



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen  
Faculté des Sciences  
Département de Physique



Laboratoire de physique théorique

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

*Option: Physique des gaz et des Plasmas*

*Thème*

Traitement des surfaces polymères par  
Un plasma froid

Présentée par :

Melle BENALI SOUHIR

Le mercredi 3 Juillet 2013

*Devant le jury composé de MM.*

- Pr LEMERINI Mostefa..... (Président)
- Pr BOUSSAID Abdelhak..... (Encadreur)
- Pr LASRI Boumédiène..... (Examineur)

Année universitaire : 2012-2013

# DEDICACE

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à:

A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité , à celle qui a tout souffert, sans me faire souffrir qu'elle trouve dans ce mémoire le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices, l'extrême amour et la bonté.

...Ma très chère mère.

A celui qui a été toujours la source d'inspiration et de courage, à l'homme à qui je dois ma réussite, mon bonheur, et tout le respect, qu'il trouve ici l'expression de mon affection.

...Mon très cher père.

Je dédie ce travail aussi à mes très chers frères Houari et Soufiane et ma très chère sœur Rania .A mon oncle Mohamed et son marie Fatima.

A mes cousines, ma grande mère et mes tantes.

A toute ma famille BENALI et BELHOUARI.

Mon mari BELABBAS DJEWAD QUI ME AIDER DANS MON TRAVAIL

A mon amie intime que j'adore de tout mon profond cœur, ma sœur qui était toujours disponible dans les bons moments ainsi que dans les mauvaises, ma sœur Fatima Zohra (Fati fleur) et sa famille.

A ma promotion de spécialité physique des gaz et des plasmas surtout ma belle amie Djouani Nedjwa

Sans oublier mes très proches amies, Amina, nourelhoda Naima, fatima zohra, Hadjer, Soumia, Zahia et Saliha.

# REMERCIEMENT

*On remercie tout d'abord notre bon dieu tout puissant de nous avoir donné le courage pour accomplir ce travail.*

*On tient à remercier et à exprimer notre sincère reconnaissance à Mrs BOUSSAID ABDELHAK pour sa qualité humaine, pour l'encadrement dont on a pu bénéficier et le temps qu'il nous a accordé dans une atmosphère de confiance.*

*Nous remercions les membres de jury qui nous a vous fait l'honneur d'évaluer et d'examiner notre travail.*

*Enfin nous tenons à remercier tous les gens qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

# TABLE DES MATIERES

## Introduction Général

## Chapitre I : Principes fondamentaux sur les plasmas

I.1. Plasma : Généralité .....	1
I.2. Paramètres physiques .....	4
I.2.1. Libre parcours moyen.....	4
I.2.2. Longueur de Debye .....	5
I.2.3. Température du plasma.....	5
I.2.4. Distribution d'énergie des électrons .....	6
I.2.5. La gaine du plasma .....	9
I.3. Les décharges plasma par barrière diélectrique à la pression atmosphérique .....	10
I.3.1. Obtention d'un plasma à pression atmosphérique .....	10
I.4. Plasma thermique – Plasma hors d'équilibre .....	11
I.5. Décharge électrique dans les gaz .....	11
I.5.1. Décharge non autonome .....	13
I.5.2. Zone de collection avec multiplication .....	14
I.5.3. Décharge Townsend.....	14
I.5.4. Décharge luminescente .....	15
I.5.5. Décharge à haut pression (décharge d'arc) .....	15
I.6. Processus de collision .....	15
I.6.1. Collision élastique .....	16
I.6.2. Les interactions inélastiques .....	18
I.6.2.1. Excitation .....	18
I.6.2.2. Ionisation .....	19
I.6.2.3. Attachement d'électron (formation d'ion négatif) .....	21

II. 3. Propriétés physiques .....	25
II. 3.1. Les matériaux polymères .....	26
II.3.2. Structure supramoléculaire .....	27
II. 4. Enchaînement des unités constitutives (mères) .....	28
II. 4.1. Les homopolymères .....	28
II. 4.2. Les copolymères .....	28
II. 5. Isomérisation de configuration .....	29
II. 5.1. Tacticité : .....	29
II. 5.2. Isomérisation cis-trans .....	30
II. 6. Dimensions et masses des macromolécules .....	31
II. 6.1 moyenne en nombre .....	31
II. 6.2. Moyenne en poids .....	32
II. 6.2.1. Masse moyenne d'ordre Z .....	33
II. 6.3. Indice de polymolécularité .....	33
II.7. Effet de la température sur l'état structural : $T_g$ , $T_f$ , $T_d$ . .....	34
II. 7.1. État vitreux : $T < T_g$ .....	35
II. 7.2 État caoutchoutique : $T_g < T < T_f$ ou $T_d$ .....	35
II.7.3. État fluide : $T_f < T < T_d$ .....	35
II. 7.4. Ce qui influence la $T_g$ .....	36
II 8. Synthèse des polymères .....	36
II. 8.1. La polymérisation par étapes .....	37
II. 8.1.1. Synthèse de molécules linéaire par polymérisation par étapes de molécules bifonctionnelle (Thermoplastiques) .....	37
II.8.1.2. Synthèse de molécules tridimensionnelle par polymérisation par étapes de molécules ayant plus de deux fonctions (Thermodurcissables) .....	39
II. 8.2 La polymérisation en chaîne .....	40

II. 8.2.1. La polymérisation radicalaire .....	41
II. 8. 2.2. La polymérisation ionique .....	42
II. 9. Les techniques de polymérisation .....	43
II. 9.1. Polymérisation en masse .....	43
II. 9.2 Polymérisation en solution .....	43
II. 9.3. Polymérisation en suspension .....	44
II. 9.4. Polymérisation en phase gazeuse (+ anecdotique) .....	44
 <b>Chapitre III : traitement des surfaces polymères par plasma</b>	
III.1. Interactions plasma-surface et modifications de surface de polymère .....	45
III.2. Interactions des ions positifs avec la surface. ....	45
III. 3. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface .....	47
III.3.1. Interactions ions négatifs et électrons avec la surface .....	47
III.3.2. Interactions des photons avec la surface .....	47
III.3.3. Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD à pression atmosphérique .....	48
III.3.4. Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma.....	48
III.3.4.1. Fonctionnalités greffées par plasma .....	51
III. 3.4.1.1.Fonctions oxygénées .....	51
III. 3.4.1.2. Fonctions azotées .....	52
III. 3.4.1.3. Fonctions brome ou chlore .....	52
III. 4. Traitement des surfaces par plasma froid .....	52
III.5. Les différents types de traitement par plasma .....	54
III.5.1. Le greffage chimique .....	54
III.5.2.Le dépôt par polymérisation plasma .....	55
III.5.3.Le dépôt de couches dures et à performances spécifiques .....	55
III.5.4. Le nettoyage et la gravure .....	56

## **Conclusion général**

# Introduction générale

\*

## **Introduction générale**

Avant toute réalisation d'un traitement de surface, comme un revêtement ou une peinture, il est indispensable de préparer la surface réceptrice par un traitement d'activation ou de nettoyage. Les surfaces "industrielles" sont en effet couvertes d'oxydes, de graisses et de composés organiques qu'il est préférable d'enlever préalablement à toute modification de surface. Aujourd'hui encore, les traitements de nettoyage destinés à remplir cette fonction sont effectués par voie aqueuse. Un milieu acide est utilisé pour réduire les oxydes alors que le dégraissage est réalisé dans des milieux alcalins ou des solvants organiques. Avec l'accroissement des contraintes environnementales, il devient indispensable de proposer des alternatives à ces procédés de nettoyage classiques. Parmi les technologies à fort potentiel de développement se trouvent les procédés de nettoyage par plasmas.

Les techniques de modification de surface par plasma ont la capacité de modifier les propriétés de surface uniformément sans affecter les propriétés de volume du matériau. Cette approche est idéale pour des applications en biomatériaux; le choix du matériau à la base est souvent déterminé plutôt par des considérations sur les propriétés mécaniques qui sont adéquates pour l'application voulue et l'on désire seulement modifier la réponse biologique, qui elle, est directement dépendante des propriétés de surface. C'est pourquoi les traitements par plasma de polymères prennent de plus en plus de place en ingénierie biomédicale. Un autre avantage important des traitements plasmas est qu'ils peuvent être contrôlés facilement à l'aide des nombreux paramètres indépendants qui influencent les propriétés du plasma.

Les applications des traitements plasma incluent le nettoyage/stérilisation des appareils biomédicaux, la création d'une nouvelle chimie de surface pour modifier les bios interactions comme l'adhésion cellulaire et l'inflammation, la formation d'un film barrière pour réduire la diffusion des molécules vers l'intérieur et l'extérieur du substrat, la création de sites réactionnelles pour immobilisation de molécules subséquentes. Notre étude au sein de ce mémoire va se restreindre aux plasmas froids utilisés pour les modifications de surface de polymères. La majorité de ces plasmas sont créés en laboratoire à des pressions de  $10^{-4}$  Torr à 10 Torr mais il est possible également de les obtenir à des pressions supérieures. Ils ont plusieurs propriétés uniques qui les rendent utiles pour le traitement de surface des matériaux.



Tel que mentionné plus tôt, les électrons dans le plasma ne sont pas en équilibre thermique avec les ions, les neutres ou les murs du réacteur et peuvent atteindre des énergies cinétiques beaucoup plus élevées qu'ils peuvent normalement atteindre dans un gaz conventionnel. Les températures électroniques plus élevées (autour de 1-10 eV) dans les plasmas produisent donc des taux de réactions chimiques plus grands ce qui rend possible des réactions chimiques qui seraient en temps normal trop lentes ou tout simplement inexistantes. De plus, dû à la faible densité des particules chargées du plasma (densités d'électrons et d'ions de l'ordre de  $< 10^{-8}$  de la densité du gaz utilisée), les interactions avec la surface permettent de la traiter sans la chauffer significativement.

Un avantage important pour les plasmas est la liberté de choix pour les environnements utilisés. Les possibilités de combinaisons atomiques sont quasi infinies. On peut utiliser n'importe quel gaz pour l'application voulue et on peut également insérer des liquides sous forme de gouttelettes ou aérosols ou même des solides qu'on vaporise ou pulvérise dans le plasma. Pratiquement tout est possible : déposition de couches minces cristallines ou amorphes, décapage, modification de surface, conversion chimique, synthèse et destruction, formation de fragments et production de poudres.

Notre mémoire est composé de trois chapitres. Dans un premier chapitre nous exposons les principes fondamentaux des milieux plasma afin de se familiariser avec ces milieux qui deviennent de plus en plus utilisés en industrie. Le deuxième chapitre concerne quelques notions sur les matériaux polymériques et leurs propriétés physico-chimiques. Le dernier chapitre est consacré à l'étude dans traitement de surfaces d'un matériau polymérique par plasma froid.

# Chapitre I

## Principes fondamentaux sur les plasmas

## **I.1. Généralités sur les plasmas :**

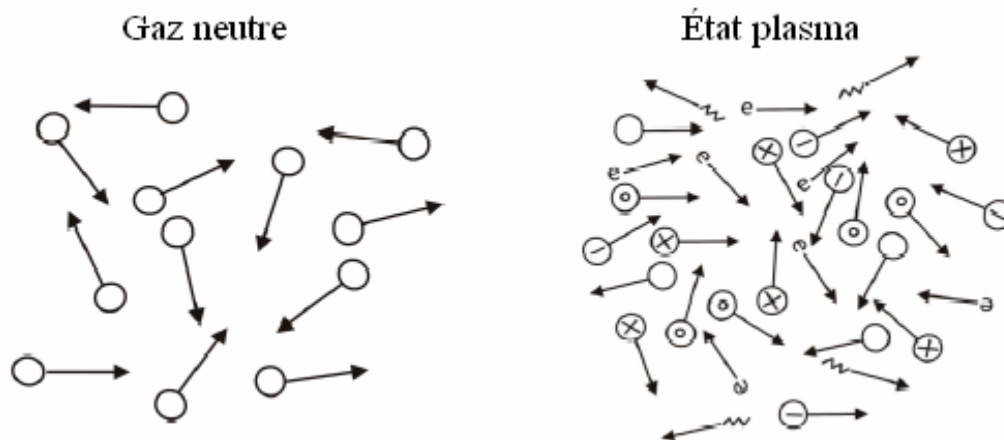
En 1923 les physiciens Langmuir et Tonks ont introduit la première fois le terme plasma pour désigner le gaz ionisé contenu dans un tube de décharge. La physique des plasmas, science du 20<sup>ème</sup> siècle est née de l'étude des décharges dans les gaz. Depuis 1920 cette discipline s'est considérablement développée en raison de son intérêt (milieux naturels, applications industrielles), intégrant l'essentiel des connaissances de la physique moderne. Dans la nature, le plasma constitue le quatrième état de la matière et fait suite, dans l'ordre croissant des températures [1], aux états solides, liquides et gazeux. La phase plasma correspond, à l'équilibre thermodynamique, à l'ionisation totale d'un gaz par collision entre les particules neutres. Cette situation ne peut être atteinte, dans ces conditions, qu'à très haute température (supérieur à 50000 K) afin que l'énergie d'agitation thermique soit du même ordre que le seuil d'ionisation des neutres.

En toute rigueur, l'appellation plasma devrait être réservée aux gaz complètement ionisés et globalement neutres, les particules chargées (ions, électrons) en interaction générant des champs locaux de charge d'espace qui peuvent être à l'origine d'oscillations d'ensembles comparables à celles d'une gélatine. Par extension, on a pris l'habitude d'appeler plasma tous les gaz ionisés. Cela conduit à une grande diversité de situations physiques, puisqu'un grand nombre de plasmas de laboratoire sont hors équilibre thermodynamique, l'ionisation résultant des collisions entre électrons et neutres (les électrons, accélérés par un champ électrique extérieur, ont alors une température élevée par rapport à celle des neutres) [2].

Un plasma est une collection d'électrons, de radicaux libres, d'ions des deux charges, de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain, d'atomes libres et de molécules dans des états neutres et excités (Figure I.1).

Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procurent au plasma des propriétés uniques. Les plasmas artificiels créés en laboratoire sont généralement faiblement ionisés. Étant donné leur faible densité, leurs propriétés physiques (grande compressibilité, énergie interne et pression proportionnelle à la

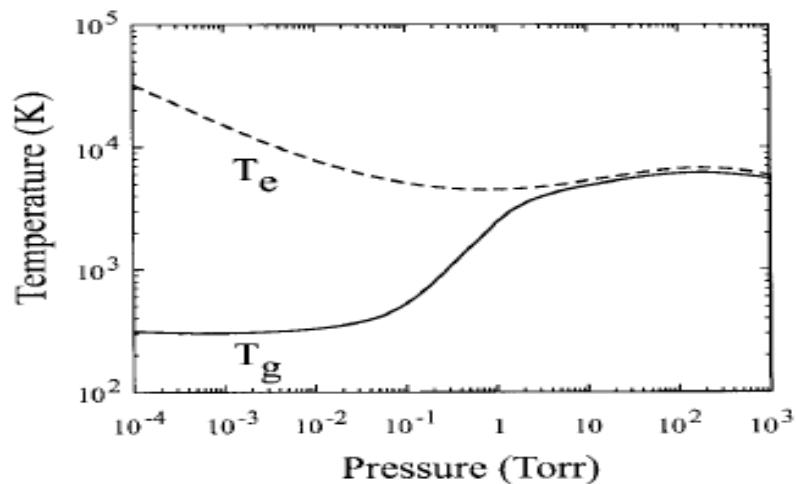
température absolue, écoulements, ondes acoustiques, etc.) sont analogues à celles des gaz neutres, tandis que leurs propriétés électromagnétiques (conductivité électrique, indice de réfraction, etc.) sont différentes, dues à la présence d'électrons libres.



**Figure I.1** : Schéma de la différence entre plasma et gaz neutre [2]

Devant cette difficulté de classification, on caractérise les plasmas à partir de leur degré d'ionisation, leur densité et leur température électronique. Cette première approche permet de constater que la physique des plasmas couvre un domaine de densité électronique allant de  $10^6 \text{ m}^{-3}$  (espace interstellaire) à  $10^{30} \text{ m}^{-3}$  (plasmas dans les métaux, étoiles) pour des températures comprises entre  $10^2 \text{ °K}$  (espace interstellaire) et  $10^8 \text{ °K}$  intérieur des étoiles, plasmas de fusion). La physique des plasmas tient donc une place importante dans l'étude des milieux naturels (astrophysique) et des gaz ionisés produits en laboratoire, on mesure l'énergie cinétique des électrons ou des ions, qui suivent généralement une distribution de Boltzmann, par leur température (comme en physique statistique :  $E \sim k_B T$ ; où  $k_B$  est la constante de Boltzmann). On peut diviser les plasmas en deux catégories. La première concerne les plasmas « chauds » ou dit en équilibre thermodynamique locale (LTE). Ils sont caractérisés par une densité d'énergie élevée et une température égale pour toutes les espèces (ions, électrons, neutres). Les plasmas naturels comme les étoiles, les aurores boréales, les éclairs, les flammes, etc. sont en équilibre thermodynamique ce qui n'est pas le cas pour la plupart des plasmas créés en laboratoire. Pour obtenir une LTE entre les températures électroniques et ioniques en laboratoire, on doit travailler à des pressions au-dessus de 10 Torr (Figure I.2), où il y a un large excès de collisions électron-neutre et électron-ion par rapport aux collisions avec les murs du réacteur.

Les plasmas chauds sont utilisés dans le traitement de matériaux pour leur densité d'énergie élevée et leur capacité à chauffer, fondre et dans certains cas, vaporiser le matériel à être traité. On peut aussi déposer des couches métalliques et densifier ou effectuer de la sphéroïdisation de poudres. On les utilise aussi de plus en plus comme source d'espèces réactives à hautes températures dans la synthèse chimique par plasma de matériaux extrêmement purs [4].



**Figure I.2** : Température électronique et du gaz en fonction de la pression ( $T_e =$  électronique,  $T_g =$  gaz)

Bien que l'on admette actuellement que 99 % de l'Univers est constituée de matière à l'état plasma, cette discipline est encore trop peu enseignée. La raison en est sans doute la complexité de cette matière de synthèse qui fait pratiquement appel à tous les domaines physiques (mécanique statistique, mécanique quantique, théorie des collisions, physique atomique et moléculaire, physique nucléaire, théorie cinétique, équations de transport, thermodynamique, ondes, rayonnement, spectroscopie, électricité, cinétique chimique, équations couplées non linéaires, ...). L'intérêt présenté par cette science a suscité de nombreux travaux théoriques et expérimentaux qui ont permis d'approfondir notre connaissance sur un plan à la fois fondamental et appliqué.

Ces efforts ont eu pour effet l'introduction progressive de ces techniques dans l'industrie ou on distingue trois familles de plasmas :

- les plasmas froids, où les ions et les neutres restent à des températures inférieures à 1000 °K, alors que les électrons sont à des températures élevées (applications au traitement de surface, à l'élaboration des matériaux nouveaux, à la dépollution, à la génération d'ozone, à la chimie assistée par plasma, ...).

– les plasmas thermiques, caractérisés par des températures de fonctionnement supérieures à 3000 °K (utilisations des décharges d’arc pour la soudure, la découpe, la projection de matière, la dépollution, ...).

– les plasmas chauds, correspondants à des températures supérieures à  $10^6$  °K (l’objectif étant de produire de l’énergie électrique à partir de la fusion contrôlée).

L’ensemble de ces applications fait apparaître le caractère pluridisciplinaire de ce domaine de la physique, puisque les caractères d’un plasma confiné dans un réacteur dépendent de nombreux paramètres, et en particulier :

– du gaz : nature, concentration (dans le cas de mélange), pression ( $10^{-4}$  Torr à la pression atmosphérique), débit, température,

– de la géométrie : forme de réacteur, nature des parois (isolantes, conductrices), lois d’écoulement, électrodes (emplacement, écartement, forme, nombre, ...),

– de l’alimentation électrique : tension continue, alternative (fréquence, forme du signal, temps d’application, ...), régime de fonctionnement de la décharge, nature du couplage au plasma (direct, capacitif, inductif, ...).

Cependant il ne faut pas oublier que ces développements sont aussi conditionnés par une meilleure compréhension des phénomènes afin de contrôler les rendements de conversion et les consommations énergétiques [5].

## **I.2. Paramètres physiques :**

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants : Le libre parcours moyen, la longueur de Debye, la température du plasma, la densité et la distribution d’énergie des électrons.

### ***I.2.1. Libre parcours moyen :***

Le libre parcours moyen ( $\lambda$ ) est la distance qu’une particule (électron, ion, neutre, etc.) traverse entre deux collisions et, due à la nature statistique des collisions, il a une distribution spécifique. Il peut généralement être décrit par l’équation suivante :

$$\lambda = \frac{1}{\pi(r_1 + r_2)^2 \times N} \quad (\text{I-1})$$

Où  $r_1, r_2$  sont les rayons des particules en collisions;  $N$  est la densité du nombre de la particule (nombres de particules par unité de volume). C'est pourquoi les plasmas se font généralement à basse pression, en abaissant la pression, on diminue  $N$ , on a donc un libre parcours moyen plus grand. Cela permet aux particules d'avoir plus de temps pour être accéléré par le champ électrique entre les collisions et ainsi fournir un plus grand transfert d'énergie lors de la collision ce qui facilite l'ionisation et ainsi l'obtention d'un état plasma stable.

### ***1.2.2. Longueur de Debye :***

La neutralité électrique des plasmas est seulement vraie de façon macroscopique. Le champ électrique de chaque particule interagit avec les charges électriques des particules avoisinantes. La distance après laquelle le potentiel d'une particule est compensé par les charges des particules est appelée la longueur de Debye. Cette longueur définit le volume (la sphère de Debye) dans laquelle la règle de neutralité peut être violée. Ce paramètre peut être généralement approximé par l'équation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (\text{I-2})$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $e$  est la charge de l'électron,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T_e$  est la température des électrons, et  $n_e$  est la densité des électrons (nombre d'électrons par unité de volume).

Un gaz ionisé sera considéré un plasma si et seulement si sa longueur de Debye est beaucoup plus petite que les dimensions physiques du plasma et si le nombre de particules dans la sphère de Debye est plus grand que l'unité. Typiquement, la longueur de Debye d'un plasma à basse pression ( $\sim 300\text{mTorr}$ ) est autour de 1 mm et le nombre d'électrons dans la sphère de Debye se trouve autour de  $10^4$ - $10^7$  électrons.

### ***1.2.3. Température du plasma :***

La température du plasma est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Étant donné la différence de masses qui existe entre les électrons et les espèces lourdes, ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes chacun dans leur propre équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, lorsqu'on

parle de plasma, on entend souvent parler de plusieurs températures (électronique, ionique, gaz) qui peuvent être toutes différentes. La température électronique est souvent considérée la plus importante pour déterminer et démontrer les phénomènes dans le plasma puisqu'ils sont les agents les plus actifs pour l'ionisation du gaz et la création de radicaux. En général,  $T_e \gg T_i > T_n$ , où  $T_e$  est la température électronique,  $T_i$  la température ionique et  $T_n$  la température des neutres, proche de la température ambiante.

#### ***1.2.4. Distribution d'énergie des électrons :***

Les électrons libres sont les espèces énergétiques dans les plasmas. Ils obtiennent l'énergie du champ électrique beaucoup plus rapidement que les ions et lorsqu'on considère seulement les collisions élastiques, on peut les considérer thermiquement isolés des atomes et molécules par leurs différences de masses. De cette façon, les électrons accumulent assez d'énergie cinétique pour effectuer des collisions inélastiques et produire l'ionisation nécessaire pour soutenir la décharge. Les classes typiques de réactions dans le volume du plasma sont montrées au Tableau I.1. C'est l'excitation, l'ionisation et la dissociation par impact d'électrons qui sont également les précurseurs de plusieurs autres réactions très importantes impliquant strictement des particules lourdes dans le plasma telles que l'ionisation ou l'excitation métastable induite, les réactions ion-molécule et les associations de radicaux [6].

Ainsi, les réactions mettant en cause les électrons libres sont les plus déterminantes pour contrôler la composition des espèces qui arrivent sur le substrat.



**Tableau I.1** : Exemples de réactions dans le plasma

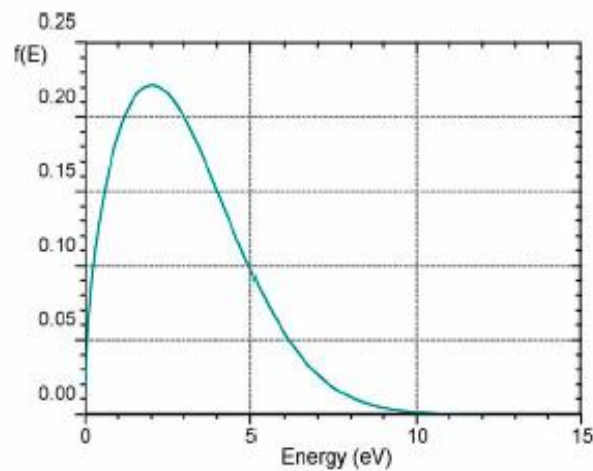
Volume reactions

---

Electron impact ionization	$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^-$
Electron dissociative excitation	$e^- + CF_4 \rightarrow CF_4^* + e^-$ $CF_4^* \rightarrow CF_3 + F$
Electron dissociative attachment	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ $O_2^- \rightarrow O^- + O$
Dissociative recombination	$N_2^+ + e^- \rightarrow 2N$
Mesastable induced ionization	$He^* + X \rightarrow X^+ + e^- + He$
Ion-molecule reaction	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$
Radical association	$SiH_3 + SiH_3 \rightarrow Si_2H_6$

---

La distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid peut être décrite par une approximation de Druyvesteyn (Figure I.3).



**Figure I.3** : Distribution d'énergie des électrons d'un plasma froid

Il peut être observé qu'un petit nombre d'électrons ont des énergies relativement élevées (5- 15 eV) alors que la majorité des électrons se retrouvent autour de 0,5-5eV. Le potentiel d'ionisation des atomes des structures organiques communes (ex : C<sup>+</sup> = 11,26 eV ; H<sup>+</sup> = 13.6 eV ; O<sup>+</sup> = 13,6 eV ; N<sup>+</sup> = 14,53 eV) correspond à la queue de la distribution d'énergie des électrons, ce qui explique le faible taux d'ionisation des plasmas froids. Il est important de noter que la plage d'énergie de la plupart des électrons (2-5 eV) est assez intense pour dissocier la plupart des liens chimiques existant dans les structures organiques (Tableau I.2), et ainsi permettre de créer les radicaux libres qui seront utiles lors des modifications de surface .

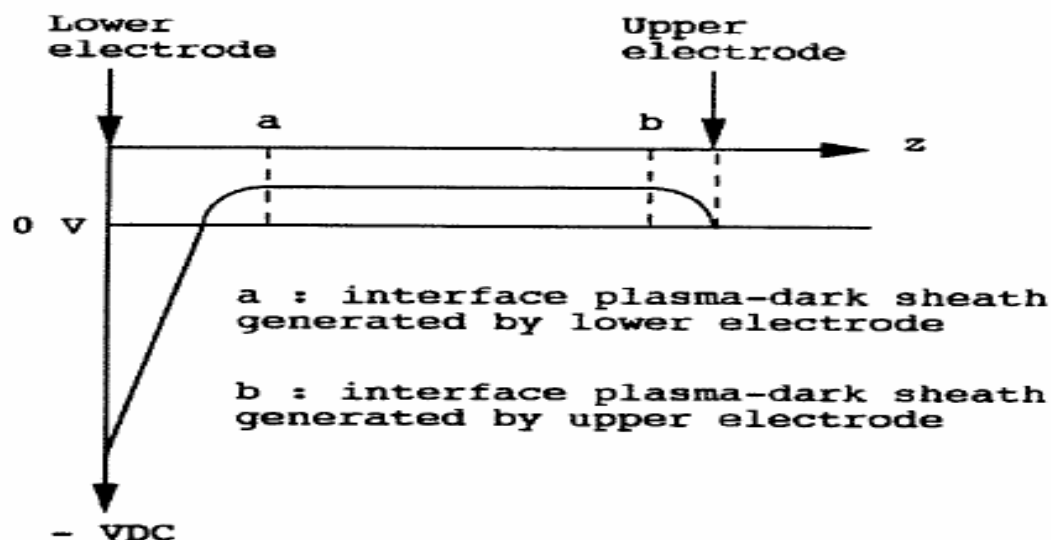
**Tableau I.2 : Énergies de liaison et enthalpies de formation de radicaux libres :**

<b>Bond energies and enthalpies of formation of free radicals</b>				
<b>Bond energies</b>		<b>Enthalpies of formation of free radicals</b>		
<b>Species</b>	<b>Energy (eV)</b>	<b>Species</b>	<b>Energy (kJ/mol)</b>	<b>Energy (eV)</b>
<i>Diatomic molecules</i>				
C-H	3.3	·CH·	596.3	6.1
C-N	7.8	CH <sub>2</sub> ·	430.1	4.4
C-Cl	4.0	CH <sub>3</sub> ·	146.0	1.5
C-F	5.7	HC=C·	566.1	5.8
C=O	11.2	HC=CH <sub>2</sub> ·	300.0	3.1
C-C	6.3	NH·	350.0	3.6
<i>Polyatomic Molecules</i>				
C=C	7.6	NH <sub>2</sub> ·	185.4	1.9
C≡C	10.0	·Si·	456.6	4.7
CH <sub>3</sub> -H	4.5	·SiCl·	195.0	2.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	4.3	SiCl <sub>2</sub> ·	-163.0	-1.7
CH <sub>2</sub> CH-H	4.8	SiCl <sub>3</sub> ·	-318.0	-3.3
CHC-H	5.7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·	328.9	3.4

### 1.2.5. La gaine du plasma :

La gaine d'un plasma est une interface abrupte entre le volume du plasma et les murs du réacteur, les électrodes, ou toute autre surface présente dans le réacteur. Les gaines se forment autour d'un plasma parce qu'initialement, les électrons ont une vitesse thermique

(e.  $t_e/m$ )<sup>1/2</sup> au moins 100 fois plus grande que les ions (e.  $T_i/M$ )<sup>1/2</sup> due à leur masse plus faible ( $m_i/m_e \geq 1836$ ) et leur température plus grande  $T_e > T_i$ . Ainsi, les électrons vont frapper plus souvent les murs de la chambre ou les électrodes et conséquemment seront retirées du plasma. Les ions laissés derrière vont donc créer une accumulation de charges positives autour du plasma qui va résister à la perte de plus d'électrons. La Figure I.4 montre comment cette tension DC varie entre les deux électrodes. On peut voir facilement comment les électrons sont repoussés des murs de la chambre et guidé vers le plasma. Les ions par contre sont attirés vers les électrodes mais vu leur grande masse ils sont peu mobiles. Dans ce contexte, seuls les ions qui arrivent « par hasard » à l'interface entre le plasma et la gaine seront attirés par les électrodes. Dans la plupart des réacteurs à plasma, on peut observer cette région appelée « dark sheath » qui est moins lumineuse que le cœur du plasma. Dans cette région, la densité et l'énergie des électrons sont plus faibles, il y a donc moins de collisions avec des molécules et ainsi, moins de photons sont émis à partir de cette région [3].



**Figure I.4** : Potentiel DC entre les 2 électrodes [3]

La gaine est très importante dans les traitements par plasma puisque ses propriétés déterminent comment les particules du plasma interagissent avec la surface en traitement. En particulier, l'énergie et la direction des ions qui frappent la surface du substrat sont déterminées par leur passage à travers la gaine. Une différence de potentiel de l'ordre de 10 à des centaines de Volts peut apparaître dans une gaine, ce qui donne aux ions des énergies cinétiques de l'ordre de dizaines à des centaines d'électronvolts. Ces ions énergétiques bombardent la surface et effectuent de la pulvérisation et de l'activation chimique de surface en contact avec le plasma.

### **I.3. Les décharges plasmas par barrière diélectrique à la pression atmosphérique :**

Dans cette partie, les phénomènes conduisant au claquage d'un gaz à la pression atmosphérique seront définis. Par la suite, les différents régimes filamentaires et luminescents des DBD seront détaillés en décrivant leurs caractéristiques et leurs différences.

#### ***I.3.1. Obtention d'un plasma à pression atmosphérique :***

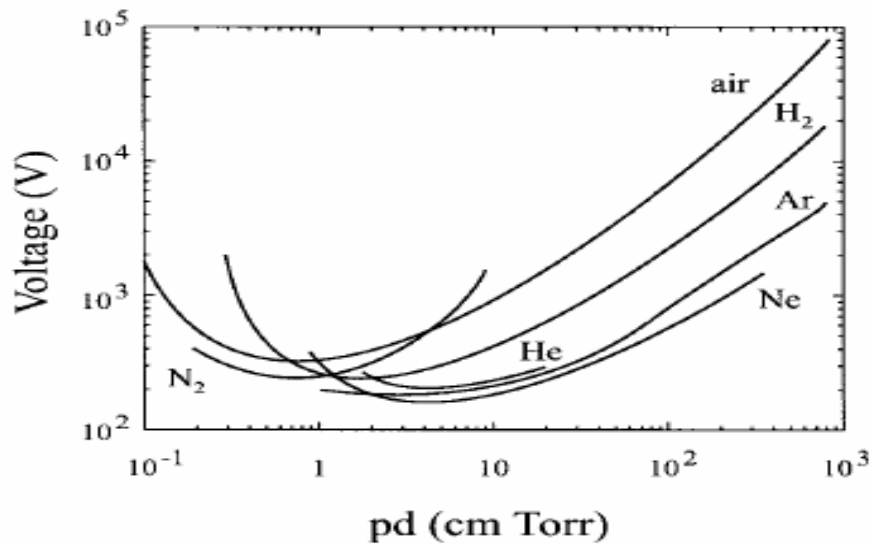
Les plasmas à pression atmosphérique permettent de s'affranchir des désavantages des opérations sous vide. Cependant, la difficulté de maintenir une décharge luminescente sous ces conditions est grande et mène à de nouveaux défis. Des tensions très élevées sont requises pour obtenir une décharge du gaz à 101,3 Kpa et mène souvent à la formation d'un arc entre les électrodes. Pour allumer un plasma, la tension de claquage  $V_b$  pour le gaz doit être dépassée. Cette tension dépend de l'espacement entre les électrodes  $d$  et de la pression et est décrite par la loi de Paschen :

$$V_b = \frac{B(p.d)}{\ln [A(p.d)] - \ln \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_{Se}} \right) \right]} \quad (\text{I-3})$$

Où A et B sont des constantes expérimentales  $\gamma_{Se}$  et est le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. Les courbes de Paschen, montrant la dépendance de cette tension de claquage en fonction de l'espacement et de la pression pour certains gaz sont présentées à la Figure I.5. On observe qu'une augmentation de la pression au-delà de

*1-10 cm.Torr* implique une augmentation très rapide du champ électrique minimum pour obtenir l'ignition de la décharge. Par exemple, la tension de claquage pour l'argon est

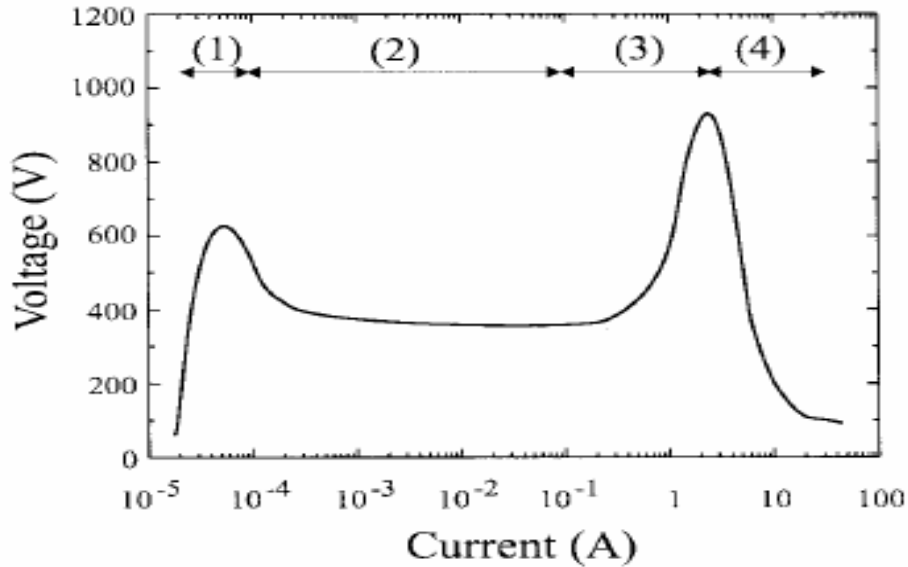
estimée à 2500 V à 760 Torr avec une distance inter-électrodes de 5mm. Pour pouvoir travailler avec des valeurs de tension raisonnables, il est donc important de réduire la distance entre les électrodes.



**Figure 1.5** : Relation entre le potentiel de claquage de différents gaz en fonction de la pression et distance

Plus d'informations sur l'opération d'un plasma peut être obtenue en observant la relation entre le courant et la tension de la décharge. Cette relation est illustrée dans la Figure I.6 pour une décharge DC à basse pression. Elle montre 4 régions : (1) « dark » ou « Townsend discharge », (2) « normal glow discharge », (3) « abnormal glow discharge », (4) « arc discharge » où le plasma devient très conducteur. Les traitements de surface effectués à basse pression se retrouvent dans la région 2 où l'on a une décharge uniforme et diffuse. Il faut surtout éviter la région 4 où on assiste à une chute de tension et une montée du courant fulgurante, le plasma se transforme en arc électrique. Pour plusieurs gaz, l'ignition de la décharge à 760 Torr mène directement à un arc (région 4) ce qui rend très difficile l'obtention

d'un plasma stable à pression atmosphérique. Pour éviter la formation d'un arc, le courant doit donc être limité en intensité. Pour ce faire, la présence d'une barrière diélectrique entre les deux électrodes est la solution la plus simple et facile pour obtenir un plasma froid à pression atmosphérique [2].



**Figure I.6** : Caractéristiques courant-tension d'une décharge à basse pression de 1 Torr [2]

#### **I.4. Plasmas thermiques - Plasmas hors d'équilibre :**

Les plasmas thermiques sont en générale en équilibre thermodynamique complet ou local. Toutes les espèces constituant ces plasmas sont caractérisées par une température unique, autrement dit l'énergie cinétique est bien répartie entre toutes ces particules. L'état d'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque le nombre de collisions est assez important et aussi lorsque chaque processus qui se produit dans le plasma est équilibré par son processus inverse. Les plasmas thermiques sont donc produits dans des hautes températures de l'ordre de quelques milliers de kelvin.

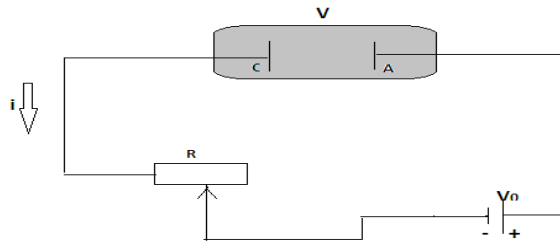
Lors d'une décharge électrique, la température des électrons peut rester très supérieure à celle des particules lourdes. En effet, à cause de leur mobilité les électrons sont très

accélérés dans les champs électriques, leur température monte rapidement. Ces électrons chauds ne cèdent qu'une faible partie de leur énergie cinétique aux particules lourdes, à cause des collisions qui sont rares, et le milieu reste alors dans un état hors d'équilibre. Ces plasmas sont appelés plasmas réactifs [6].

#### **I.5. Décharge électrique dans les gaz:**

On sait que les gaz sont généralement des bons isolants néanmoins, sous certaines conditions, il est possible de les faire traverser par un courant de particules chargées, on dit

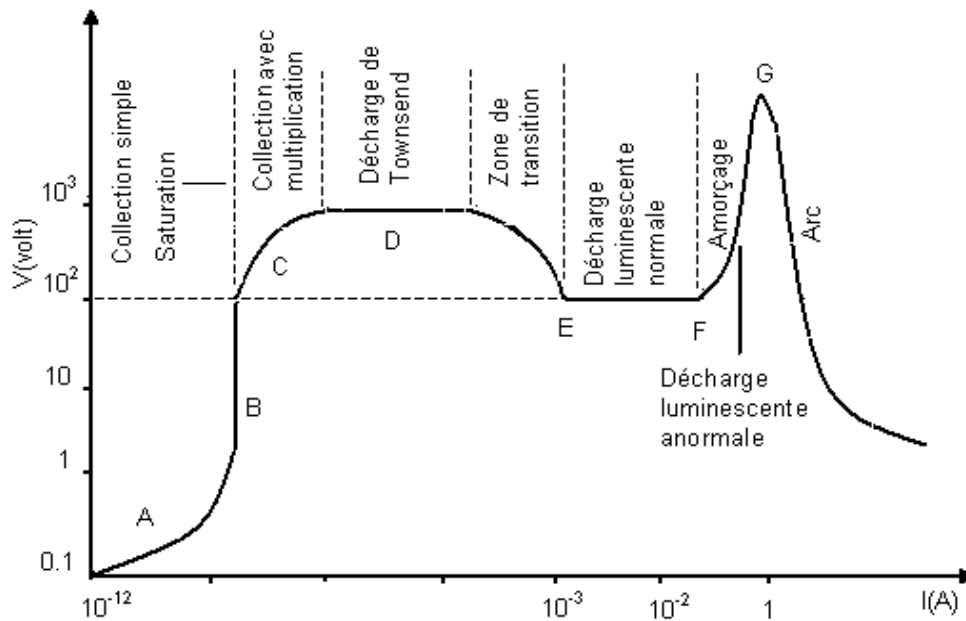
alors que le gaz est le siège d'une décharge. Puisque l'arc électrique peut être défini (de manière volontairement imprécisée) comme une décharge à fort courant, il est possible de créer un arc entre deux électrodes en amorçant une décharge à courant faible et en le faisant croître progressivement. Cela est théoriquement possible en utilisant le montage représenté sur la figure I.7. En définissant rapidement chaque type de décharge, on montrera qu'il existe une continuité des phénomènes qui permet de passer des décharges non autonomes aux décharges d'arcs.



***Figure I.7 :*** Circuit d'alimentation d'un tube à décharge en courant continu.

### ***1.5.1. Décharge non autonome :***

On considère le montage expérimental dans la figure I.7. On applique une tension entre les électrodes aucun courant ne passe. Par un procédé thermique direct ou indirect ou par un rayonnement ultraviolet, on provoque une émission thermoélectronique ou photoélectrique à la cathode, les électrons sont émis et forment une charge d'espace près de la cathode. Si l'on augmente le potentiel  $V$ , on collecte de plus en plus les électrons (partie A de la figure I.8) jusqu'à ce qu'il y aura une saturation (partie B de la figure I.8). Le caractère essentiel de cette décharge est qu'elle n'est pas auto-entretenu et que le courant cesse dès que l'on arrête la production d'électrons par un processus extérieur.



**Figure 1.8 :** Régimes de décharge en courant continu

### ***1.5.2. Zone de collection avec multiplication :***

Lorsqu'on continue à faire croître la tension, un nouveau phénomène apparaît.

Les électrons accélérés dans le champ inter-électrodes acquièrent une énergie suffisante pour ioniser les atomes ou les molécules du gaz. Ils créent ainsi de nouveaux électrons qui sont aussi accélérés et peuvent ioniser d'autres atomes ou molécules. C'est une avalanche qui entraîne une augmentation extrêmement rapide de courant (partie C de la figure 1.8), il peut atteindre la valeur de 1A si la pression est suffisante.

Le courant électrique n'est plus conditionné par l'existence d'un agent ionisant extérieure et n'est limité que par les résistances internes de la source, on passe ainsi en régime de la décharge de Townsend (partie D de la figure 1.8), qui est une décharge autonome ou auto-entretenu.

### ***1.5.3. Décharge de Townsend :***

Comme on peut le voir sur la figure 1.8 cette décharge est caractérisé par une résistance interne dynamique  $\frac{dV}{dI}=0$ . Quelque soit la force électromotrice de la source la différence de potentiel aux bornes de la décharge est fixe et constante. Elle est appelée tension d'amorçage statistique  $V_s$ . La courbe de la figure 1.8 ne peut être décrite que si on fait varier le courant  $I$ .



#### ***1.5.4. Décharge luminescente :***

Lorsque le courant de la décharge augmente la tension commence de décroître, cette partie constitue une zone de transition entre la décharge de Townsend et la décharge luminescente. Dans cette zone on a  $\frac{dV}{dI} < 0$ .

La décharge luminescente est dite normale lorsque  $\frac{dV}{dI} = 0$ , et anormale lorsque  $\frac{dV}{dI} > 0$ . La décharge luminescente normale se caractérise par l'apparition de plusieurs zones luminescentes diffusées et par une différence de potentiel constante entre les électrodes.

#### ***1.5.5. Décharge à haute pression (décharge d'arc) :***

L'augmentation du courant de la décharge s'accompagne d'une augmentation d'une part de la densité du courant  $j$  et d'autre part de la gaine cathodique, les ions perdent leurs énergies par collision et ils en fournissent d'avantage à la cathode dont la température s'élève localement. L'émission thermoionique de la cathode s'effectue à partir d'une région très localisée, appelée spot cathodique. Lorsque cette émission devient stable la partie de la courbe  $V=f(I)$  devient négative. On est donc en régime d'arc.

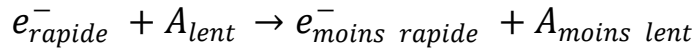
La différence essentielle entre la décharge d'arc et la décharge luminescente se situe au niveau de l'émission cathodique, l'apparition de l'arc est conditionnée par celles des phénomènes thermiques. Lorsque l'émission de courant devient très intense, la température s'élève localement, et contrairement au cas de la décharge luminescente (ou la totalité de la cathode est émissive), l'émission s'effectue ici à partir du spot cathodique [3,7].

### **1.6. Processus de collisions :**

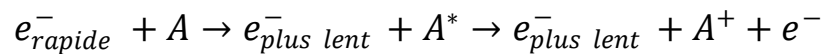
Dans cette section, on va voir les interactions que peuvent subir des électrons émis vers un gaz. Il est cependant important de noter qu'en fonction de la zone qui nous intéresse dans la décharge, et surtout suivant l'objectif de l'étude, on ne va pas tenir compte de tous les processus impliquant les électrons.

De loin la rencontre la plus commune en gaz est entre les paires de particules (Collisions binaires). Quand les particules agissent l'un sur l'autre (se heurte) le moment et l'énergie doivent être conservés. Il y a trois classes claires d'événement :

- *Collision élastique* : la quantité de mouvement est redistribuée entre les particules et l'énergie cinétique total reste inchangée, et aussi par conséquent son énergie interne, par exemple :



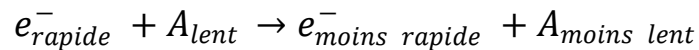
- *Collision inélastique* : la quantité de mouvement est redistribuée entre les particules mais une fraction d'énergie cinétique initiale est transférée à l'énergie interne dans un ou plusieurs particules (c.-à-d. des états ou des ions excités sont formés), par exemple



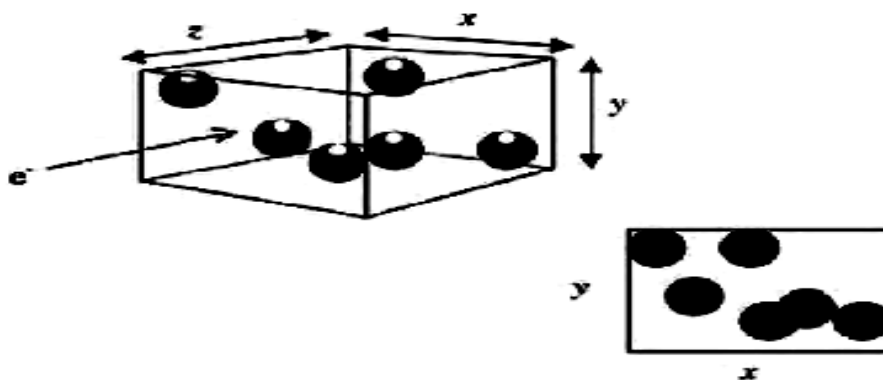
Contrairement à des collisions élastiques, les collisions inélastiques nécessitent un seuil ou un minimum d'énergie.

### ***1.6.1. Collision élastique :***

Dans une collision élastique les électrons de masse  $m$  ne peuvent pas céder beaucoup d'énergie à des particules plus lourdes de masse  $M$ , au mieux une fraction  $2m/M$  néanmoins, cette énergie dépend de l'angle de déviation. Les vitesses peuvent changer en module ou en direction.



Ici une approche plus simple 'd'ordre zéro' est présentée pour expliquer des dispositifs plus généraux. Considérant un électron se déplaçant à travers un certain nombre d'atomes stationnaires d'argon; voir la figure I.9 [7]



**Figure I.9** : Calcul de libre parcours moyen

Seulement la rencontre élastique simple sera traitée ici ainsi les atomes cible apparaissent pendant qu'on suppose que les sphères dures et l'électron se comporte comme masses ponctuelles; les effets résultants de sa charge ne sont pas inclus. La question à adresser est, à partir de quelle distance l'électron peut entrer en collision avec l'atome.

Le nombre d'atomes cible dans le cube xyz est  $n_g xyz$ . Chaque atome présente une section efficace,  $\pi r_{Ar}^2 = \sigma$  en cachant le chemin d'électron. Vu par la face xy la surface totale bloquée par les atomes sera  $n_g xyz \sigma$ . Quand le cube se prolonge jusqu'un libre parcours moyen ( $\lambda$ ), pratiquement la face entière xy sera cachée ainsi

$$(\lambda n_g XY \lambda) = XY \Rightarrow \lambda = \frac{1}{n_g \sigma} \quad (I-4)$$

La section efficace de collision élastique sera

$$\sigma_{el} = \frac{1}{n_g \lambda} \quad (I-5)$$

On peut définir la fréquence de collision en fonction de la vitesse moyenne  $\bar{v}$

$$V = \frac{\bar{v}}{\lambda} \quad (I-6)$$

Soit

$$V = \bar{v} n_g \sigma \quad (I-7)$$

Dans la pratique les sections efficaces ne sont pas réellement indépendantes de l'énergie, même pour les collisions élastiques.

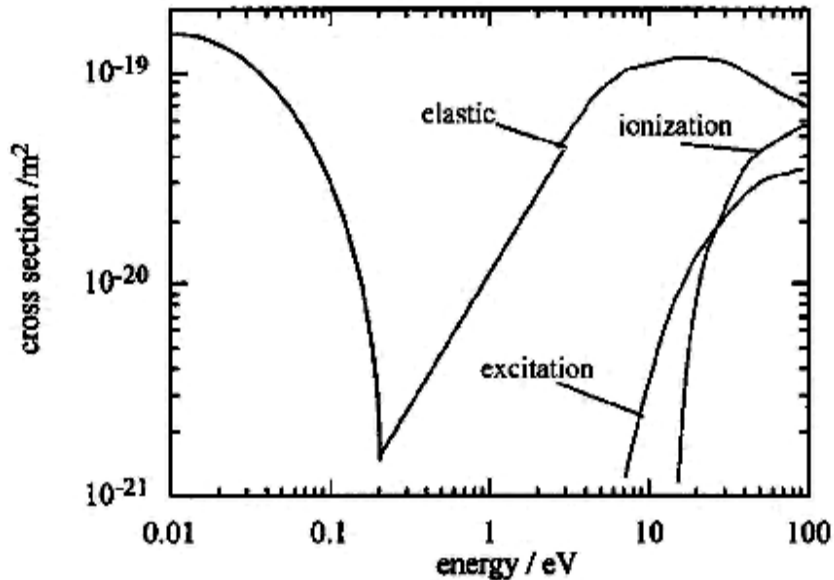
Dans le cas de la dispersion isotrope (artificielle), la fréquence de collision élastique devrait être calculée en utilisant la section efficace de transfert de quantité de mouvement au lieu de la section efficace élastique total; ces deux étant donnés, respectivement, par :

$$\sigma_{tm}(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta, \varepsilon)(1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (I-8)$$

$$\sigma_{et}(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta, \varepsilon) \sin \theta d\theta \quad (I-9)$$

Ou  $\sigma(\theta, \varepsilon)$  est la section efficace différentielle. En fait, de cette façon on assortit le taux net de transfert de quantité de mouvement entre les électrons et les neutres.

La figure I.10 illustre ces dispositifs pour l'argon, montrant également les sections efficaces inélastiques. La section efficace de sphère dure simple est environ  $3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  [5].



**Figure I.10** : Sections efficaces pour l'argon (schéma approximatif) [3].

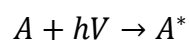
## ***1.6.2. Les interactions inélastiques :***

### ***1.6.2.1 Excitation :***

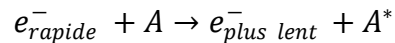
Lorsqu'un atome (ou une molécule) a absorbé suffisamment d'énergie pour qu'un de ces électrons (en général, le plus éloigné du noyau) passe à niveau d'énergie supérieur, on dit que cet atome (ou cette molécule) est excité : son énergie interne a été accrue de la différence d'énergie,  $\Delta U = eV^*$

Les molécules (ou les atomes) d'un gaz peuvent être excités par différentes interactions, on va citer par exemple les cas suivants :

- La température peut exciter les molécules (ou les atomes) du gaz, mais avec des valeurs assez élevées.
- On peut aussi exciter une molécule (ou un atome) par l'absorption d'un photon.



- Les électrons qui arrivent avec des énergies cinétiques supérieures à l'énergie de seuil d'excitation ( $E \geq eV^*$ ) peuvent exciter les atomes (ou les molécules) du gaz diffuseur.



Le tableau I.3 montre des énergies de seuil d'excitation pour quelques gaz.

De la même manière on peut écrire la section efficace d'une collision excitante sous la forme suivante :

$$\sigma_{exc}(\varepsilon) = \frac{1}{n_g \lambda_{exc}(\varepsilon)} \quad (I-10)$$

$n_g$  : La densité de nombre des atomes d'un gaz

$\lambda_{exc}$  : Le libre parcours moyen d'excitation c'est-à-dire la distance en moyen pour qu'un électron participe à une collision excitante.

La quantité  $\sigma_{exc}$  décrit commodément la probabilité des collisions excitantes, étant zéro au-dessous de l'énergie de seuil d'excitation (figure I .10 et tableau I.3) [4].

**Tableau I.3** : Les énergies d'excitation ( $V^*$ ) pour différentes atomes et molécules [3].

Gaz	$V^*(eV)$
H <sub>2</sub>	7.0
N <sub>2</sub>	6.3
O <sub>2</sub>	7.9
Ar	11.7
He	21.2
CO <sub>2</sub>	3.0
NO	5.4
H <sub>2</sub> O	7.6

### 1.6.2.2. Ionisation:

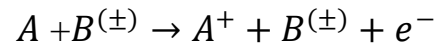
Lorsqu'un atome (ou une molécule) a absorbé suffisamment d'énergie pour qu'un de ses électrons s'échappe à l'infinie, on dit que cet atome (ou cette molécule) a été ionisé, son énergie interne s'est accrue de l'énergie d'ionisation

$$\Delta U = e v_i \quad (I-11)$$

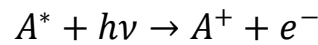
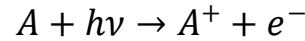
Naturellement  $V_i > V^*$ .

Dans ce qui suit on va citer des cas dans lesquelles on peut voir un évènement d'ionisation :

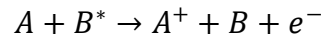
- Le gaz chaud s'ionise (efficacement par l'énergie cinétique du mouvement aléatoire des particules). Puisque 1 eV est équivalent à une température cinétique de 11 000 K, on ne s'attendrait pas beaucoup d'ionisation thermique au-dessous de quelque mille Kelvin. C'est le régime des arcs à haute pression et à l'équilibre thermique,



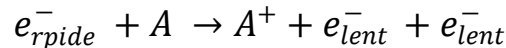
- La photoionisation est toujours associée au rayonnement UV profond, sauf dans le cas des interactions entre les photons et les neutres toujours excités (provisoires) dans les états les plus élevés.



- Les états excités de longue vie (métastables) peuvent être des sources importantes d'ionisation parmi les espèces où l'énergie d'ionisation des espèces A est moins que l'énergie d'excitation des espèces B.



- Le procédé principal d'ionisation résulte des impacts d'énergie élevée entre les électrons et les atomes. Ainsi, un électron avec l'énergie cinétique plus grande que  $eV_i$  pour des espèces particulières peut ioniser ces espèces,



On peut écrire la section efficace d'une collision ionisante sous la forme suivante :

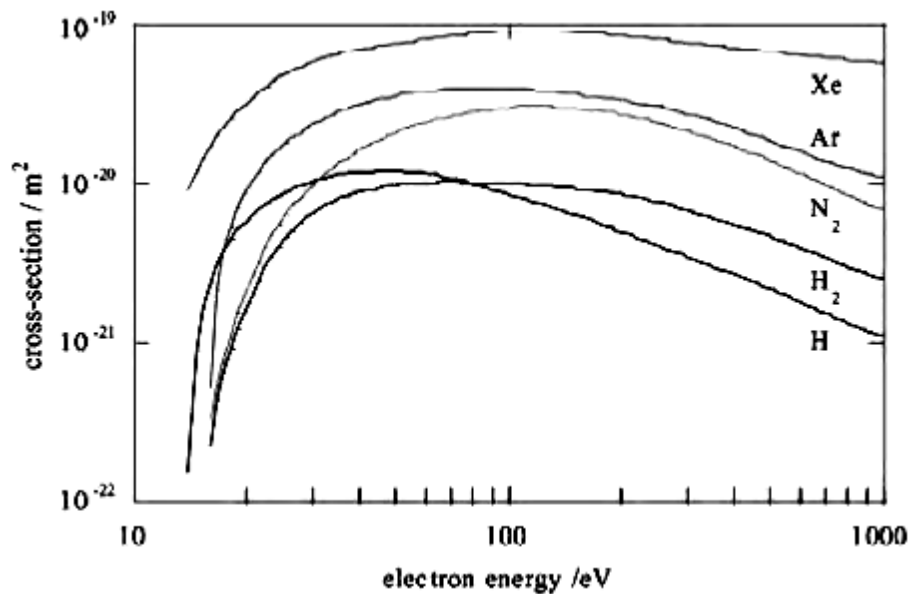
$$\sigma_i(\varepsilon) = \frac{1}{n_g \lambda_i(\varepsilon)} \quad (\text{I-12})$$

$n_g$  : La densité de nombre des atomes d'un gaz

$\lambda_i(\varepsilon)$ : Le libre parcours moyen d'ionisation c'est-à-dire la distance en moyen pour qu'un électron participe à une collision ionisante [4].

La quantité  $\sigma_i(\varepsilon)$  décrit commodément la probabilité des collisions ionisante, étant zéro au-dessous de l'énergie du seuil (figure I.11) [1].

La figure I.11 : montre les sections efficaces d'ionisation pour différents gaz.



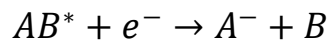
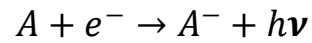
**Figure I.11** : Sections efficaces d'ionisation pour différents gaz.

### I.6.2.3. Attachement d'électron (formation d'ion négatif) :

Suite à une collision, un électron libre peut être capturé par une particule neutre formant ainsi un ion négatif. Le phénomène observé est l'attachement.

Les électrons peuvent perdre pratiquement toute leur énergie cinétique par ce type de collision avec les molécules (ou les atomes) du gaz.

Ce processus dépend de l'énergie d'électron et de la nature du gaz. Par exemple,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $H^-$  et les ions négatifs d'halogène sont aisément formés mais pas  $N^-$ ,  $NO_2^-$  ou ions négatifs des gaz rares. Dans l'attachement



la particule neutre absorbe la totalité de l'énergie cinétique transportée par l'électron plus l'énergie de liaison (affinité  $Ea$ ) libérée au cours de l'attachement.

Les mécanismes d'attachement impliquent la formation des états intermédiaires.

En général, les sections efficaces sont autour de  $10^{-24} \text{ m}^2$ . Les attachements dissociatifs ont des seuils de quelques  $eV$ .

Les ions négatifs peuvent être détruits, par exemple par collision avec des atomes, des électrons, ou des photons. La réaction  $O^{-} + h\nu \rightarrow O + e^{-}$  commence quand  $h\nu \geq 1.5 \text{ eV}$  et  $\sigma \approx 1 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  à  $h\nu \geq 2.75 \text{ eV}$ . Détachement d'un électron de  $H^{-}$  par des débuts légers  $h\nu \geq 0.7 \text{ eV}$ ; il atteint  $4.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  à  $h\nu \geq 1.5 \text{ eV}$  et diminue à des énergies plus élevées [5].



# Chapitre II

## Principes fondamentaux sur les polymères

## **II.1. Historique :**

### **II.1.1. La science des polymères :**

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

### **II.1.2. L'industrie des matières plastiques**

Les matières plastiques sont des matériaux organiques de synthèse fondés sur l'emploi des macromolécules (polymères). Les caoutchoucs sont aussi regroupés sous cette appellation. Matière plastique = résine de base + adjuvants + additifs

Cas du caoutchouc : vers 1839 l'Anglais Thomas Hancock et l'Américain Charles Goodyear découvrent le procédé de vulcanisation du caoutchouc en chauffant du caoutchouc naturel en présence de soufre. Le procédé industriel sera développé à partir de 1850. En dehors du caoutchouc, les premières matières plastiques sont apparues à la fin du XIXème siècle et existaient plutôt à l'échelle artisanale qu'industrielle. Parmi ces matériaux, on peut citer ceux d'origine naturelle comme le Celluloïd (toute première matière plastique, 1870) ou le nitrate de cellulose (coton-poudre ou fulmicoton, produit inflammable utilisé dans les canons).

La Galalith, littéralement « pierre de lait », obtenue à partir de la caséine du lait, et utilisée en remplacement de la corne et de l'écaille dans la fabrication de peignes, de boutons... On trouve des brevets de fabrication de colle à base de caséine dès 1873 et déjà utilisée dans l'ancienne Egypte. De façon générale, les protéines peuvent être considérées comme des polymères naturels, car elles sont constituées d'enchaînement d'acides aminés. Feretti invente le Lannital ou fibre de lait (Brevet Feretti, 1935).

Le véritable essort de la chimie des matières plastique proforme à partir de 1920 par l'exploitation des résines formo-phénoliques (1909, Baekeland = Belge). C'est la naissance de la Bakélite. Il s'agit du premier polymère thermodurcissable entièrement synthétique et ouvre la voie aux résines à base de phénol.

De 1920 à 1940 se développent les résines « phénol/formol » ; l'acétate de cellulose remplace le celluloïd trop inflammable dans des applications type films photo ou cinématographique. Les premières matières thermoplastiques sont dès lors produites en grande quantité.

## **II .2. Organisation d'une macromolécule :**

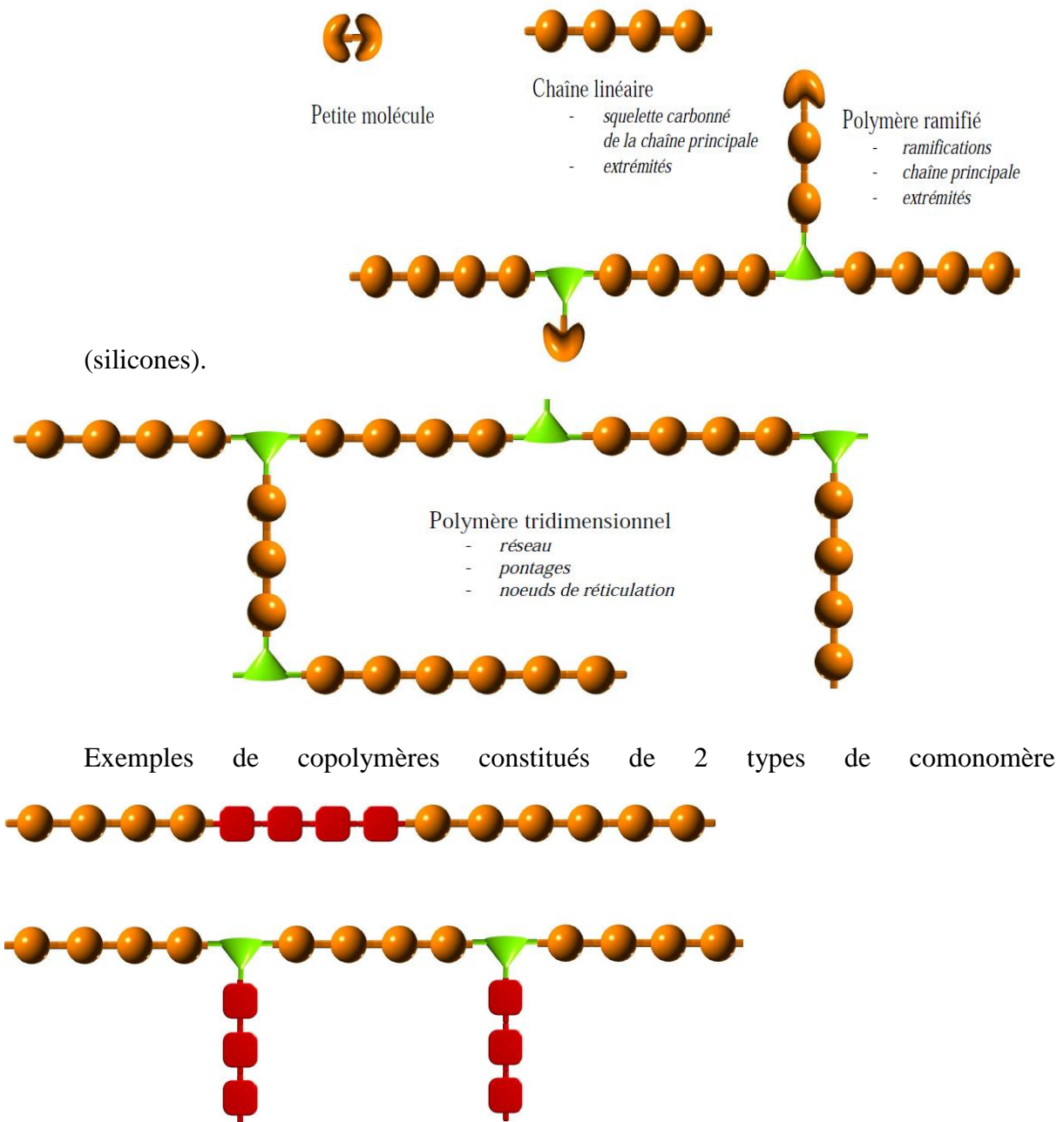
### **II.2.1. Définition d'un polymère :**

Un polymère est une *macromolécule*, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Dans la macromolécule suivante .....A-A-A-A-A-A-A..... = [-A-]<sub>n</sub> l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule.

[-A-] s'appellent motif du polymère. Ainsi, l'éthylène CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> (monomère) conduit par polymérisation par ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère) [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>. La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1 000 000 g.mol<sup>-1</sup>. Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple). La synthèse d'un polymère peut être assimilée à un jeu de construction dans lequel on dispose de pièces élémentaires mono, difonctionnelles ou de fonctionnalité strictement supérieure à 2. On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que la pièce est capable d'établir avec une autre pièce. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères.

### **II.2.2. Polymères organiques :**

Nous parlerons ici uniquement des polymères organiques, c'est à dire ceux réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br., I) ou le soufre, le phosphore...Il existe d'autre polymères ou l'atome de carbone est remplacé par Si



**Figure II.1** : les différents types des polymères organiques

### **II.3. Propriétés physiques :**

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles, sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés,

formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

- **Thermoplastique** : se ramollit lorsqu'on le chauffe au dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP....

- **Thermodurcissable** : commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalith...

- **Elastomères** : ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur T<sub>g</sub>, les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser largement 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial.

Comme on le verra ultérieurement, la densité, T<sub>f</sub>, T<sub>g</sub> sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en augmentant l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente une haute densité (PEHD) et donc un point de fusion 20°C plus élevé que le PE ramifié basse densité (PEBD).

### II.3.1. Les matériaux polymères :

Il ya deux classes de matériaux :

a) **Les polymères thermoplastiques** : (polymères qui se ramollissent par chauffage et qui se figent par refroidissement, pouvant donc subir plusieurs fois des transformations réversibles). Lorsqu'on apporte de l'énergie thermique il y a rupture des liaisons intermoléculaires faibles entre les chaînes macromoléculaires ce qui leur permet de glisser les unes par rapport aux autres et au matériau de se déformer. Le thermoplastique qualifie un polymère susceptible d'être, de manière répétée, ramolli par chauffage et durci par refroidissement. A l'état ramolli, il pourra être mis en forme par injection, extrusion ou formage dans un moule.

- ✓ État amorphe : Absence d'ordre des chaînes moléculaires
- ✓ État cristallin : Existence d'un ordre à grande distance

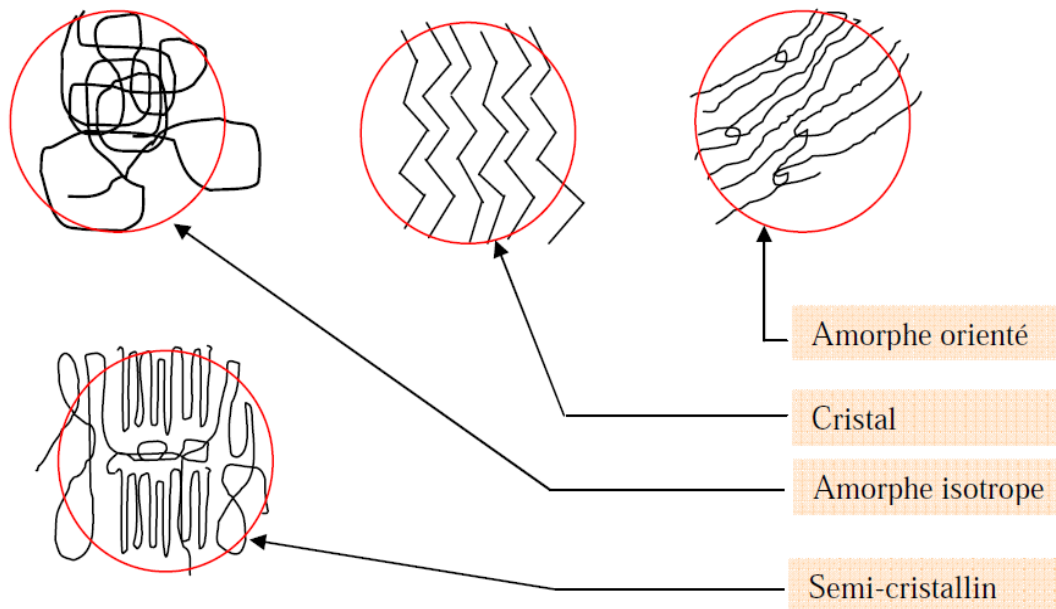
**b) Les polymères thermodurcissables :** (polymères dont la forme se fixe par chauffage et ne pouvant subir de transformations réversibles). Ils sont mis en forme lors d'une réaction chimique de polymérisation, il y a formation d'une macromolécule tridimensionnelle, par chauffage : chaînes carbonées reliées entre elles (ponts) par des liaisons covalentes : c'est la réticulation. Les chaînes forment un maillage serré. Ils restent rigides jusqu'à décomposition thermique complète (les chaînes carbonées sont détruites en même temps que les ponts.) Le thermodurcissable qualifie un polymère ne pouvant être mis en oeuvre qu'une seule fois et qui devient infusible et insoluble après polymérisation. Une fois durci, leur forme ne peut plus être modifiée.

***Les principaux polymères thermodurcissables :***

Les polyesters insaturés, les époxydes, les phénoliques, Les aminoplastes, Les polyimides et les caoutchoucs.

**II.3.2. Structure supramoléculaire :**

Dans un matériau polymérique, Les macromolécules sont disposées suivant deux régions différentes : Région amorphe et région cristalline



***Figure II.2 : les structures des macromolécules***

## **II.4. Enchaînement des unités constitutives (mères) :**

### **II.4.1. Les homopolymères :**

$[-A-]_n$ , n unités constitutives liées entre elles par des liaisons covalentes. ....A-A-A-A-A-A..... Exemple du PVC.  $(CH_2-CHCl)_n$  Il peut donner lieu à des enchaînements réguliers (tête à queue) ou irréguliers (tête à tête ou queue à queue)

« Tête à queue » : ... $CH_2-CHCl-CH_2-CHCl$ ...

« Queue à queue » : ... $CH_2-CHCl-CHCl-CH_2$ ...

### **II.4.2. Les copolymères :**

les polymères sont constitués de deux (ou plus) unités constitutives nommées A, B, C etc....

- ***copolymères statistiques (statistical copolymers) :***

A et B se répartissent en suivant une statistique. Les copolymères désordonnés (Random) font partie de cette famille.

-A-A-B-A-B-A-B-B-B-A-A-B-

- ***copolymères alternés (alternating copolymers) :***

Les deux motifs alternent régulièrement -A-B-A-B-A-B-A-

- ***copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc (block copolymers) :***

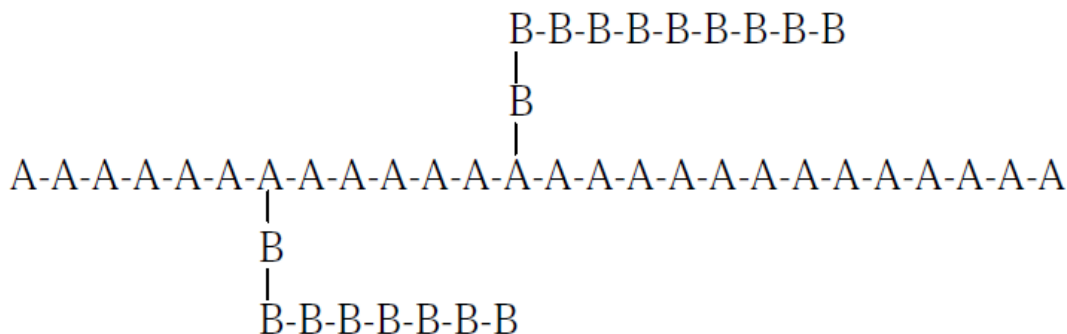
Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B: dibloc [AB]

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A : tribloc [ABA]

- *copolymères séquencés et greffés (graft copolymers) :*

Exemple le plus simple : une chaîne d'un homopolymère principal, sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées



## **II.5. Isomérisie de configuration :**

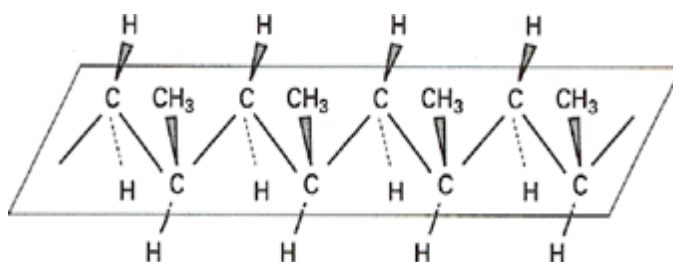
### **II.5.1. Tacticité :**

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques ; il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalents R le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à l'autre.

Prenons le cas de l'éthylène et du PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène. R peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH<sub>3</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Le groupement R rend le monomère asymétrique ; Il y a plusieurs façons de le lier sur le squelette de la chaîne (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–)<sub>n</sub>:

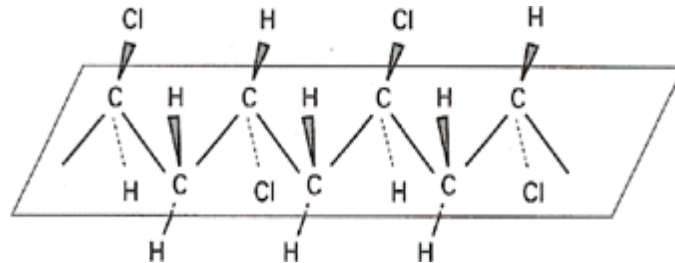
- les radicaux R sont tous du même côté du plan : on a un polymère *linéaire isoactique*.



**Figure II.3 :** Polypropylène isoactique



- les radicaux R sont situés alternativement de part et d'autre du plan : le polymère est *linéaire syndiotactique*.



**Figure II.4 :** PVC Syndiotactique

- les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est *linéaire atactique*

La perfection de la stéréorégularité des polymères synthétiques n'existe pas ; on observe seulement une tendance plus ou moins grande à un type de régularité stérique.

Conséquences sur les propriétés des polymères :

- l'encombrement des groupes R gouverne la mobilité des chaînes moléculaires, son influence est importante sur les propriétés thermomécaniques.

- Les molécules régulières peuvent se ranger côte à côte pour former des structures cristallines : augmentation de  $T_f$

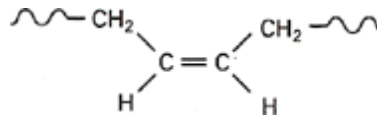
- les molécules atactiques donnent des matériaux amorphes et peu denses

### II.5.2. Isomérisie cis-trans :

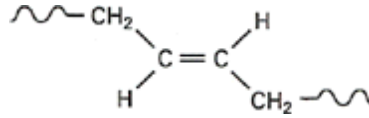
Certaines polymérisations, comme celle des diènes conjugués, [le butadiène-1,4 –  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - en particulier] peuvent donner lieu au maintien de doubles liaisons dans le squelette macromoléculaire.

Polybutadiène polymérisé en 1-4  $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$  la rigidité des groupements éthyléniques  $-\text{CH}=\text{CH}-$  fixe l'orientation relative de leurs deux substituants macromoléculaires qui peuvent être :

- soit en positions *cis* :



- soit en position *trans* :



Lorsqu'il y a répétition régulière de l'un ou de l'autre type de structure, il y a régularité configurationnelle, donc **polymère stéréorégulier**. Un changement de configuration nécessite la rupture de deux liaisons covalentes et l'on peut admettre que la structure configurationnelle d'une macromolécule ne peut changer sans qu'il y ait destruction du squelette macromoléculaire [11].

## **II.6. Dimensions et masses des macromolécules :**

### **II.6.1 moyenne en nombre :**

La masse molaire  $M$  d'une macromolécule est égale au produit de la masse  $M_0$  du motif élémentaire par le degré de polymérisation  $DP$  :

$$M = M_0 DP \quad (\text{II-1})$$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son degré de polymérisation moyen en nombre  $\overline{DP}_n$ , égal au rapport du nombre de motifs élémentaires au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe  $i$  espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par :

- son degré de polymérisation  $DP_i$  ;
- sa masse molaire  $M_0 DP_i$  ;
- Le nombre  $N_i$  de macromolécules qui le constituent

Le **degré de polymérisation moyen en nombre** est défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce de macromolécules qui le constituent.

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de macromol écules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{II-2})$$

La **masse molaire moyenne en nombre** est également la moyenne en nombre des masses  $M_i$  de chaque espèce  $i$  et se déduit du  $\overline{DP}_n$  par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{II-3})$$

On peut également définir la **masse molaire moyenne en nombre à partir des fractions massiques**  $W_i$  de chaque espèce  $i$  présente dans le polymère :

$$\overline{M}_0 = \frac{1}{\sum_i W_i / M_i} \quad (\text{II-4})$$

Dans le cas des copolymères, le degré de polymérisation reste défini, mais la différence de masse des motifs structuraux ne permet pas de relier de façon simple le degré de polymérisation et la masse moyenne du polymère. Dans ce cas, seule la masse demeure accessible à l'expérience.

### II.6.2. Moyenne en poids :

Un raisonnement analogue peut s'appliquer non plus au nombre  $N_i$ , mais au poids  $p_i$  de l'espèce  $i$ . Le degré de polymérisation moyen en poids  $\overline{DP}_W$  se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce  $i$ , affectés d'un coefficient égal au rapport du poids de l'espèce  $i$  au poids total du polymère :

$$\overline{DP}_W = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromol écules}} = \frac{\sum_i p_i DP_i}{\sum_i p_i} \quad (\text{II-5})$$

La masse molaire moyenne en poids est également la moyenne en poids des masses  $M_i$  de chaque espèce  $i$  et se déduit du  $\overline{DP}_W$  par :

$$\overline{M}_W = M_0 \overline{DP}_W = \sum_i M_i \left( \frac{p_i}{\sum_i p_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{II-6})$$

On peut également définir la masse molaire moyenne en poids à partir des fractions massiques  $w_i$  de chaque espèce  $i$  présente dans le polymère :

$$M_W = \sum_i W_i M_i \quad (\text{II-7})$$

### II.6.2.1. Masse moyenne d'ordre Z :

De l'allemand « Zentrifuge » car obtenu par des méthodes de mesure particulières comme la centrifugation. La distribution radiale des molécules résulte de l'équilibre entre la sédimentation et la diffusion et donc dépend de M. Cette moyenne d'ordre supérieur appelée masse molaire moyenne en z  $\bar{M}_Z$  est donnée par :

$$\bar{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \text{ou} \quad \bar{M}_Z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} \quad (\text{II-8})$$

et

$$\bar{M}_{Z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad \text{ou} \quad \bar{M}_{Z+1} = \frac{\sum_i W_i M_i^3}{\sum_i W_i M_i^2} \quad (\text{II-9})$$

On peut définir sur cette base des moyennes d'ordre supérieur (masse molaire moyenne en z+1...) comme  $M_{Z+1}$ .

Résumé sous forme d'un tableau : **Tableau II.1**

Formule générale	valeur de $\alpha$	Masse moyenne	Méthode de détermination
$\bar{M}_\alpha = \frac{\sum N_i M_i^\alpha}{\sum N_i M_i^{\alpha-1}}$	1	$\bar{M}_n$	Osmométrie – Dosage
	2	$\bar{M}_w$	Diffusion de la lumière
	3	$\bar{M}_z$	Ultracentrifugation

### II.6.3. Indice de polymolécularité :

L'indice de polymolécularité (parfois mal nommé polydispersité)  $I_P$  d'un polymère est le rapport  $\bar{M}_W / \bar{M}_n$ . Il caractérise la dispersion de la masse molaire du polymère. Les masses

molaires moyennes définies précédemment égales dans le cas d'une substance isomoléculaire, s'écartent d'autant plus que l'hétérogénéité du polymère est grande tout en restant dans l'ordre suivant :

$$\bar{M}_n < \bar{M}_W < \bar{M}_z < \bar{M}_{z+1} \quad (\text{II-10})$$

La valeur de  $\bar{M}_n$  est très influencée par les faibles masses  $M_i$  tandis que  $\bar{M}_W$  a *fortiori*  $\bar{M}_z$  et  $\bar{M}_{z+1}$  sont dépendantes de la quantité relative de fortes masses  $M_i$ .

$$I_P = \frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_n} \quad (\text{II-11})$$

Cet indice égal à l'unité pour un polymère théorique isomoléculaire, varie de 1,01 pour des polymères de distribution très étroite (polymérisation anionique *vivante*) à 2 pour des polymères classiques (polymérisations cationique et radicalaire, polycondensation) et jusqu'à 30 ou 50 pour des polymères dont la polymérisation a lieu avec beaucoup de réactions de transfert.

## **II.7. Effet de la température sur l'état structural : $T_g$ ,**

### **$T_f, T_d$**

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité : les rotations autour des liaisons C-C du squelette des chaînes sont plus aisées (changements de conformations). Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals, diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

Nous considèrerons que la température de transition vitreuse d'un matériau  $T_g$ , est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation. La température  $T_g$  est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques. Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une température de fusion,  $T_f$ , au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse,  $T_g$  en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats. Au

dessus de  $T_g$ , les liaisons secondaires (Van der Waals) non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés.

### **II.7.1. État vitreux : $T < T_g$**

Dans une phase cristalline, les molécules sont rangées et alignées. Elles n'ont en revanche aucun ordre dans une phase vitreuse : elles forment des pelotes enchevêtrées. La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère à tous les polymères en général une bonne rigidité, une bonne résistance mécanique, et une faible capacité de déformation.

### **II.7.2 État caoutchoutique : $T_g < T < T_f$ ou $T_d$**

Il est dû à la phase amorphe et existe dans la quasi totalité des polymères. Il démarre généralement aux alentours de la température de transition vitreuse  $T_g$  et il est limité supérieurement par la température de fusion des zones cristallines si elles existent ou par la température de décomposition thermique  $T_d$ .

Dans cet état la phase cristalline n'évolue pas et sa structure reste identique à ce qu'elle était à  $T < T_g$ . La phase amorphe subit des changements : l'activation thermique provoque un déplacement des molécules, une rupture des liaisons de faibles énergies entre les molécules et une augmentation du volume du polymère. Il en résulte une grande facilité de mouvement des molécules.

### **II.7.3. État fluide : $T_f < T < T_d$ :**

Cet état ne concerne que les thermoplastiques. La phase cristalline n'existe plus car  $T > T_f$ , il n'y a plus qu'une phase amorphe. Toutes les molécules (celles provenant de la phase amorphe et celle provenant de la phase cristalline) forment des pelotes. Les nœuds d'enchevêtrement disparaissent par reptation, le matériau s'écoule comme un fluide. Le polymère est malléable : peu de résistance mécanique, peu rigide...

## II.7.4. Ce qui influence la $T_g$ :

Structure à l'échelle moléculaire :

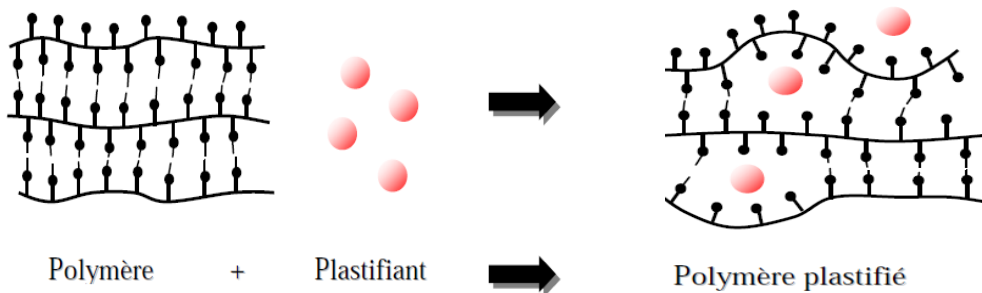
- pour les polymères à squelette aliphatique :

- liaisons de faible énergie,  $T_g$  augmente quand la polarité augmente
- L'encombrement des groupes latéraux :  $T_g$  augmente avec la gêne stérique des groupements latéraux

- pour les polymères à squelette aromatique : c'est le rapport plaques rigides/rotules qui joue le rôle principal.  $T_g$  augmente avec la rigidité de la chaîne.

Structure à l'échelle macromoléculaire :

- influence de la masse molaire pour les polymères linéaires
- influence de la densité de réticulation pour les polymères tridimensionnels
- copolymérisation  $T_{gA} < T_{gAB} < T_{gB}$
- plastification : augmentation du volume libre [12]



**Figure II.5** : polymère plastifié [11]

## II.8. Synthèse des polymères :

2 types de réactions de polymérisation :

- **La polymérisation par étapes** : les macromolécules formées par réactions par étape, entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (mono, di, tri, tétra, etc -mère).

- **La polymérisation en chaîne** : un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne ne peut croître que par réaction d'un

monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance.

### II.8.1. La polymérisation par étapes :

Polymères formés par réactions successives entre 2 fonctions chimiques (X, Y,...) portées par des molécules comportant au moins 2 fonctions chimiques. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur, elles s'arrêtent quand on refroidit le milieu actif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est entièrement consommé.

Exemples : polyesters, polyamides (nylon), polyuréthanes, résines époxydes, phénoplastes

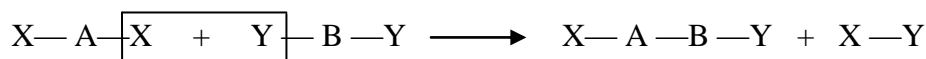
Polymérisations par étapes, 2 types :

- **polycondensation** : élimination d'une petite molécule à chaque étape, comme une molécule d'eau

- **polyaddition** : les monomères réagissent sans perte de molécules

#### II.8.1.1. Synthèse de molécules linéaire par polymérisation par étapes de molécules bifonctionnelles (Thermoplastiques) :

a) 2 monomères possédant chacun un type de fonction chimique (X, Y) :

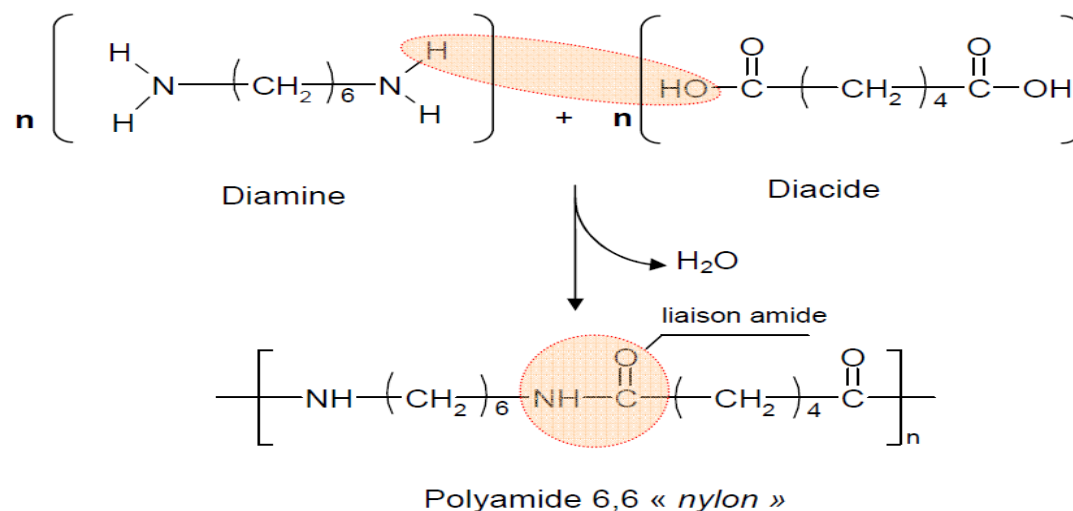


	Monomère	monomère	dimère bifonctionnel
Dimère		monomère	trimère
Dimère		dimère	tétramère
n-mère		m-mère	(n+m)-mère

**Synthèse du nylon par polycondensation (élimination d'une molécule d'eau) :**

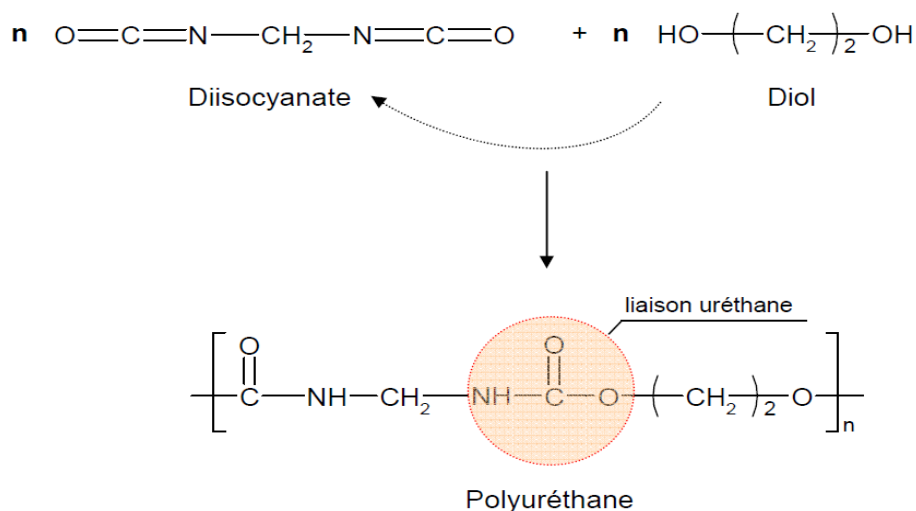


L'un des monomères possède 2 fonctions amine (-NH<sub>2</sub>), l'autre monomère contient 2 fonctions acide carboxylique (-CO<sub>2</sub>H)



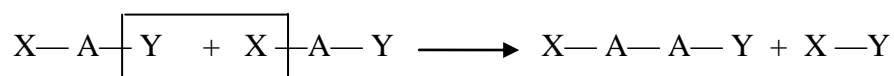
**Figure II.6 :** synthèse de nylon par polycondensation

**Synthèse de polyuréthane par polyaddition :**



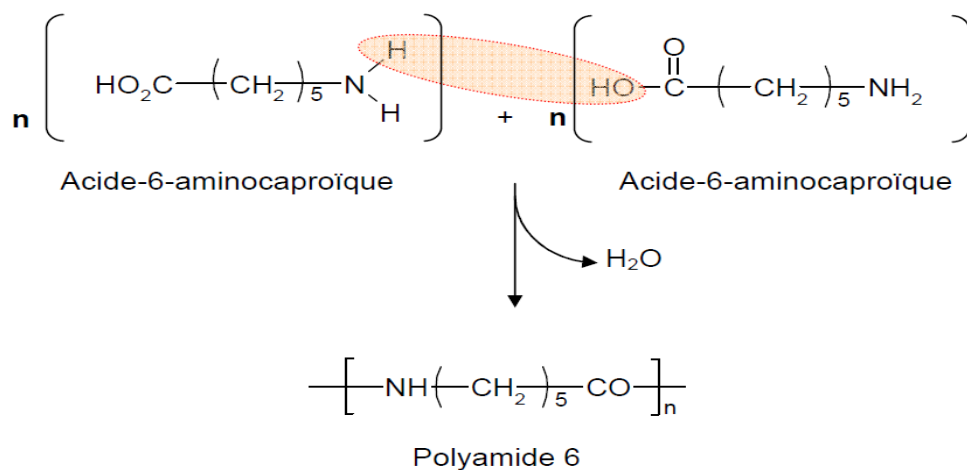
**Figure II.7 :** synthèse de polyuréthane par polyaddition

**b)** 1 seul monomère possédant 2 types de fonction chimique (X, Y) :



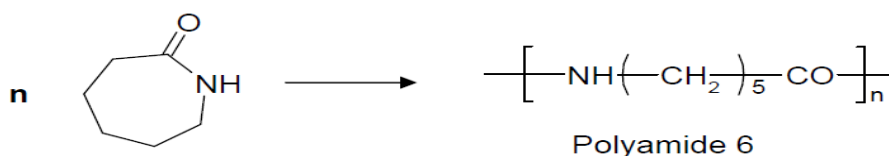
### *Synthèse du nylon par polycondensation de l'acide-6-aminocaproïque :*

Le monomère possède une fonction amine (-NH<sub>2</sub>) et une fonction acide carboxylique (-CO<sub>2</sub>H)



**Figure II.8** : *synthèse du nylon par polycondensation*

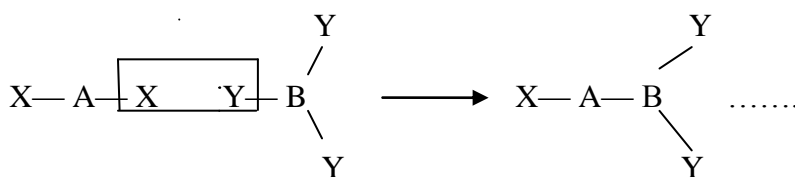
### *Synthèse du nylon par polyaddition du caprolactame :*

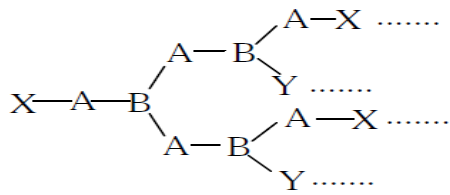


**Figure II.9** : *synthèse du nylon par polycondensation*

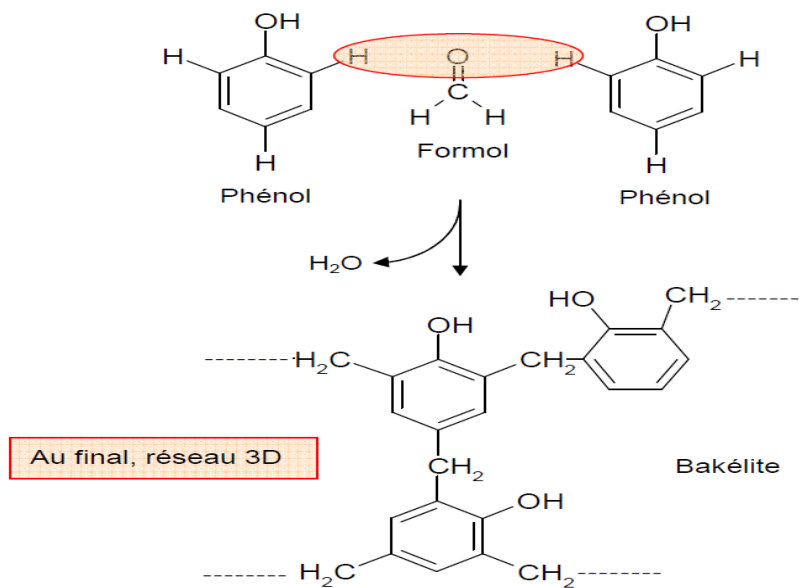
### **II.8.1.2. Synthèse de molécules tridimensionnelle par polymérisation par étapes de molécules ayant plus de deux fonctions (Thermodurcissables) :**

En règle générale, il faut au moins un monomère bifonctionnel et un monomère trifonctionnel. Le système peut cependant être plus compliqué.





**Synthèse de la Bakélite : polycondensation à partir du phénol et du formol. Famille des phénoplastes :**



**Figure II.10** : synthèse de la bakélite

### II.8.2 La polymérisation en chaîne :

- **Généralités :**

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si on appelle  $M_n^\ominus$  une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



Le point indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, pour augmenter la taille de la chaîne. L'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes : l'initiation (ou amorçage), la propagation (ou croissance) et la terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- la polymérisation **radicalaire**
- la polymérisation **ionique**

### II.8.2.1. la polymérisation radicalaire :

a) *l'initiation* :

Cette étape désigne la formation d'un centre actif sur une molécule de monomère M. Elle se produit en 2 temps :

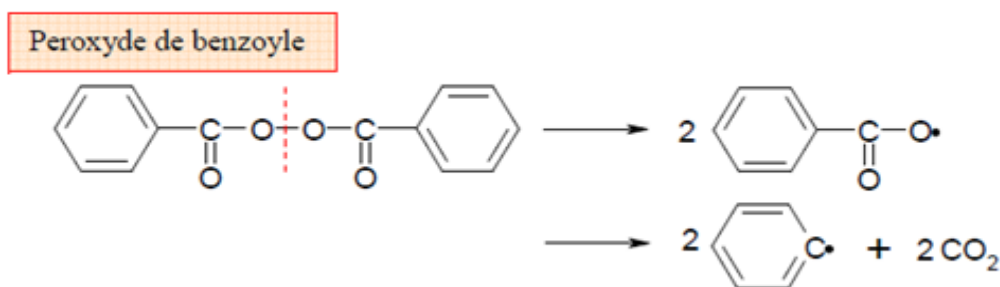
- formation d'un radical libre  $R^\bullet$  partir d'une molécule d'initiateur I



- addition du radical libre sur une mole de monomère M ; elle porte alors un centre actif



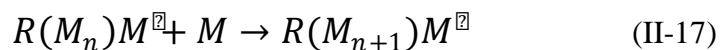
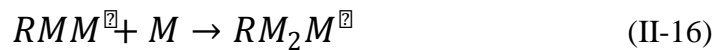
### Radicalaires



**Figure II.11** : radicalaire

b) *la propagation :*

Il s'agit de l'étape où se répète un grand nombre d'additions successives de molécules monomères M, sur le centre actif formé. Le temps nécessaire pour ajouter un monomère est très bref : il est de l'ordre de la milliseconde. Par suite plusieurs milliers d'additions peuvent s'effectuer en quelques secondes.



c) *la terminaison*

A ce stade la croissance de la chaîne de polymère s'arrête. Il y a disparition du centre actif. Les réactions de terminaison sont bimoléculaires sur 2 molécules en croissance.

Le mécanisme est :

- Soit une **combinaison**
- Soit une **dismutation** : transfert d'un atome H

### II.8.2.2. la polymérisation ionique :

Le centre actif est constitué par un ion et non plus un radical libre. Il existe 2 types de réactions de polymérisation ionique :

- *polymérisation cationique* : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge positive
- *polymérisation anionique* : polymérisation cationique : le carbone du centre actif de la chaîne en croissance porte une charge négative.

## **II .9. Les techniques de polymérisation :**

### **II .9.1. Polymérisation en masse :** exemple : PS cristal, PEbd, PMMA, PVC...

Monomère pur auquel l'initiateur est ajouté directement (il y est donc soluble). Le polymère précipite ou non dans le milieu réactionnel. Le contrôle de la réaction est délicat : contrôle difficile de la température. Pour contrôler T°C et degré de polymérisation on effectue la polymérisation en 2 étapes prépolymérisation jusqu'à 30-40% de la conversion puis polymérisation finale dans un réacteur adapté au contrôle thermique. En polycondensation, on chauffe beaucoup (200-300°C), on utilise un vide partiel pour éliminer les réactifs parasites, (et déplacer l'équilibre) ou on travaille sous gaz inerte à pression atmosphérique (éviter les transferts). Quelques exemples de polycondensation à 25°C avec des composés très réactifs : R-CO-Cl ; diisocyanates....

- Pas de solvant, pas de sous produits pour la radicalaire
  - Le polymère obtenu est pur
  - Quand le polymère précipite dans le monomère (PAN, polychlorure de vinylidène  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ).
- 
- Difficulté d'évacuation des calories produites par la réaction
  - Pour radicalaire : + de transferts intramoléculaires donnant des ramifications.

### **II.9.2 Polymérisation en solution :**

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Intéressant quand le solvant du monomère est non solvant du polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation).

C'est un procédé industriel utilisé quand il n'y a pas besoin d'éliminer le solvant (utilisation directe du polymère) : c'est le cas des colles et peintures. Ex. radicalaire PAN, PVAc, Esters acycliques..., Ex. polycondensation PC, PU, qq PA et PEsters à Pf élevés.

- Dissipation thermique, maîtrise de la température de réaction
- Quand le polymère précipite dans le solvant
- Si le polymère ne précipite pas dans le solvant, il faut le précipiter et le laver
- Coût car solvant pur sans impureté réactives
- Toxicité, élimination des déchets produits (solvants)

- Réaction assez lente
- Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées.

### **II.9.3. Polymérisation en suspension :**

Très utilisée pour la radicalaire. Le monomère et le polymère sont insolubles dans le dispersant. Le monomère est dispersé (10-25%) dans le non solvant (comme l'eau) sous vive agitation. La taille des gouttelettes est contrôlée soigneusement par ajustement de paramètres tels que la concentration, la vitesse d'agitation, l'utilisation d'adjuvants... On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse.

Compte tenu de la dispersion, les échanges thermiques entre le liquide et les parois du réacteur sont bons. En fin de réaction, le polymère est récupéré sous forme de perles lavées et séchées. Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes), efficacité moindre car l'amorceur est détruit. Exemples : PVC (70% de la production), PS expansé, PMMA, PAN, PVAc, polyisoprène, PV2P

- Dissipation thermique (dispersant)
- Milieu aqueux, donc pas de solvants organiques en général
- Le polymère est récupéré facilement sous forme de granulés
- Quand amorceur soluble dans le monomère (efficacité #polymérisation en masse)
- Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes) il peut être dégradé
- Polymère obtenu pas tout a fait pur : reste eau et autre agents

Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées

### **II.9.4. Polymérisation en phase gazeuse (+ anecdotique) :**

Le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé. Les particules de catalyseur sont en suspension dans le courant gazeux. Il se produit alors des réactions comme dans la polymérisation en masse. Cette méthode utilisée pour le PP et le PEHD a permis des réductions d'investissements intéressants [12].

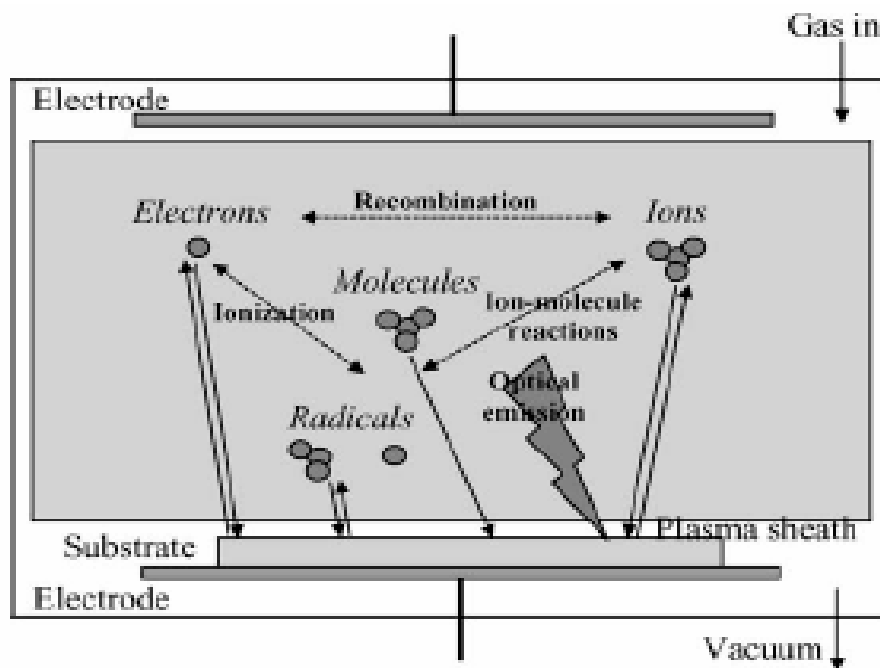
# Chapitre III

Traitement des surfaces polymères par plasma



### III.1. INTERACTIONS PLASMA-SURFACE ET MODIFICATIONS DE SURFACE DE POLYMERE :

Les réactions élémentaires à la surface d'un matériau lors d'un traitement de surface ont été étudiées par plusieurs groupes de recherches aujourd'hui. Il est généralement admis que les radicaux, les ions et les photons jouent un rôle important dans le transfert d'énergie du plasma à la surface du matériau. Cette section porte sur les différentes interactions plasma/surface et leurs importances pour les traitements de surface de polymère.



**Figure III.1 :** Schéma des interactions plasma-surface

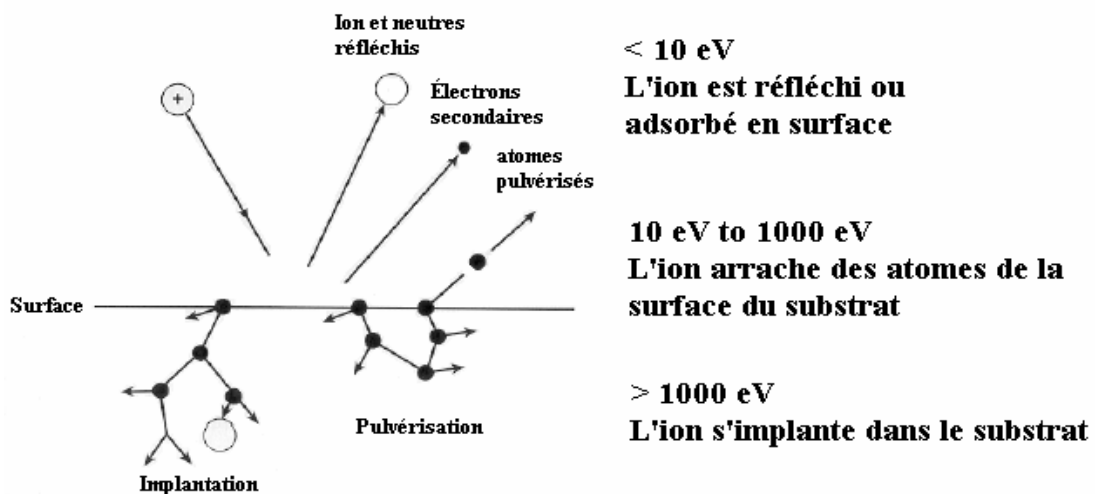
### III.2. Interactions des ions positifs avec la surface :

Plusieurs des méthodes utilisés pour le traitement de surface mettent à profit le bombardement d'ions positifs très énergétiques qui peuvent atteindre des énergies de l'ordre de 10 et 1000 eV sur la surface. Bien que les ions à l'intérieur du plasma aient plutôt des énergies moyennes proches de la température ambiante du gaz, leur grande accélération à travers la gaine leur permet d'atteindre ces hautes énergies. Les ions avec cette énergie, lors de la collision avec la surface solide, peuvent causer des changements importants des

propriétés de la surface. Par exemple, un ion ayant une énergie en deçà de 10 eV peut être aussi bien réfléchi qu'adsorbés sur la surface. Lorsqu'un ion ayant une énergie entre 10 et 1000 eV frappe la surface, il provoque une pulvérisation physique des atomes de la surface et produit des électrons secondaires; il s'agit probablement du phénomène le plus fréquent pour les traitements de surface.

L'énergie de l'ion est transférée aux atomes du réseau, créant une cascade de déplacement des atomes dans le réseau. Ces atomes dans le réseau qui acquièrent assez d'énergie pour surpasser l'énergie de surface sont éjectés de celle-ci. Si l'on augmente l'énergie des ions, le taux de pulvérisation augmente mais à des énergies plus grandes qu'un keV, le taux de pulvérisation redescend puisque l'ion incident dissipe son énergie trop profondément dans le substrat; il s'agit alors d'implantation ionique. La pulvérisation physique et l'implantation ionique due aux ions énergétiques sont probablement les deux conséquences les plus importantes pour les applications de traitements de surface par plasma. Il existe cependant d'autres phénomènes.

La cascade des mouvements des atomes dans la matrice résultant d'une collision ion-solide peut promouvoir les réactions chimiques qui ne se seraient pas produites dans des conditions normales à la température de la surface (ex : décapage réactif assisté par bombardement ionique). Également, le bombardement ionique incite le mélange des atomes près de la surface par transfert de moment cinétique et par diffusion. C'est une des raisons pour la meilleure qualité et homogénéité des films déposés par plasma en présence d'un bombardement ionique.



**Figure III.2 :** Schéma des interactions ions positifs/surface

## II.3. INTERACTIONS DES RADICAUX ET DES NEUTRES AVEC LA SURFACE :

---

Un plasma permet de générer des flux uniformes assez importants de neutres et de radicaux sur la surface. Il produit aussi des radicaux sur la surface qui en font des sites préférentiels pour les réactions chimiques avec les espèces réactives dans le gaz. La proportion de neutres par rapport aux espèces chargées dans un gaz partiellement ionisé fait en sorte que les traitements de surface sont souvent dominés par l'effet des neutres et des radicaux .

Cet aspect des plasmas est tout aussi important pour le traitement de surface que le bombardement ionique. Cela permet de modifier les propriétés de la surface d'une façon contrôlée en fonction des gaz utilisés car ces interactions peuvent être hautement sélectives chimiquement. Par contre, puisque les radicaux arrivent sur la surface du substrat de façon aléatoire, les interactions des radicaux et neutres avec la surface effectuent quasiment toujours un traitement isotrope, contrairement au bombardement ionique qui lui est directionnel en fonction du champ électrique.

### III.3.1. INTERACTIONS IONS NEGATIFS ET ELECTRONS AVEC LA SURFACE :

---

L'impact des ions négatifs et les électrons est souvent négligé dans une discussion des traitements de surface par plasma puisque le potentiel de la décharge est souvent plus positif que le potentiel des surfaces en contact avec la décharge. À cause des forces électrostatiques, les ions négatifs et les électrons présents dans le plasma ne sont pas capables d'atteindre la surface traitée. Cette généralisation n'est pas tout à fait correcte puisqu'on a pu observer l'effet des ions négatifs dans certaines décharges à basse fréquence dans des gaz électronégatifs. Cependant, en général, l'effet des ions négatifs et des électrons est considéré négligeable et il n'y aura donc pas de discussion sur leurs impacts sur les traitements de surface.

### **III.3.2. Interactions des photons avec la surface :**

Les nombreuses collisions dans un plasma en font un milieu très riche pour la production de photons. On peut même parfois distinguer le gaz utilisé par la couleur de la décharge. Les photons émis par un plasma ont des énergies allant de l'ultraviolet de très haute

énergie (vacuum UV ou VUV,  $\lambda < 180$  nm) à l'infrarouge lointain [10]. Pour les métaux et les céramiques, les photons de cette gamme d'énergie n'interagissent pas significativement avec leurs surfaces et donc leurs impacts sont négligés. Pour les polymères par contre des effets importants peuvent se produire selon la longueur d'onde des photons qui interagissent avec la surface. Par exemple, les radiations infrarouges ne modifient pas la surface du polymère mais peuvent être absorbées et dissipées sous forme de chaleur dans le polymère. Les radiations dans le visible ne sont que faiblement absorbées et ne produisent pas de réactions chimiques intéressantes. Par contre, les radiations VUV peuvent être fortement absorbées par les polymères et provoquer la scission des liens chimiques dans le polymère. La scission et la recombinaison des radicaux générées par VUV créent des doubles liens et de la réticulation dans le polymère. De plus, l'utilisation d'un gaz de monomères pour le plasma peut conduire à l'absorption de radiations UV et initier des réactions de polymérisation dans le plasma. La déposition de ces oligomères sur le substrat peut créer un recouvrement polymérique sur le substrat avec une composition chimique unique. L'effet des UV n'est donc pas négligeable lorsqu'on parle de traitements de surface sur des polymères ou lors de polymérisation par plasma.

### **III.3.3. Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD à pression atmosphérique :**

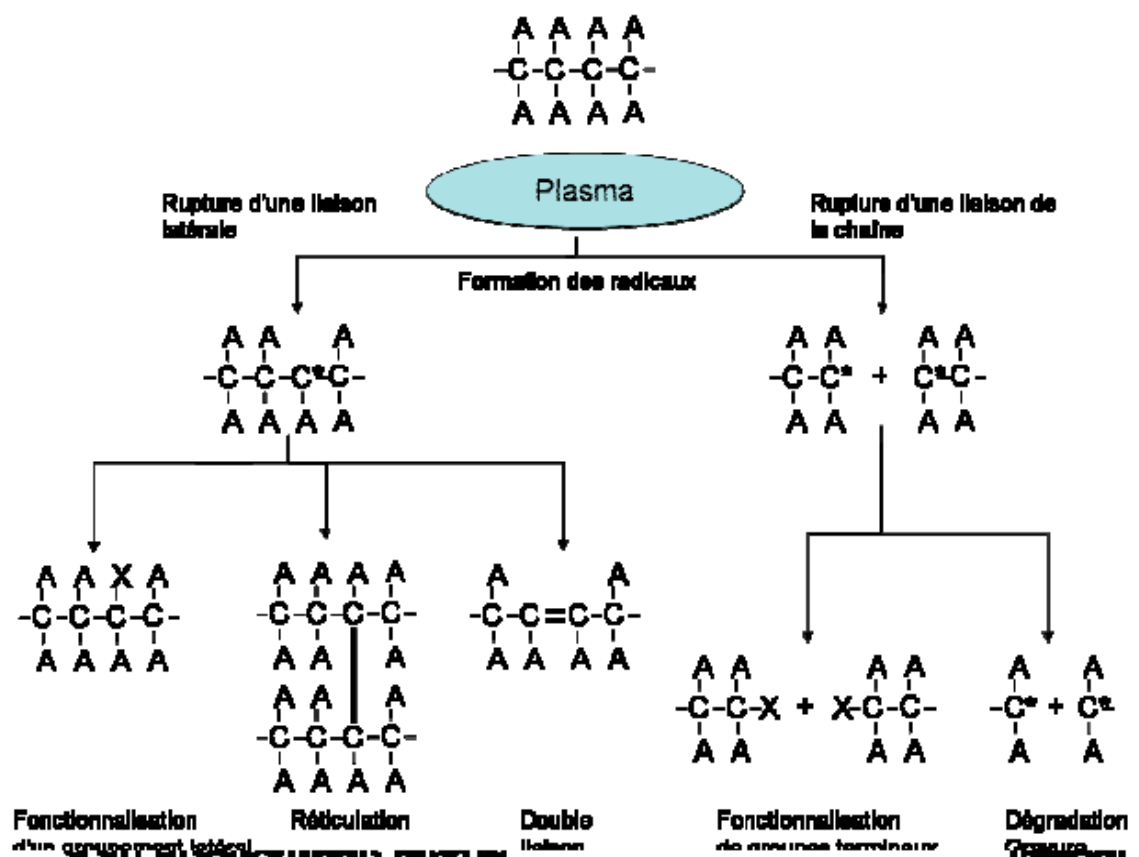
Tous les phénomènes décrits plus haut sont présents dans une DBD. Cependant, la densité élevée du gaz fait en sorte que la gaine du plasma ne peut plus être considérée comme étant un milieu non-collisionnel. Les ions qui tentent de traverser la gaine sont donc ralentis ou sont tout simplement neutralisés par les nombreuses collisions avec les neutres dans la gaine ce qui les empêche d'atteindre les énergies considérables mentionnées plus tôt. Le bombardement ionique est bien présent mais il ne peut toutefois pas être considéré comme étant l'acteur principal des modifications de surface causé par un plasma à pression atmosphérique. Dans ce cas, il est plus approprié de parler d'une chimie de plasma gouvernée par les neutres, radicaux et espèces excitées présentes dans le plasma. Les radiations UV sont également présentes en grande quantité à pression atmosphérique et constituent donc un acteur majeur des modifications observées pour les traitements de polymères.

### **III.3.4. Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma :**

La fonctionnalisation de surface consiste à attacher des groupes chimiques fonctionnels de façon covalente sur une surface pour obtenir un matériau ayant des propriétés

de surface désignées sur mesure tout en conservant ses propriétés de volume. En ne modifiant que les propriétés de surface du matériau, on peut obtenir des matériaux uniques qui seraient impossibles à concevoir avec des moyens conventionnels. Puisque les interactions entre le matériau et l'environnement sont observées au niveau de la surface du matériau, il devient intéressant de pouvoir améliorer les propriétés de cette surface telle la résistance à la corrosion, la biocompatibilité, la dureté, etc. Le procédé peut être utilisé également pour contrôler l'énergie de la surface. Des surfaces hydrophobes et hydrophiles peuvent être créées par le biais d'un traitement plasma. Cependant, les groupes fonctionnels greffés sont instables et il s'agit donc d'une modification de surface temporaire qui subit un effet de vieillissement dans le temps.

La première étape consiste à générer un plasma dans un gaz contenant les groupes fonctionnels spécifiques que l'on désire greffer. Les espèces excitées, ionisées ou bien fragmentées interagissent avec la surface du polymère, brisent des liens dans les chaînes polymériques et activent la surface pour permettre le greffage des groupes fonctionnels (Figure III.3). Un second mécanisme est aussi présent et consiste en la formation de radicaux, de trous, de liens chimiquement réactifs ou d'autres défauts sur la surface capables de réagir avec les espèces neutres du plasma contenant les groupements fonctionnels désirés. Ce dernier mécanisme également observé en dehors du plasma lorsque la surface traitée est exposée à l'oxygène de l'air, conduisant ainsi à un processus d'oxydation. De plus, ces groupes chimiques fonctionnels peuvent être convertis en une modification chimique permanente en greffant des molécules appropriées sur ceux-ci. Un grand défi dans la fonctionnalisation de surface est le contrôle précis sur les groupes fonctionnels qu'on greffe en surface. Par exemple, lors d'un traitement à un plasma d'oxygène, plusieurs groupements fonctionnels peuvent se greffer en surface comme des groupements hydroxyles, éthers, carbonyles, carboxyles et carbonates alors que dans la plupart des cas, les réactions de greffage de molécules ne cibleront qu'une seule de ces fonctionnalités. Pour s'assurer d'obtenir qu'un seul type de groupe fonctionnel en surface, on peut effectuer une réduction à l'aide de réactions chimiques. Nuzzo *et al.* ont introduit ce concept en 1984 en réduisant les groupements fonctionnels oxygénés à l'aide du diborane pour n'obtenir que des fonctionnalités OH.



**Figure III.3** : Schéma des réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère

Une autre possibilité pour obtenir les groupements fonctionnels désirés est la polymérisation par plasma des monomères contenant le groupement, comme par exemple l'acide acrylique ou l'alcool allyle. Il a été remarqué que la polymérisation par plasma pulsé est souhaitable puisqu'elle évite une trop grande fragmentation des monomères. De plus, cela permet à la polymérisation induite par plasma d'être le mécanisme dominant dans la formation du polymère. Cette contribution chimique a été confirmée par l'équipe de Friedrich

et al qui ont observé une augmentation du taux de déposition plus le temps « Off » du plasma était grand.

### III.3.4.1. Fonctionnalités greffées par plasma :

**Tableau III.1** : Liste des groupes fonctionnels couramment utilisés

Gaz utilisé	Groupes fonctionnels greffés
Gaz inertes (Argon, Hélium, etc.)	OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, C-O-OH, CO <sub>3</sub> , C=C (tous obtenu par des réactions post-plasmas)
N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> , CONH <sub>2</sub> , C≡N, C=NH, C=C
O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, C-O-OH, CO <sub>3</sub> , C=C
HCBBr <sub>3</sub> ou CCl <sub>4</sub>	C-Br, C-Cl

#### III.3.4.1.1. Fonctions oxygénées :

Si l'on désire greffer des fonctionnalités carbonyle ou alcool, les gaz appropriés sont O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Deux processus se passent simultanément : le décapage de la surface du polymère via les réactions de l'oxygène avec les atomes de carbone de la surface et la formation de groupes fonctionnels oxygénés comme les OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, etc. sur la toute surface du polymère. L'équilibre de ces 2 processus se contrôle avec les paramètres du réacteur utilisé. Ces groupes fonctionnels sont appropriés pour améliorer de façon importante les propriétés d'adhésion des polymères aux métaux, autres polymères, fibres ou adhésifs. Il a été suggéré que c'est la radiation VUV ( $\lambda=130.5 \text{ nm}$  O\*) qui produit des radicaux dans le polymère suivi d'un attachement par des molécules d'oxygène, formation d'espèces peroxyde et initiation d'un processus d'auto-oxydation. Les groupes OH, COOH et CHO ne peuvent être créés par le simple attachement d'atomes ou de molécules d'oxygène;

L'existence de l'hydrogène est nécessaire. Durant le traitement par plasma, l'hydrogène est produit par la déshydrogénation de macromolécules dans le polymère ou en insérant de l'hydrogène directement dans la décharge. Par conséquent, la concentration de tels groupes ne devrait pas être très élevée si on utilise un plasma d'oxygène seulement. Des mesures XPS montrent que ces groupes fonctionnels sont en petites concentrations, soit environ 3 à 4% pour une exposition de 2s à un plasma d'oxygène. Il est également possible de greffer des espèces oxygénées à l'aide d'un plasma à un plasma de 1s à quelques minutes est suffisante pour expulser des atomes d'hydrogènes et former des radicaux libres sur la surface qui réagissent par la suite pour former des réticulations et groupes insaturés avec des cassures de chaînes. Lorsque la surface est remise à l'air libre, la surface est toujours active et réagit avec l'oxygène présent dans l'air.

#### ***III.3.4.1.2. Fonctions azotées :***

Les groupements fonctionnels greffés avec un plasma de  $N_2$ ,  $N_2/H_2$  ou  $NH_3$  sont  $NH_2$ ,  $CONH_2$ ,  $C\equiv N$ ,  $C=NH$ . Ces groupes polaires sont très réactifs et peuvent être utilisés pour améliorer l'adhérence, la mouillabilité, l'imprimabilité et la biocompatibilité des surfaces de polymères. Entre autres, ils peuvent être utilisés pour promouvoir l'adhésion cellulaire ou l'immobilisation de molécules sur les sites de liens amines. Tel que mentionné plus haut, on observe également la présence de plusieurs groupes fonctionnels oxygénés qui viennent se greffer sur la surface lors de sa remise à l'air par post-oxydation. Il a été observé que la présence de différents gaz utilisés pour greffer des espèces azotées sur la surface conduisait à différentes spécificités au niveau des groupements fonctionnels greffés. Par exemple, Benninghoven et al ont montré la prépondérance du greffage de fonctionnalités aminées sur une surface de polystyrène avec un traitement au plasma de  $NH_3$  alors que ce phénomène n'est aucunement observé avec un plasma de  $N_2$ .

#### ***III.3.4.1.3. Fonctions brome ou chlore :***

La bromation ou la chloration d'une surface de polymère utilisant un plasma de  $H CBr_3$  ou  $CCl_4$  respectivement est un processus assez sélectif. Les fonctionnalités C-Br ou C-Cl ainsi créées sont très réactives pour le greffage subséquent de molécules. On peut voir deux exemples de greffages de molécules sur ces deux fonctionnalités à la Figure III.4 permettant d'exposer soit des fonctionnalités OH ou  $NH_2$  à la surface du matériau [2].

### **III.4. Traitement des surfaces par plasma froid :**

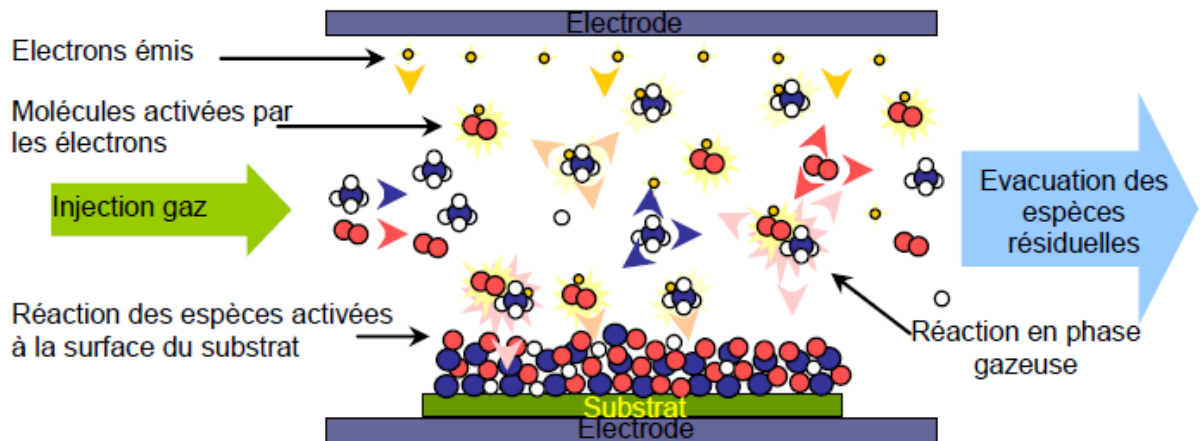


## Principe :

Les **plasmas froids** sont des milieux ionisés obtenus par l'excitation d'un gaz (en général sous un vide primaire) sous l'effet d'une décharge électrique : les plasmas radiofréquence (kHz au MHz) et micro-onde (2.45 GHz) sont les plus couramment utilisés.

On obtient ainsi un mélange constitué de molécules neutres (majoritaires) d'ions (négatifs et positifs), d'électrons, d'espèces radicalaires (chimiquement très actives) et d'espèces excitées. Ces plasmas sont dits "froids" car ce sont des milieux hors équilibre thermodynamique où l'énergie est captée essentiellement par les électrons mais où la température "macroscopique" du gaz reste voisine de la température ambiante.

Le processus réactionnel est décrit dans le schéma ci-dessous :



**Figure III.4 :** le processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid

Les électrons émis par l'électrode entrent en collision avec les molécules de gaz et les activent. Il se produit alors une ionisation ou une dissociation avec création de radicaux. Ces espèces excitées vont diffuser dans l'enceinte du réacteur et en particulier arriver à la surface du substrat. Là peuvent intervenir plusieurs types de réactions de surface : implantation, transfert d'énergie, création de liaisons ou destruction de liaisons. Selon le type de réaction intervenant à la surface on pourra avoir activation de la surface, croissance d'une couche, ou gravure.

Les plasmas froids, s'ils nécessitent actuellement encore, l'emploi de technologies de vide contraignantes pour des procédés industriels, présentent les avantages suivants :

- Obtention de propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes;

- La modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface;

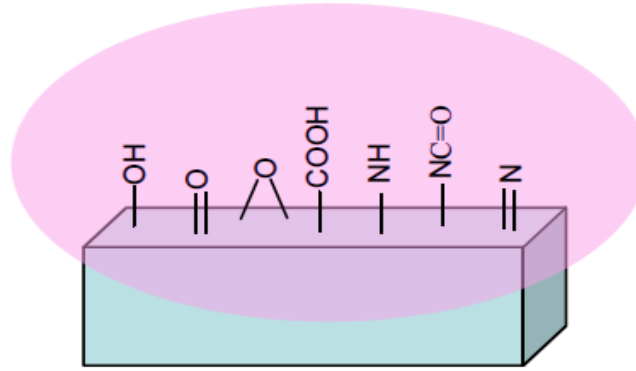
- Un choix judicieux des gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants.

Il est donc possible grâce à la technique de traitement par plasma froid, et en utilisant un réacteur adapté, de réaliser des traitements ou des revêtements sur des surfaces de forme quelconque afin de leur conférer des propriétés spécifiques. Ces couches peuvent être réalisées de manière performante, contrôlée, automatisable, et non polluante à l'inverse des procédés chimiques utilisés actuellement. Par ailleurs le développement de décharges électriques à pression atmosphérique permet déjà de traiter des films en défilé dans l'air, ce qui ouvre des perspectives industrielles importantes [4].

### **III.5. Les différents types de traitement par plasma :**

#### **III.5.1. Le greffage chimique :**

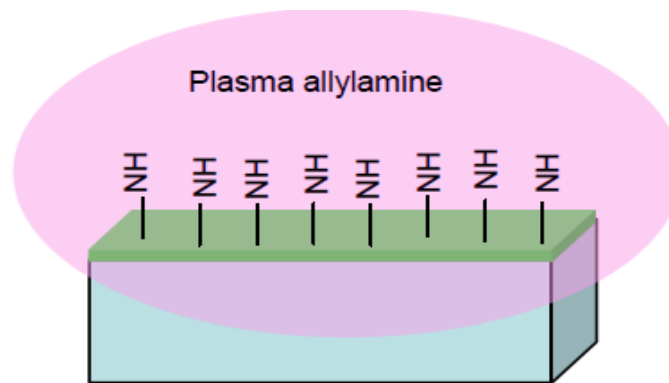
Il consiste à travailler avec des gaz tels que l'oxygène, l'azote, l'air, l'ammoniac ou le tétrafluorocarbure dont les espèces actives vont réagir chimiquement sur les chaînes macromoléculaires du polymère pour conduire à la formation de liaisons covalentes (C-O, C-N, C-F,...) caractéristiques du gaz de traitement. Ce type de traitement affecte uniquement les premiers nanomètres de la surface exposée au plasma. La surface d'un polymère ainsi activée peut ensuite être mise en contact avec des molécules biocompatibles spécifiques (héparine, phospholipides, etc) pour les fixer par liaisons chimiques. Généralement le greffage chimique est réalisé en plaçant le matériau à traiter en dehors de la zone de création de la décharge (post-décharge).



**Figure III.5** : le greffage chimique

### III.5.2. Le dépôt par polymérisation plasma :

Le milieu plasma, par la présence de radicaux libres et d'espèces ionisées, est propice à la formation en surface du matériau traité d'un dépôt polymère dans des conditions " douces " (faible densité d'espèces actives, faible énergie des ions bombardant la surface traitée),. c Dans un tel procédé, il est également possible d'introduire dans le plasma des molécules spécifiques. Pour obtenir facilement des conditions de polymérisation plasma, on utilise généralement des plasmas radiofréquence.



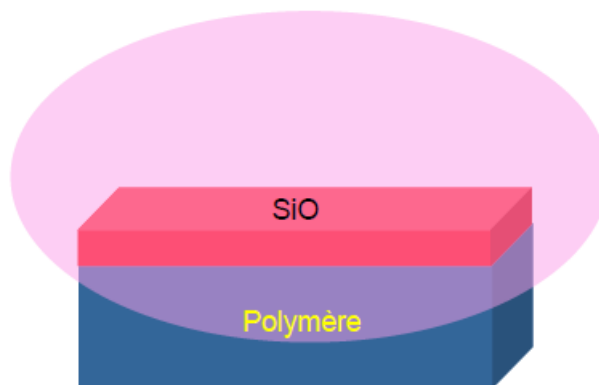
**Figure III.6** : le dépôt par polymérisation plasma

### III.5.3 Le dépôt de couches dures et à performances spécifiques :

Dans des conditions " dures " (forte densité d'espèces actives, bombardement ionique suffisant pour activer efficacement la surface traitée), le milieu plasma est propice à la formation d'un dépôt dur en surface du matériau traité. L'épaisseur du dépôt dépend des conditions expérimentales et notamment du temps de traitement plasma. L'originalité du traitement par plasma froid est le fait que l'on soit capable de réaliser, à la température ambiante, des dépôts inorganiques durs présentant une excellente adhérence qui sont

normalement obtenus à température relativement élevée (supérieure à 500 °C) par les procédés de dépôt classiques (CVD, pyrolyse,...). La flexibilité dans le choix du matériau à déposer (nature, caractéristiques et propriétés) est très importante, ce qui rend cette méthode de dépôt très attrayante.

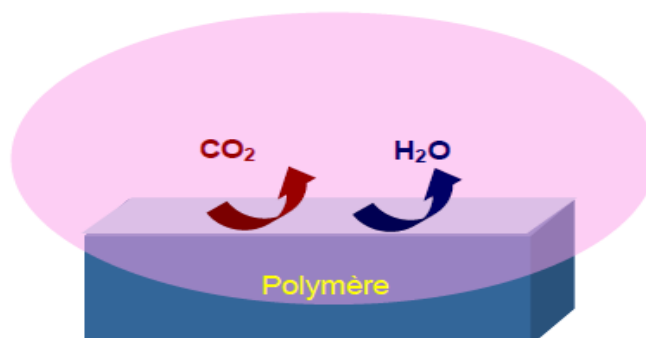
Les propriétés et les performances de ces dépôts les rendent aptes à de nombreuses applications : couches barrières à la perméation de gaz, couches anti-UV, antisalissures, antibuée.



***Figure III.7 : le dépôt de couches dures***

#### **III.5.4. Le nettoyage et la gravure :**

Le milieu plasma est également, dans certaines conditions opératoires, propice au nettoyage ou à la gravure d'une surface exposée. La possibilité de contrôler indépendamment les ions et les neutres dans les systèmes de traitement plasma a notamment permis l'essor de la nanogravure dans le secteur de la microélectronique et de la microfabrication.



***Figure III.8 : le nettoyage et la gravure [13]***

# Conclusion générale

## **Conclusion général**

Les divers techniques plasma utilisées pou les traitements de surface deviennent de plus en plus utilisées comme alternative aux différents techniques classique comme jusqu'à présent.

En effet ces techniques se substituent aux techniques classiques soit parce qu'elles moins polluantes. Des solutions optimums seraient proposées si les phénomènes mis en jeu lors de l'emploi d'un technique plasma étaient mieux compris. Ceci nécessite la contribution de plusieurs chercheur de différent domaine formant aux des équipes pluridisciplinains.

Les interactions mis en jeu lors d'un traitement de surface par un plasma froid sont nombreux et diversifiées, elles dépendent du milieu utilisé ainsi que de la nature de surface traité. Notre bute dans ce mémoire était de cerner aux mieux ces interaction afin de comprendre les phénomènes mis en jeu dans le traitement d'un surface polymérique.

Le mieux serait d'aller vers l'expérience qui nécessite en premier lieu des réacteurs de plasma permettant une étude beaucoup plus réaliste. Nous espérons par la suite obtenir un tel équipement qui se permettre de joindre les équipes de ce domaine de plus en plus porteur de par ses applications divers dans le domaine de traitement de surface.

# Bibliographie

# Bibliographie

[1]: [http://www.Wikipedia.Org /](http://www.Wikipedia.Org/)

[2] : Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux CHRISTIAN SARRA-BOURNET. Une thèse pour l'obtention du grade de maître ès sciences.

[3] : Une thèse. Application de la Méthode de Monté Carlo dans le Calcul des Coefficients de Transport d'un Gaz Faiblement Ionisé. Ardjani Benamar.

[4] : "Physique des plasmas froids" Bernard HELD, Editions Masson, 1994

"Thermal Plasmas" M.I. Boulos, P. Fauchais, Emil Pfender Springer, 30 avr. 1994

[5] : "Physique des plasmas " Tome 1, dirigé par Abraham Bers- Jean Loup Delcrox Editions EDP Sciences.

[6] : "Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges hautes fréquence Michel Moisan / Jacques Pelletier EDP sciences

[7] : "Physique des plasmas : Cours et applications", Jean [Marcel Rax](#) Collection: [Sciences Sup](#), Dunod 2005

[8] : "Plasmas froids : cinétiques, transports et transferts", Granier, Agnès, publication de l'université de saint Etienne France 2005

[9] : Sciences des matériaux. Sylvie Pommier. Université Pierre et Marie Curie-paris

[10]: « Théorie Cinétique : Gaz et plasmas », Bruno Chéron, Editions ellipes

[11] : Physique des matériaux partie polymère. Pr. J. Lecomte-Becker

[12] : An introduction to physical properties Polymer solution. Iwao. Jeaoka .Polytechnique university Brooklyn, New York

[13] : «Utilisation industrielle actuelle et potentielle des plasmas : synthèses, traitement des poudres, traitements métallurgiques, traitements de surface», P. Fauchais Rev. Phys. Appl. (Paris) 15, 1281-1301 (1980)