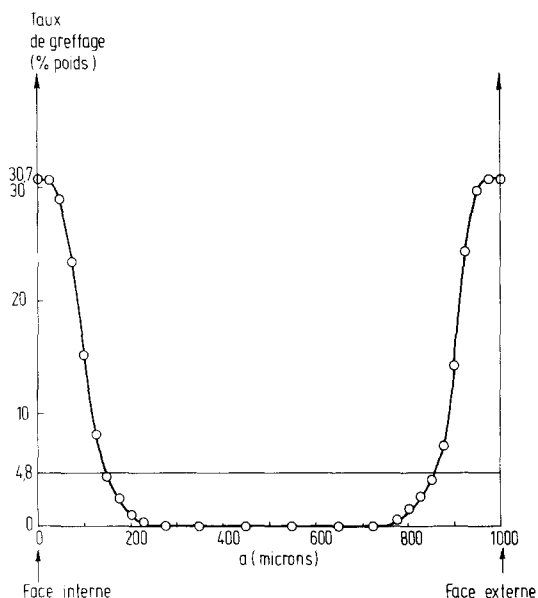


Fig. 8. Profil d'un copolymère greffé sans gonflement initial (microsonde de Castaing). (Groupe 3).

— le taux de greffage au coeur n'est pas nul; il y avait du monomère dans toute la masse du polyuréthane au début de l'irradiation;

— la microsonde de Castaing montre (Fig. 6) que le taux de greffage diminue très nettement quand on s'approche de la surface du tube. Les valeurs absolues du taux de greffage sont à prendre avec réserve car nous avons déjà signalé que les points extrêmes du profil ne sont pas rigoureusement à la surface du tube; avec une variation de taux aussi rapide cette réserve est importante. Mais la tendance à la diminution de taux en surface est très nette, elle se rapproche bien du résultat de FMIR: la présence des sels cuivriques inhibe le greffage dans une zone superficielle. Cet effet est sensible sur 50 microns environ.

(C) *Groupe 3.* Dans ces copolymères nous avons cherché à limiter le greffage à une zone superficielle. Pour cela il fallait d'une part empêcher le monomère de se trouver au coeur de l'échantillon au début de la réaction et, d'autre part, assurer une diffusion lente de ce monomère pendant l'irradiation de façon que le greffage le consomme au fur et à mesure de sa pénétration dans le polyuréthane. Les profils tracés (Figs 7 et 8) montrent que le but a été atteint:

- il n'y a pas de PNVP au coeur de l'échantillon;
- le greffage est limité à une couche de 200 microns de chaque côté. Cette épaisseur peut être réduite si on adapte les paramètres de synthèse (Fig. 9);
- la chute de taux est très brutale;

le "palier" apparent sur les 50 premiers microns résulte d'une part de la progression du front de diffusion et d'autre part de l'extraction superficielle des zones greffées.

Nous constatons ici encore que la réponse des deux méthodes est similaire.

4. Comparaison des résultats obtenus avec les différentes méthodes

Le recouplement des résultats obtenus par les dif-

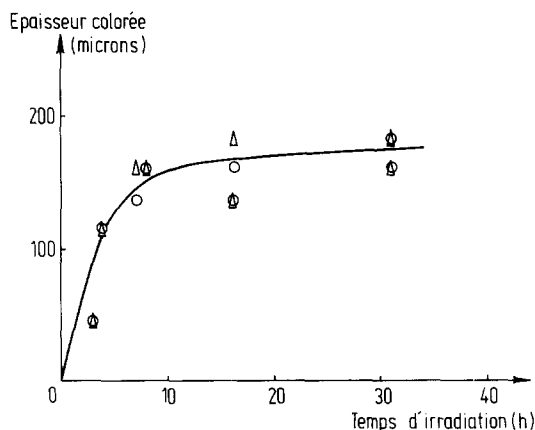


Fig. 9. Evolution de l'épaisseur colorée des échantillons du groupe 3 au cours de l'irradiation. (Δ) Face externe. (O) Face interne. Conditions de greffage: solution aqueuse à 60% de NVP, pas de gonflement préalable, débit de dose 70 rad/min, irradiation à 0°C.

férentes méthodes n'est pas simple au bord de l'échantillon. Le Tableau 6 rassemble les valeurs concernant le champ exploré par les différentes méthodes. Les points extrêmes ne sont pas vraiment au bord avec la microsonde de Castaing, il y a une incertitude avec la microdensitométrie et la FMIR ne concerne que les trois premiers microns. De plus le bord ou la zone adjacente sont souvent des domaines à fort taux de greffage et donc à grande imprécision avec la microsonde de Castaing ou la microdensitométrie. Si le profil tracé en microsonde de Castaing ou en microdensitométrie indique que le taux de greffage varie peu à l'approche de la surface (Schéma 1), nous pouvons comparer les valeurs ainsi obtenues à celles de FMIR. C'est le cas des copolymères des groupes 1 et 3. Si les profils montrent par exemple (Schéma 2) une

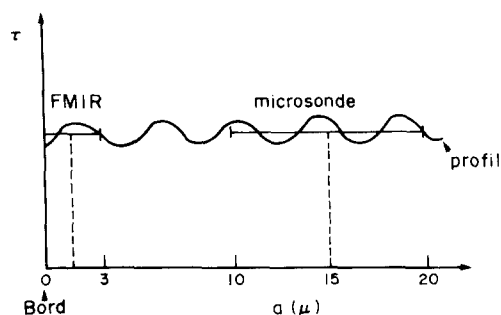


Schéma 1

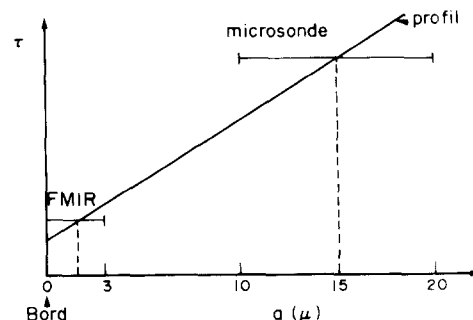
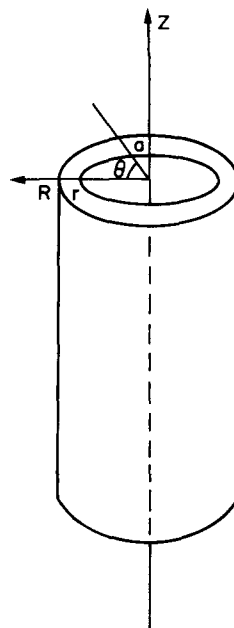


Schéma 2

Tableau 6. Zone analysée à chaque mesure par chacune des méthodes

Méthode Plage analysée suivant l'axe	Microdensitométrie (obj. $\times 10$)	Microsonde de Castaing	FMIR
$a(\mu\text{m})$	$[x; x + 1,5]$ $x \in [0; 15]$	$[10; 20]$	$[0; 3]$
$\Delta\theta$	~ 0	~ 0	π
Z	$\sim 200 \mu$	quelques μ	3–4 cm
Nombre de points obtenus quand a varie de r à R	~ 70	15–20	2



chute importante du taux de greffage à l'approche de la surface, la valeur obtenue par FMIR pourra être très différente (copolymères du groupe 2).

La multiplication des étalons assortie des quelques modifications techniques que nous avons préconisées [1, 10] devraient facilement conduire à une amélioration conséquente dans la précision des mesures.

III. CONCLUSION

FMIR, microsonde de Castaing et microdensitométrie nous ont permis de relier la répartition des taux de greffage aux paramètres de synthèse des copolymères. Ces techniques sont dès à présent utilisées pour analyser la répartition des greffons dans des copolymères greffés de NVP sur silicones destinés à l'implantation dans les carotides d'agneaux [22], et leur application peut être étendue à d'autres polymères. De façon générale ces méthodes peuvent rendre service à tous ceux qui recherchent plus de précisions sur la composition réelle des copolymères "greffés en surface".

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Chapiro et M. Lamothe, *Eur. Polym. J.* (à paraître).
2. C. Sella, A. Chapiro et A. Matsumoto, *J. Polym. Sci.* **57**, 529 (1962).
3. J. Villoutreix, Thèse 3e cycle. Paris VI (1977).
4. B. D. Ratner, P. K. Weathersby, A. S. Hoffman, M. A. Kelly et L. H. Sharpen, *J. appl. Polym. Sci.* **22**, 643 (1978).
5. J. Dobo, A. Somogyi et T. Czvikovszky, *J. Polym. Sci.* **C-4**, 1173 (1963).
6. C. S. Paik Sung et C. B. Hu, *J. Biomed. Mater. Res.* **13**, 161 (1979).
7. C. B. Hu et C. S. Paik Sung, *Am. chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prep.* **21**(1), 156 (1980).
8. J. Neel et B. Sebillé, *J. chim. Phys.* **58**, 52 (1961).
9. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience, New York (1962).
10. M. Lamothe, Thèse de doctorat ès-Sciences. Paris VI (1981).
11. A. Chapiro, G. Bex, A. M. Jendrychowska-Bonamour et T. O'Neill, *Adv. Chem. Ser.* **91**, 560 (1969).
12. B. D. Ratner et A. S. Hoffman, *J. appl. Polym. Sci.* **18**, 3183 (1974).
13. C. Runti, Univ. Studi. Trieste, Fac. Sci., Ist. Chim. No. 16 (1957).
14. S. M. Barkin, H. P. Frank et F. R. Eirich, *Ricerca Sci.* **25 Suppl. Simp. int. Chim. Macromol. Milan-Turin**, p. 844 (1954).
15. S. Siggia, *J. Am. pharmac. Ass.* **46**, 201 (1957).
16. C. E. Schildknecht, *Am. chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prep.* **1**(2), 150 (1960).
17. J. Eliassaf, *Eur. Polym. J.* **2**, 269 (1966).
18. I. Moriguchi, Y. Araki et N. Kananiwa, *Chem. Pharmac. Bull.* **17**(10), 2088 (1969).
19. R. F. Cournoyer, *Diss. Abstr. Int.* **B-35**(9), 4352 (1975).
20. R. F. Cournoyer et S. Siggia, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **12**, 603 (1974).
21. A. Chapiro, M. Foëx-Millequant et M. Lamothe, *Surfaces et Interfaces dans les Polymères*, p. 24. GFP, Mulhouse. 23–25 novembre (1981). *Meeting of the Society for Biomaterials*. Walt Disney World, April 24–27 (1982).
22. M. Foëx-Millequant (résultats non publiés).

Abstract—We have studied the distribution of grafting ratios of *N*-vinylpyrrolidone in the depth of polyurethane tubing, using an electron microprobe and microdensitometry. The influence of synthesis parameters on the distribution of PNVP is discussed. "Homogeneous" samples exhibit a superficial extraction and "undulations" in the grafting ratio attributable to the diffusion of the monomer during synthesis. If the grafting is carried out without preliminary swelling of the tubes, the grafting is limited to a superficial layer. The use of cupric salts (in order to inhibit the homopolymerization of NVP) leads to higher over-all grafting ratios but there is important inhibition in a superficial layer of 50 microns thickness. We examine critically the two methods used and compare the results with those obtained by FMIR for the surface of the copolymers.