

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان -

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté des Sciences



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme de MASTER**

en **Science de la matière**

Spécialité : **Physique des gaz et des plasmas**

Par : **GHERRAS Saïd**

Thème :

Interaction Polymères-Plasma: fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique.

Soutenu publiquement, le 09 / 06 /2016, devant le jury composé de :

Mr. B. LIANI	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
Mr. A. BOUSSAID	Professeur	Univ. Tlemcen	Encadreur
Mr. B. BOUHAFS	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur

Année Universitaire 2015 / 2016

Remerciement

Je remercie le bon DIEU tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce travail.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs Personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Au terme de ce projet je tiens à remercier **Monsieur A. BOUSSAID**, mon encadreur pour l'assistance qu'il m'a prêté, son soutien, l'excellence de son accompagnement, ses conseils avisés pendant toute la durée de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes enseignants, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

J'exprime également ma gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis mon premier cycle d'étude jusqu'à la fin de mon cursus universitaire.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

Je remercie mes frères *Tahar et Larbi*, et mes chères sœurs *Amina* et *Chaimaa* pour leur encouragement, leur tendresse, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous sépare.

Mes profonds remerciements vont à mes chers amis *BENGHLIMA Amine* et *TEBSI Meriem*, pour leur amitié, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements.

J'adresse une particulièrement affective à toute ma famille ainsi qu'à mes amis de l'Université *ABDELMALAK Ahmed*, *BOUABSA* et *SMAHI Housseien* qui ont rendu agréable nos longue années d'études.

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	8
Chapitre 1. LES PLASMAS	
1.1 Définition du plasma	10
1.2 Paramètres physiques des plasmas	11
1.2.1 La densité n	11
1.2.2 Le degré d'ionisation α	11
1.2.3 La longueur de Debye λ_D	11
1.2.4 Le libre parcours moyen	12
1.2.5 La température du plasma	12
1.3 Classification des plasmas	12
1.3.1 Plasmas chauds	12
1.3.2 Plasmas froids.....	13
1.4 Production de	14
1.4.1 Le chauffage	14
1.4.2 L'absorption de rayonnement	15
1.4.3 Les décharges électriques	16
1.4.3.1 Régimes de décharge dans un gaz	16
1.4.3.2 La décharge couronne	17
1.4.3.3 La décharge barrière diélectrique (DBD)	18
1.4.3.3.1 Définition et caractéristiques générales d'une DBD	18
1.4.3.3.2 Les deux grands régimes de DBD: les modes filamentaire et homogène	19
1.4.3.3.2.1 Importance du paramètre $P \times d$	20
1.4.3.3.2.2 Classification de BDB homogènes	20
Chapitre 2. LES POLYMÈRES	
2.1 Introduction	27
2.2 Propriétés des matériaux polymères	28

2.2.1 Propriétés thermiques, les thermodurcissables et les thermoplastiques	29
2.2.2 Propriétés mécaniques, transition vitreuse	30
2.3 Les microstructures des polymères seuls (homopolymères)	31
2.3.1 Structures amorphes	31
2.3.1.1 Polymères thermoplastiques	31
2.3.1.2 Polymères thermodurcissables	31
2.3.1.3 Élastomères	31
2.3.2 Structures semi-cristallines	32
2.3.3 Les sphérolites	33
2.4 Les conditions de la cristallisation	33
2.5 Les fibres	34
2.6 Les microstructures des polymères associés	35
2.7 Les additifs	35
2.8 Les mousses de polymères	35
2.9 Les polymères renforcés ou composites	35
2.10 Les mélange de polymères	36
2.11 Les copolymères	37
2.12 Les élastomères thermoplastiques	37
2.13 Propriétés physiques	37
2.14 Effet de la température sur l'état structural	38
2.14.1 État vitreux	38
2.14.2 État caoutchoutique	38
2.14.3 État fluide	39
2.14.4 Paramètres influençant la Tg	39
2.15 La polymérisation	40
2.15.1 La polymérisation par étapes	40
2.15.2 La polymérisation en chaîne	40

Chapitre 3. INTÉRACTION PLASMA-POLYMÈRE

3.1 Plasmas à pression atmosphérique	41
3.2 Fonctionnalisation de surface de polymères	42
3.2.1 Décapage ou ablation légère	43
3.2.2 Réticulation ou embranchement	44
3.2.3 Modification chimique	45
3.3 Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma à la pression atmosphérique	45
3.3.1 Greffage à partir de précurseurs liquides et gazeux	46
3.3.2 Greffage à pression atmosphérique en post-décharge	47
3.3.2.1 Paramètres influant sur la quantité de sites initiateurs de greffage en surface créée par décharge à pression atmosphérique	48
3.3.2.2 Paramètres influant sur les rendements de greffage à pression atmosphérique en post-décharge	50
3.3.2.2.1 Influence de la quantité de radicaux ou de fonctions peroxyde en surface	50
3.3.2.2.2 Influence du temps de greffage	52
3.3.2.2.3 Influence de la température de polymérisation	53
3.3.2.2.4 Influence de la concentration du monomère	54
CONCLUSION GÉNÉRALE	61

Liste des abréviations

AAc	Acide Acrylique
APTD	Atmospheric Pressure Townsend discharge
APGD	Atmospheric Pressure Glow Discharge
CASING	Crosslinking via Activates Species of INert Gases
CVD	Chemical Vapour Deposition
DC	Direct Current
DBD	Décharge Barrière Diélectrique
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GDBD	Glow Dielectric Barrier Discharge
HV	Haute Tension
OAUGDP	One Atmosphere Uniform Gaz Discharge Plasma
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PS	Polystyrène
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PEHD	Polyéthylène Haut Densité
Scm	Standard Cubic Centimeter par Minute
VUV	Vacuum Ultraviolet
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
TDBD	Townsend Dielectric Barrier Discharge

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La création de nouveaux matériaux interagissant avec le milieu extérieur est devenue un domaine de recherche très actif combinant plusieurs disciplines telles que les sciences médicales, la chimie, la biologie, la physique et l'ingénierie.

Depuis longtemps, les polymères forment une classe de matériaux utilisés pour leurs propriétés de volume, comme d'adéquats substituts pour d'autres matériaux. Ils sont utilisés pour de multiples applications : adhésion, biomatériaux, couches protectrices, usure et frottement, composites, micro-électroniques, technologie de couches minces, etc.

Il est d'avis général que les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses propriétés de « volume » mais aussi de ses propriétés de surface physiques et chimiques en volume. En ne modifiant que les propriétés de surface du matériau, il devient donc possible d'obtenir des matériaux uniques qui seraient impossibles à concevoir avec des moyens conventionnels.

Pour ces raisons, les techniques de modification de surface qui peuvent transformer ces matériaux à bas coût en produits à forte valeur ajoutée pour des applications de haute technologie sont devenues une part importante de l'industrie du plastique. Pour altérer les propriétés de surface, plusieurs méthodes ont été développées pour modifier sélectivement la chimie de surface de polymère.

En effet les plasmas froids sont employés en chimie organique et en métallurgie, pour le traitement de surfaces de divers types de matériaux. Leurs applications à la chimie macromoléculaire concernent soit la polymérisation, soit la modification de surface (fonctionnalisation ou greffage). Dans tous les cas, l'objectif est le même : il s'agit d'aboutir à une transformation sélective du matériau sans détruire ses propriétés intrinsèques.

La fonctionnalisation de la surface implique une réaction chimique entre une espèce réactive du plasma et un atome du polymère. Typiquement, les plasmas créés dans des atmosphères telles que l'oxygène ou l'azote induisent des réactions à la surface du matériau comme la formation de nouveaux groupes chimiques sur une profondeur très faible sans dépôt significatif de matière. Ceci est appelé généralement la modification de la surface par plasma. Cette modification de la structure chimique apporte au polymère de nouvelles propriétés de surface (mouillabilité, adhésion...) sans toutefois modifier ses propriétés de cœur (viscoélasticité).

Entre autre la modification d'une surface polymère par un plasma se traduit par différentes réactions induites par le bombardement des électrons, des photons, des radicaux ou des

molécules excitées sur le substrat. Au cours du traitement, quatre réactions plasma-polymère majeurs interviennent : la formation des radicaux, la fonctionnalisation, la réticulation et la dégradation. Tous ces phénomènes ont lieu simultanément au cours d'un traitement. L'importance de chacun dépend fortement de la nature du gaz plasmagène et de celle du polymère. Ces modifications sont effectives sur une épaisseur de 50-500Å.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude de la modification des surfaces par plasma froid à la pression atmosphérique. Il s'inscrit dans un cadre de recherches bibliographique visant à mieux comprendre les interactions plasma-polymère.

Le premier chapitre de ce mémoire est une étude bibliographique portant sur le milieu plasma. Le second chapitre traite succinctement le monde des polymères, en évoquant leur formation ainsi que leur propriétés physiques et en particulier ceux thermiques.

Le troisième chapitre qui est l'essentiel de notre travail traite les différentes interactions plasma-polymère se manifestant à la pression atmosphérique.

Enfin une conclusion générale ouvre certaines perspectives dans ce domaine prometteur dans le domaine des traitements de surface.

Chapitre 1. LES PLASMAS

1.1 Définition du plasma :

Un plasma est une collection d'électrons (charge négative), des protons, ions, ou des particules chargées (principalement positives), des molécules et des atomes neutres, des espèces excitées, des radicaux libres (Molécules hautement réactives avec des électrons libres ou des liaisons dissociées) et des photons (Particules lumineuses sans masse). Le plasma comporte un nombre équivalent de charge positive et négative donc à l'échelle macroscopique il est électriquement neutre.

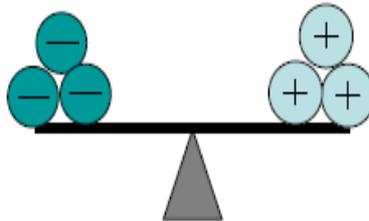


Figure 1.1.a : Neutralité d'un plasma

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 [1].

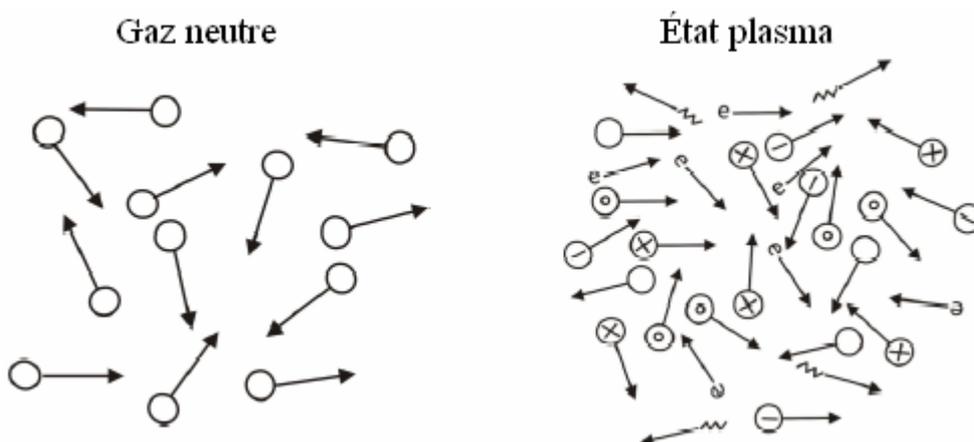


Figure 1.1.b : Différence entre gaz neutre et plasma

1.2 Paramètres physiques des plasmas :

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants : La densité n , Le degré d'ionisation α , la longueur de Debye λ_D , Le libre parcours moyen λ , la température du plasma.

1.2.1 La densité n :

La densité d'un plasma est définie comme le nombre de particules par unité de volume, et ceux, pour chaque espèce (électrons, ions, neutres). La neutralité du plasma implique $n_i = n_e$, en supposant que la densité d'ion négatif est quasiment nulle [1].

1.2.2 Le degré d'ionisation α :

Le degré d'ionisation d'un plasma est donné par l'Equation $\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n}$.

Avec n_e : la densité des électrons

et n_n : la densité des neutres.

Le degré d'ionisation peut varier de 10^{-7} jusqu'à 10^{-4} pour les milieux faiblement ionisés et de 10^{-1} à 1 pour les plasmas fortement ionisés. Pour les plasmas de décharge, il est compris entre 10^{-4} et 10^{-1} .

1.2.3 La longueur de Debye λ_D :

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 à partir de laquelle le potentiel d'une particule est « masquée » par les charges des particules l'entourant 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 :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}},$$

Où ϵ_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. 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 [1].

1.2.4 Le libre parcours moyen λ :

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

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

Où r_1 , r_2 sont les rayons des particules en collisions, N est la densité du nombre de la particule [1].

1.2.5 La 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 des électrons, T_i la température des ions et T_n la température des neutres [1].

1.3 Classification des plasmas:

On peut diviser les plasmas en deux catégories : plasma chaud et plasma froid.

1.3.1 Plasmas chauds :

On dit plasma chaud ou en équilibre thermodynamique locale (ETL). Ils sont caractérisés par une densité d'énergie élevée et une température égale pour toutes les espèces (ions, électrons, neutres) $T_e = T_i = T_n$. Les plasmas naturels comme les étoiles, les aurores boréales, les éclairs, les flammes, ... sont en équilibre thermodynamique ce qui n'est pas le cas pour la

plupart des plasmas créés en laboratoire. Pour obtenir une ETL entre les températures électroniques et ioniques en laboratoire, on doit travailler à des pressions au-dessus de 10 Torr, où il y a un large excès de collisions électron-neutre et électron-ion par rapport aux collisions avec les murs du réacteur [1].

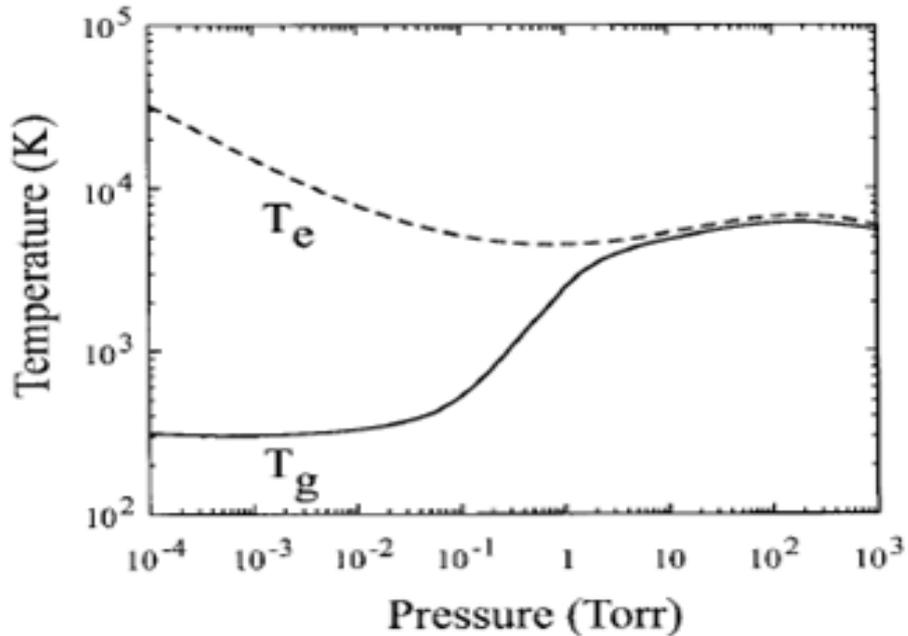


Figure 1.3.1 : Evolution des températures (électrons et gaz) avec la pression dans un plasma (T_e = électronique, T_g = gaz)

1.3.2 Plasmas froids :

On les appelle aussi plasmas hors équilibre thermodynamique locale ils sont faiblement ionisés $\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \approx \frac{n_e}{n_n} \ll 1$, qui n'ont pas une seule température proprement dite. Par abus de langage, on définit cependant trois températures importantes $T_e \gg T_i > T_n$, où T_e est la température électronique, T_i la température ionique et T_n la température des neutres, proche de la température ambiante. Ils sont caractérisés par une densité d'énergie plus faible que les plasmas en ETL et une différence marquée entre la température électronique et la température des particules lourdes. 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.

Tableau 1.3.2 : Principales caractéristiques des plasmas en équilibre thermodynamique locale (ETL) et hors équilibre thermodynamique locale (non-ETL).

	Plasmas thermique (ETL)	Plasmas froids (non-ETL)
Propriétés	$T_e = T_i = T_n$ Densité électronique: $10^{21} - 10^{26} m^{-3}$ Les collisions inélastiques entre les électrons et les lourds créent les espèces actives du plasma alors que les collisions élastiques chauffent les lourds, consommant ainsi l'énergie des électrons.	$T_e \gg T_i > T_n$ Densité électronique plus basse : $< 10^{19} m^{-3}$ Les collisions inélastiques entre les électrons et les lourds induisent la chimie du plasma. Les lourds sont légèrement échauffés par quelques collisions élastiques, l'énergie des électrons reste donc très élevée.
Exemples	Plasma d'arc (cœur) $T_e = T_i = T_n \approx 10\ 000\ K$	Décharges lumineuses $T_e \approx 10\ 000 - 100\ 000\ K$ $T_n \approx 300 - 1\ 000\ K$

1.4 Production de plasma :

Pour créer un plasma à partir d'un gaz neutre, il faut fournir de l'énergie pour arracher un ou plusieurs électrons à chaque atome. **Gaz neutre + Energie \longrightarrow Plasma.** Il faut donc qu'une énergie suffisante soit fournie aux atomes pour qu'ils soient partiellement, ou même totalement, ionisés. Cette énergie peut être fournie de plusieurs façons.

1.4.1 Le chauffage :

Dans la nature, l'effet qui permet l'ionisation est souvent la température. Pour un ensemble d'atomes maintenus en équilibre thermodynamique local par les collisions, lorsque l'énergie cinétique moyenne des atomes (de l'ordre de kT) devient de l'ordre de l'énergie d'ionisation de l'atome, la fraction d'atomes ionisés devient significative. Les énergies d'ionisation étant élevées, il faut des températures élevées pour avoir une ionisation totale. Dans la couronne solaire, par exemple, on observe grâce à la spectroscopie des atomes de fer ionisés 16 fois, or cet état est la variété de fer prédominante si la température est de l'ordre de $4\ 10^6\ K$. On déduit donc de cette observation à la fois un ordre de grandeur de la température de la couronne solaire et la confirmation du fait que le milieu y est bien constitué de plasma [30].



Photo 1.4.1 : la couronne solaire

1.4.2 L'absorption de rayonnement :

Une deuxième manière d'ioniser les atomes peut être l'absorption de rayonnement. L'absorption d'un photon par un atome peut produire un ion et un électron. Si la recombinaison est suffisamment lente, un plasma se forme. Un exemple de plasma créée de cette façon à basse température est celui de l'ionosphère de la Terre ou des planètes qui ont une atmosphère. Le rayonnement ultra-violet solaire est absorbé par les hautes couches de l'atmosphère et ionise les atomes et molécules qui la constituent. L'ionosphère terrestre présente un maximum de densité vers 300 km. Il est plus fort le jour, lorsque l'atmosphère est éclairée par le Soleil, que la nuit [30].

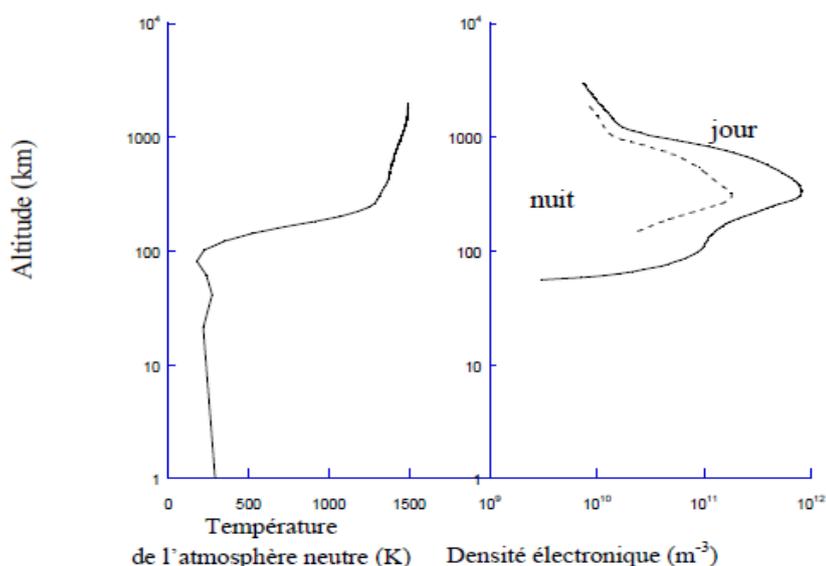


Figure 1.4.2. Profils de densité et de température dans l'ionosphère terrestre.

1.4.3 Les décharges électriques :

Comme l'a montré Langmuir le premier, en réalisant une décharge électrique dans un gaz on l'ionise partiellement et on crée un plasma. Ces plasmas sont donc présents dans notre environnement familier aussi bien dans les enseignes au néon que dans les chalumeaux [30].



Figure 1.4.3. Lampe (OSRAM Sylvania)

1.4.3.1 Régimes de décharge dans un gaz :

Un gaz soumis à une décharge de laboratoire, peut se trouver dans différents régimes de fonctionnement. Afin d'identifier ces régimes, nous considérons une décharge de type continu : nous connectons à une source de tension continue, deux électrodes (anode et cathode) séparées par le gaz (à basse pression et confiné) qui sera ionisé. Les décharges obtenues dans le dispositif de Townsend peuvent être analysées en examinant la courbe caractéristique $V(I)$ qui lui est associée. Quatre régimes de décharges peuvent être obtenus dans ce type de systèmes (Figure 1.4.3.1) :

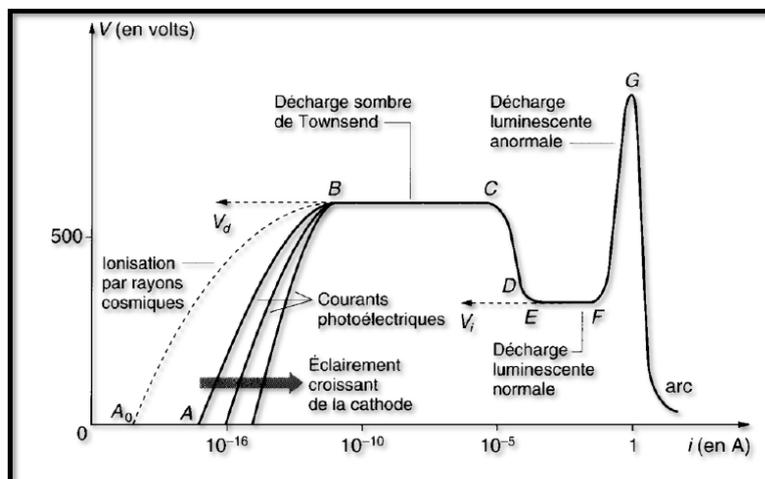


Figure 1.4.3.1 : Régimes de décharge en courant continu

- **Le premier régime** : correspond aux décharges non autonomes. La décharge ne peut exister qu'en présence d'un moyen extérieur, souvent une source lumineuse, assurant la production d'électrons primaires à la cathode par effet photoélectrique.
- **Le second régime** : correspond à ce que l'on appelle les décharges de Townsend. Il est caractérisé par une croissance quasi-verticale du courant pour une valeur de tension appelée tension disruptive. Cette croissance correspond au passage d'un régime où la multiplication des électrons est principalement gouvernée par l'ionisation par impact d'électrons sur les molécules du gaz à un régime où l'essentiel de la multiplication est assurée par l'augmentation du flux d'électrons extraits par bombardement ionique de la cathode. Dans le régime de Townsend, la charge d'espace générée par le plasma est faible et le champ électrique reste égal au champ Laplacien.
- **Le troisième régime** : correspond aux décharges luminescentes. Dans le cas des basses pressions considérées, ces décharges sont généralement entretenues aussi par un mécanisme de type Townsend. La grande différence qu'elles présentent avec les décharges dites de Townsend réside dans le fait que c'est le champ de charge d'espace et non pas le champ Laplacien qui gouverne la dynamique des espèces chargées.
- **Le quatrième régime** : correspond au régime d'arc. Celui-ci est caractérisé par une très faible tension de maintien (quelques dizaines de volts), de fortes densités de courant et un échauffement important de la décharge dont la température peut facilement atteindre plusieurs milliers de Kelvin. Le maintien du régime d'arc est également gouverné par des processus élémentaires à la cathode. Ces processus très complexes sont cependant différents de ceux rencontrés dans le cas des décharges luminescentes. On cite souvent des effets comme l'effet thermoïonique, l'émission de champ, etc. Le maintien d'un régime d'arc impose également de fortes contraintes sur l'alimentation électrique qui doit pouvoir assurer la circulation de courants forts.

1.4.3.2 La décharge couronne :

La décharge couronne est une décharge hors équilibre thermodynamique local, à basse densité de courant et générée par un courant pulsé. Le dispositif (Figure 1.4.3.2) consiste en une aiguille jouant le rôle de cathode et une anode constitué du matériau à traiter : c'est la configuration "pointe-plan". Le plasma forme une couronne lumineuse autour de l'aiguille, à l'origine du nom de couronne [13,27].

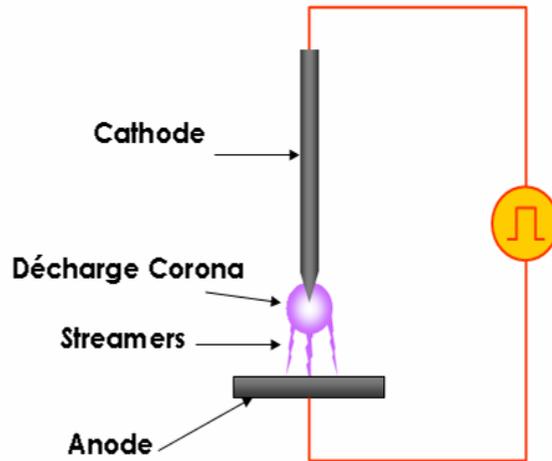


Figure 1.4.3.2 : Principe de la décharge couronne (configuration pointe-plan)

Quand la tension appliquée à l'aiguille est négative, la décharge est une couronne négative. Les ions positifs sont accélérés vers l'aiguille, où les électrons secondaires sont émis et accélérés vers le plasma : ce front mouvant d'électrons très énergétiques (environ 10 eV) terminé par une queue d'électrons de plus basse énergie (1 eV) est appelé un streamer [13,28]. Des collisions inélastiques se produisent entre ces électrons très énergétiques et les lourds, induisant la formation d'espèces chimiquement réactives.

La durée d'une pulsation est inférieure au temps nécessaire à l'établissement d'un régime d'arc. Quand chaque pulsation se termine, la décharge s'éteint avant qu'elle ne devienne trop conductrice. Le passage à l'arc est ainsi évité [13,29].

Le courant de décharge est très bas : $10^{-10} - 10^{-5}$ A. La couronne positive existe également : l'aiguille, polarisée positivement, joue le rôle d'anode.

Le volume plasma étant très restreint, le principal inconvénient de la Corona, en ce qui concerne le domaine des traitements de surface, est la faible taille de surface traitée. Pour remédier à cela, l'aiguille peut être remplacée par une électrode plane parallèle au matériau à traiter : il s'agit de la configuration plan-plan. Ce système génère des micro-arcs (streamers) perpendiculaires au gap entre les électrodes. Les streamers s'initient toujours au même endroit (défaut sur la surface) engendrant ainsi un traitement inhomogène. Afin de résoudre ce problème, la décharge barrière diélectrique a été développée.

1.4.3.3 La décharge barrière diélectrique (DBD) :

1.4.3.3.1 Définition et caractéristiques générales d'une DBD :

Découverte et utilisée par Siemens en 1857 pour la génération d'ozone, la décharge à barrière diélectrique (DBD), ou «décharge silencieuse», fait partie des plasmas hors-équilibre thermodynamique [2, 3, 5, 6]. Une des spécificités de cette décharge est qu'une électrode (ou les deux) est recouverte par un matériau diélectrique, permettant d'accumuler des charges sur sa surface (ions ou électrons, selon le potentiel imposé à l'électrode qui change d'ailleurs à chaque demi-cycle de la fréquence d'excitation). Cette charge d'espace réduit l'intensité du champ électrique régnant entre les deux électrodes, évitant ainsi le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation Haute Tension (HV) alternative s'avère nécessaire dans ce cas pour compenser ces charges créées en surface et perdues par le plasma, et ce afin d'éviter l'extinction de celui-ci.

Pour transporter un courant autre que capacitif dans l'espace entre électrodes, le champ électrique doit être assez intense pour causer le claquage du gaz. Or, l'augmentation du courant entre deux électrodes métalliques entraîne généralement le passage vers un régime d'arc [6], synonyme de plasma à haute température et de dommages à la surface. Le diélectrique entre les électrodes, en augmentant la capacitance entre celles-ci, permet de réduire très sensiblement la tension appliquée au gaz, et donc d'éviter la transition vers l'arc. L'accumulation sur le diélectrique de charges issues du plasma entraîne une chute du potentiel appliquée à l'électrode, et par suite celle du champ appliqué au gaz. Le courant $I(t)$ circulant dans le système est donné par: $I(t) = C \times \frac{dU}{dt}$; où C est la capacitance totale prenant en compte à la fois le diélectrique (fonction de son aire et de son épaisseur) et du gaz (fonction de la distance inter-électrodes et de nature de gaz); $\frac{dU}{dt}$ mesure les variations instantanées de la tension appliquée. On observe que pour une tension DC appliquée, le courant est nul, ce qui explique que les décharges DBD sont nécessairement pulsées et requièrent donc l'utilisation de tension alternative pour fonctionner. Les matériaux couramment utilisés comme diélectriques sont le verre, la silice, l'alumine, certains polymères et céramiques. Des différences de potentiel de l'ordre de la dizaine de kV sont nécessaires pour créer une décharge pour un espace inter-électrodes de quelques mm. Les DBD fonctionnent de façon optimale dans la gamme des fréquences allant de $50 Hz$ à $10 MHz$ [3, 1]. Il existe plusieurs configurations géométriques des électrodes dans ce type de décharge : plan-plan [7-14],

pointe-plan (utilisé dans notre cas) [8, 13, 14], multipoints-plan [15, 16], lame-cylindre, fil-cylindre [18] et cylindre-cylindre [16] comme indiqué sur la Figure 1.4.3.3 :

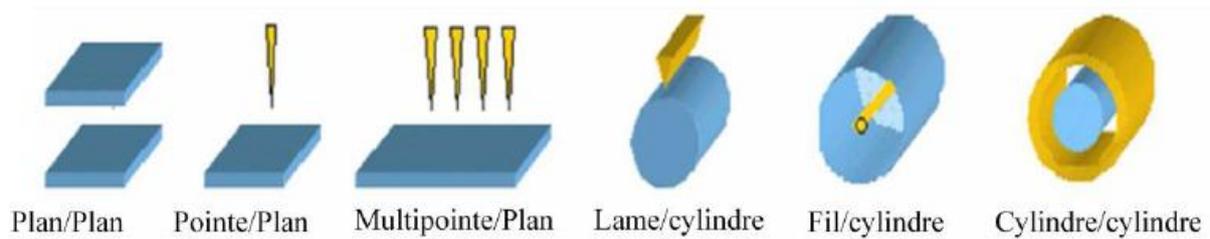


Figure 1.4.3.3.1: Différentes géométries d'électrodes pour les décharges DBD (schéma reproduit à partir de [19]).

1.4.3.3.2 Les deux grands régimes de DBD: les modes filamentaire et homogène :

Dans ce qui suit, nous présentons un résumé des mécanismes associés à la création et à l'entretien des décharges DBD filamenteuses et homogènes. Celui-ci fait état des avancées les plus récentes en la matière et constitue une synthèse de la compréhension que nous avons de ce type de décharges.

1.4.3.3.2.1 Importance du paramètre $P \times d$:

Comme il existe de nombreuses configurations de DBD, nous nous limiterons ici au cas de deux électrodes planes parallèles, une fréquence d'excitation suffisamment basse pour avoir un seul claquage par demi-cycle, et une distance inter-électrode suffisante pour un passage, le cas échéant, au mode filamentaire. Pour une pression P donnée, la distance inter-électrode, d , constitue un paramètre important, mais c'est en réalité le produit ($P \times d$) qui détermine les mécanismes d'ionisation [20]:

- le rapport γ/α (émission d'électrons issus de la cathode/ionisation en volume) est fonction du rapport du libre parcours moyen de l'électron à la distance d . On comprend que si d est relativement important, la contribution à l'ionisation de l'émission secondaire γ est négligeable, donnant lieu dans ce cas à un mode filamentaire dans la très grande majorité des gaz;
- plus précisément, si le produit $P \times d$ est faible, généralement inférieur à 30 Torr.cm , le claquage est un claquage de Townsend, défini à la fois par l'émission des électrons de la cathode (second coefficient d'ionisation γ) et par l'ionisation en volume α du gaz.

L'échelle de temps de ce type de claquage est de l'ordre de la μs , et l'aire de décharge est égale à celle des électrodes [20];

- pour des valeurs supérieures de $P \times d$ ($Pd > 200 \text{ Torr.cm}$), le claquage est de type «streamer» dû à la formation d'une avalanche électronique assez grande pour créer une quantité suffisante d'ions ($\sim 10^8$); celle-ci donne lieu à un champ de charge d'espace de l'ordre de grandeur du champ appliqué. Il est clair que, dans ce cas, le claquage peut se produire sans apport significatif de l'émission cathodique: la transition du claquage Townsend au claquage filamentaire (streamer) se produit. La charge d'espace positive produit un champ électrique local qui accélère les électrons, créés entre la cathode et la charge d'espace positive, par photo-ionisation ou photoémission. L'échelle de temps de ce mécanisme de claquage est de l'ordre de la nanoseconde (ns); et lorsque le filament relie les deux électrodes, une micro-décharge se développe, avec un dixième de mm de rayon.

1.4.3.3.2.3 Classification de BDB homogènes :

Dans la littérature traitant de ce sujet, il existe une disparité de noms désignant la DBD, et donnant lieu à des confusions. Pour se retrouver dans cette nomenclature, donnons quelques repères:

- décharge luminescente à la pression atmosphérique, APGD (du fait que Okazaki et al. [21, 22] ont observé que la luminescence (glow) l'emporte sur le caractère filamentaire dans une décharge d'He qui est celle qu'ils ont utilisée au départ); ii) plasma uniforme d'une décharge luminescente à une atmosphère (OAUGDP, pour One Atmosphere Uniform Gaz Discharge Plasma, Roth et al.) [23-25];
- glow DBD (GDBD ou APGD) et Townsend DBD (TDBD ou APTD) (Massines et al. [20, 26]): ce groupe suggère que soit précisé le niveau le plus élevé d'ionisation dans chaque type de décharge.

Ces différences d'appellation résultent du «background» des équipes ayant travaillé dans ce domaine, qui analyse les observations expérimentales selon un point de vue bien spécifique : les spécialistes des plasmas thermiques à la PA et ceux des plasmas hors d'équilibre, à basse pression. A titre d'exemple, et dans le but d'obtenir une décharge APGD, les premiers essaient de limiter le courant, tandis que les seconds cherchent à obtenir un claquage de Townsend similaire au cas d'un plasma basse pression. En réalité ces deux approches sont

nécessaires pour obtenir une DBD homogène. On verra d'ailleurs plus loin (sec. 4.2) que les mécanismes qui conduisent à une DBD homogène peuvent être rangés en deux catégories:

- processus qui contrôlent le claquage : obtenir un claquage de Townsend;
- processus qui contrôlent le développement de décharges: limiter le développement de la décharge afin d'éviter un niveau d'ionisation trop élevé.

Pour remplir la première condition, l'émission secondaire γ doit être renforcée par rapport à l'ionisation α . Quant à la seconde condition, la montée et l'amplitude du courant doivent être limitées, autrement dit le circuit d'alimentation électrique et la configuration des électrodes doivent être conçue de façon à ralentir l'ionisation. Le régime de décharge est déterminé par le taux maximum d'ionisation atteint par chaque décharge. Le Tableau 1.4.3.3.2.3 compare les différentes caractéristiques obtenues dans différentes conditions conduisant aux deux types de décharges homogènes, APTD et APGD. L'une des différences est que l'APTD ne génère pas un gaz ionisé électriquement neutre, comme le cas d'une colonne positive. De plus la densité électronique maximale est de 3 ordres de grandeur plus faible que celle dans l'APGD, tandis que la puissance moyenne dissipée est généralement un ordre de grandeur plus grande que dans l'APGD caractérisant une DBD homogène.

	APTD- TDBD	APGD - GDBD
Densité électronique maximum (cm^{-3})	$10^7 - 10^8$	$10^{10} - 10^{11}$
Densité ionique maximum (cm^{-3})	10^{10}	10^{11}
Formation du plasma neutre ($n_e = n_i$)	Non	Oui (Colonne positive)
Métastable du gaz de la dilution	10^{13}	10^{11}
Densité du courant (mA/cm^2)	0.1 à 10	10 à 100
Variation du voltage du gaz autour de courant maximum	Constant (Plateau de Townsend)	Diminution (formation de chute cathodique)
Gaz de dilution	N_2 , Air, N_2O	Mélange de Penning dans He, Ar, Ne
Espace inter-électrode typique dans le gaz	< 2 mm	> 2mm
Gamme de fréquence typique	< 10 kHz	> 1 kHz
Puissance pour une excitation de 10 kHz	Quelques W/cm^2	Quelques 0.1 W/cm^2
Solution pour observer les micro-décharges	Courant ; méthode optique	Photomultiplicateur, ICCD

Tableau 1.4.3.3.2.3: Ordre de grandeur des différentes espèces dans les deux régimes [20].

Références bibliographiques :

- [1] CHRISTIAN SARRA-BOURNET, « Design Et Réalisation D'un Réacteur Plasma à Pression Atmosphérique Pour Des Traitements De Surfaces Dans Le Domaine Des Biomatériaux », Mémoire présenté pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.), Université Laval QUÉBEC (2007)
- [2] L. Tonks, I. Langmuir, « Oscillations in Ionized Gases », *Physical Review*, Vol 33, (1929).
- [3] *Technique de l'ingénieur « Plasmas froids de décharge »*- D2 830 (1-21)
- [4] Radhia ABD JELIL, « Modélisation de la relation entre les paramètres du procédé plasma et les caractéristique de la qualité du matériau textile par apprentissage de données physiques, thèse doctorat de l'université de LILLE 1, (2010).
- [5] P. FAUCHAIS « Gaz ioniser et plasmas » vol. AF 3560 p (1-2), publié dans *technique de l'ingénieur en* (1980).
- [6] M.A. Lieberman and A. J. Lichtenberg « *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing* » Second Edition, Printed in the U.S.A, ISBN 0-471-72001-1 (2005).
- [7] J-L. DELACROIX, « physique des plasmas », Inter Edition, ETCNRS Edition p 5, (1994).
- [8] L. Rezeau et G. Belmont « Quelques propriétés des plasmas », Université de Pierre et Marie Curie, (2007).
- [9] Maxime Mikikian « Piégeage de poussières dans la gaine d'un plasma de décharge continue », thèse doctorat de l'université de Provence, (1999).
- [10] « Applications innovantes des plasmas hors équilibres », Ecrin, Paris, ISBN : 2-912154-11-1, 31-03-2004.
- [11] Fridman, Alexander, A. Kennedy and A. Lawrence « *Plasma Physics and Engineering* », ebook ISBN13: 9780203334874, (2004).
- [12] Laurent THERESE « Plasmas Radiofrequence Pour L'analyse Des Materiaux. Etudes Experimentale, Analytique Et Numerique. » Thèse, l'université Toulouse III, (2005).
- [13] C. Tendero « Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique application au traitement de surface métallique » Thèse : Chimie Physique : Univ de Limoges, France ; (2005).
- [14] P.Guay et L. Frederic « Bruleur de CO par méthode plasma ». Université de Québec :

- Institut National de Recherche Scientifique : Energie et Matériaux [en ligne], (2001).*
[http:// www.nanotechnologies.qc.ca/propos/liens/articles/bruleur_plasma.pdf](http://www.nanotechnologies.qc.ca/propos/liens/articles/bruleur_plasma.pdf).
- [15] P. SEIMANDI « *Modélisation mathématique et numérique de décharges couronnées pour le contrôle d'écoulements*», Thèse doctorat de l'université de Toulouse, (2010).
- [16] P. Fauchais, «*Understanding plasma spraying*», *Journal of Physics D (Applied Physics)*, 37, 86, (2004).
- [17] E. Pfender, “*Thermal plasma technology: Where do we stand and where are we going*”, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 19: 1-31, (1999).
- [18] M. I. Boulos. “*New Frontiers In Thermal Plasmas From Space To Nanomaterials*” *nuclear engineering and technology*, vol.44 no.1 february 2012
- [19] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. V. Mullen “*Gas discharge plasmas and their applications*”, ELSEVIER, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 609–658, (2002).
- [20] Jean-Luc Raimbault, « *Introduction à la Physique des Plasmas*», *Master 1 Physique Appliquée et Mécanique, Université Paris-Sud 11, 2010-2011.*
- [21] J.L.Delcroix, A.Bers « *Physique des plasmas* », volume I et II, publié dans *Inter Editions/CNRS Editions, (1994).*
- [22] D. BENYOUCEF «*Modélisation Particulaire Et Multidimensionnelle Des Décharges Hors Equilibre A Basse Pression Excitées Par Champs Electromagnétiques* » thèse. *Université de Toulouse III – Paul Sabatier, mai (2011).*
- [23] R. N. Franklin « *Ambipolar diffusion is a misnomer* », *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** 828-831, (2003)
- [24] E. Bouvier, «*Etude de la nature de couches barrières à l'oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d'élaboration* », *Thèse de Doctorat de l'université P. Sabatier, Toulouse N° d'ordre 3457, (1999).*
- [25] G. D. Severn, « *A note on the plasma sheath and the Bohm criterion*» *Department of Physics, University of San Diego, San Diego, California 92110.*
- [26] Francis F. Chen, Jane P. Chang, « *principles of plasma processing* », *Course Notes , Los Angeles, (2002).*
- [2]]SCHÜTZE A., JEONG J.Y., BABAYAN S.E., PARK J., SELWYN G.S., HICKS R.F. *The Atmospheric Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources. IEEE Transactions on Plasma Science, 1998, vol 26, n°6, pp.1685- 1693.*
- [28]]MASSINES F., GOUDA G. *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, vol 31, pp. 3411-3420.*

[29] FRIDMAN A., CHIROKOV A., GUTSOL A. *Non-thermal atmospheric pressure discharges. J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2005, vol 38, pp R21-R24.

[30] L. Rezeau et G. Belmont. *Comment créé un plasma 5 janvier 2007*

Chapitre 2. LES POLYMÈRES

2.1 Introduction :

Les polymères représentent une classe de matériaux très diversifiés. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, appelées polymères, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

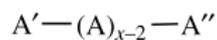
En effet, un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif appelé monomère reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères peuvent être classés en deux catégories structurelles: les polymères linéaires et les polymères ramifiés.



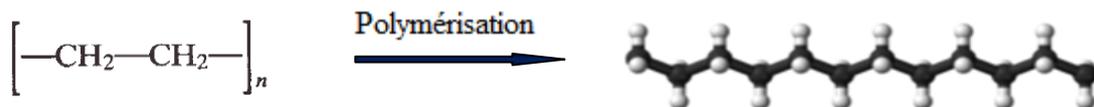
Les polymères linéaires sont sous la forme :



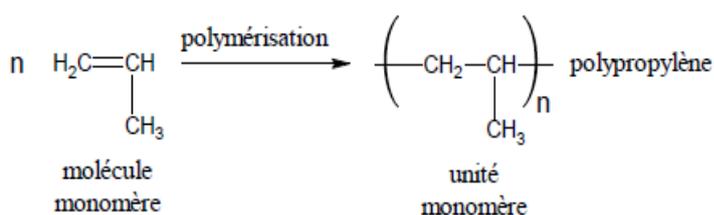
$A' - A - A - A$ Ou



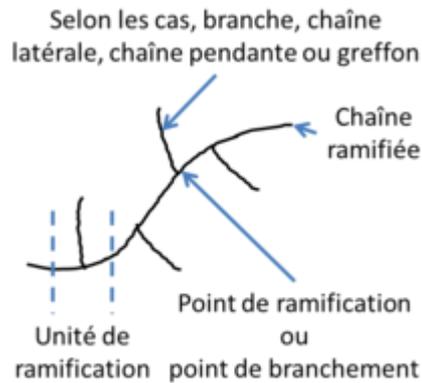
Où: A représente l'unité structurale, x est le degré de polymérisation, et A' , A'' représente les terminaisons des polymères. Un exemple d'un polymère linéaire est le polystyrène linéaire. Un des plus simples des polymères est le polyéthylène, obtenu par la polymérisation du monomère d'éthylène, $CH_2 - CH_2$.



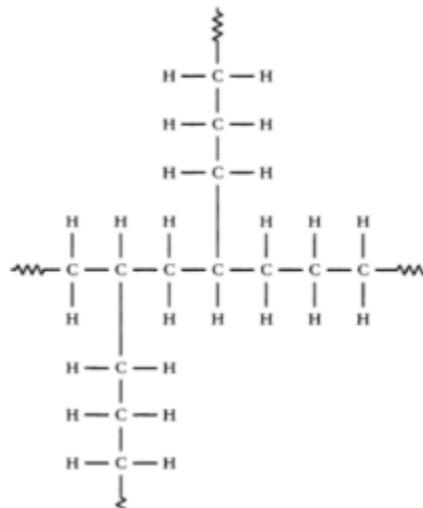
Un autre exemple est celui du polypropylène



Les polymères ramifiés sont : formés par une chaîne linéaire principale avec des ramifications plus ou moins longues. Elles peuvent prendre plusieurs formes (peigne, d'étoile...).



Un exemple très connu est celui de la chaîne de polyéthylène :



Exemple de chaîne ramifiée : le polyéthylène ramifié

2.2 Propriétés des matériaux polymères :

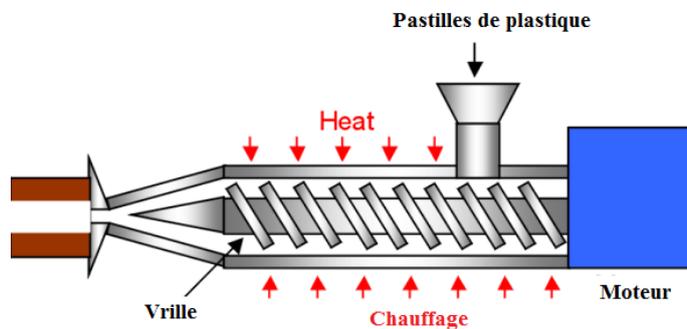
Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques qui nous intéressent dans ce travail, décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

2.2.1 Propriétés thermiques, les thermodurcissables et les thermoplastiques :

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur: les thermodurcissables et les thermoplastiques.

- **Les thermoplastiques** fondent lorsqu'on les chauffe en se ramollissant. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides ainsi que de certains polyesters. Cette propriété condamne ces matériaux à ne pas dépasser certaines températures faute de quoi les propriétés du matériau se voient altérées. En revanche, l'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C . Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les molécules des thermoplastiques sont linéaires (plus ou moins branchues ou ramifiées).



- **Les thermodurcissables** durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation. Les molécules des thermodurcissables sont réticulées.

2.2.2 Propriétés physiques, transition vitreuse :

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont malléables, plastiques, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères). Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs... Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'ils sont sollicités ? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthanne (polyuréthane) ...

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Au-dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques. En effet en-dessous de la transition vitreuse, les molécules sont figées dans le matériau. Au-dessus de cette température, des segments de molécules sont mobiles. Par exemple, ils vibrent entre deux points d'attache de façon analogue à une corde.

D'autre part les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Les matériaux polymère présentent aussi des propriétés de protection physique et chimique. Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses:

- Imperméabilité aux liquides et aux gaz,
- résistance chimique aux solvants,
- résistance aux rayons ultraviolets.

Ils sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc.

2.3 Les microstructures des polymères seuls (homopolymères) :

2.3.1 Structures amorphes :

2.3.1.1 Polymères thermoplastiques :

Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe : polyéthylène basse densité (PEBD), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les macromolécules linéaires y sont entremêlées en pelote. On dit qu'elles sont en désordre, mais c'est là un point de vue qui dépend de la définition de l'ordre. On prendra comme définition générale de l'ordre, le fait de pouvoir attribuer une règle d'arrangement, ou une organisation. Dans la structure amorphe, les macromolécules sont flexibles et disposées sans aucune règle, de façon aléatoire. En général, les polymères amorphes employés sans adjonction d'autres substances, sont transparents. C'est le cas, par exemple des films de polyéthylène basse densité, des boîtiers en polyméthacrylate de méthyle, des bouteilles d'eau en polytéraphthalate d'éthylène (PET). Mais le caractère de transparence n'est pas systématique, et inversement, il n'est pas systématiquement relié au caractère amorphe dans la matière. Il suffit de citer l'exemple d'un cristal de quartz.

2.3.1.2 Polymères thermodurcissables :

Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines polyépoxydes. En effet, les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points.

2.3.1.3 Élastomères :

Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de vitrification est en-dessous de la température ambiante de sorte qu'ils restent souples. Les macromolécules sont emmêlées en pelote, et de plus elles sont reliées de façon assez lâche par des nœuds dont la nature varie selon les types d'élastomères. Lorsqu'on tire sur un élastomère, les molécules se déplient et s'allongent. Le rôle des nœuds est de les empêcher de glisser et de les ramener dans leur position initiale lorsqu'on relâche la tension.

2.3.2 Structures semi-cristallines :

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules: les cristallites et les sphérolites.

Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (figure 2.3.2). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est que l'une des directions d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même.

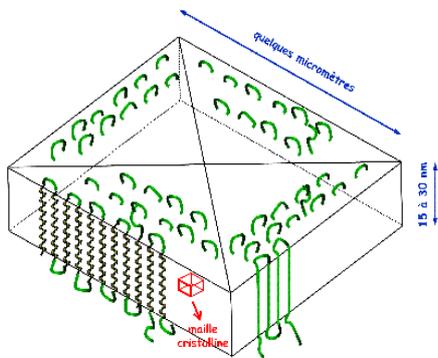


Figure 2.3.2.a- Schéma d'un cristal de polyéthylène (A. Boudet)



Figure 2.3.2.b- Cristallites dans du polyéther-éther-cétone (microscopie électronique en transmission, cliché A. Boudet)

Cependant, ces cristaux ne sont pas parfaits. Cela ne veut pas dire qu'ils sont mauvais, mais qu'au regard de notre définition de l'ordre, ils souffrent de défauts aux règles. Par exemple, les chaînes ne sont pas parfaitement alignées et parallèles, ou bien pas vraiment calées les unes contre les autres. Il s'ensuit que les cristaux ne se développent qu'à des tailles très limitées, inférieures au micromètre. C'est ce qu'on nomme cristallites. Les matériaux en polyéthylène et autres thermoplastiques sont constitués de cristallites enrobés de matière amorphe. Ils sont dits semi-cristallins.

2.3.3 Les sphérolites :

Dans certaines conditions favorables de cristallisation, les cristaux ont la liberté de se développer à des tailles beaucoup plus grandes, plusieurs micromètres, et sont visibles au

microscope optique (figure 2.3.3). On découvre que leur croissance s'est effectuée de façon radiale. Pour cette raison, on les nomme des sphérolites. Cependant, dans les matériaux industriels, il est préférable que les sphérolites restent petits, sinon le matériau est fragile.

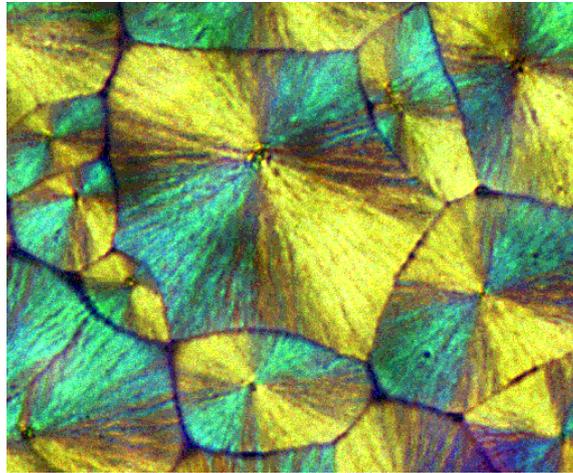


Figure 2.3.3- Sphérolites dans du polysulfure de phénylène (microscopie optique, cliché A. Boudet)

2.4 Les conditions de la cristallisation :

Le polyéthylène cristallin dont il a été question ci-dessus est un polyéthylène haut densité (PEHD) dont les molécules sont parfaitement linéaires. Si par contre les chaînes sont ramifiées, elles ne s'empilent pas en cristallites. On a affaire à un polyéthylène basse densité (PEBD) amorphe. Certains matériaux comme le polytéréphtalate d'éthylène (PET) sont amorphes ou partiellement cristallins selon le mode de fabrication. Même s'il a une bonne tendance à cristalliser lorsqu'on le refroidit à partir de son état fondu, il a besoin de temps pour s'organiser. Un brusque refroidissement (une trempe) le solidifie à l'état amorphe.

2.5 Les fibres :

Les fibres naturelles sont connues et employées depuis longtemps en tant que fils textiles et cordages, par exemple le coton, le lin et le chanvre. Leur caractéristique est d'avoir une forme extrêmement allongée dans un sens, et une section toute petite. Elles sont exploitées pour leur teneur mécanique dans le sens de la longueur. Cette propriété provient d'un constituant, la cellulose, polymère naturel du glucose. La soie, la laine sont d'autres exemples de fibres naturelles. Les polymères synthétiques ont également conquis le domaine des fibres. Le nylon (un polyamide) a été l'un des premiers polymères synthétiques. Les fibres synthétiques ont une longueur pratiquement aussi grande que l'on veut, et sont appelées des filaments. Leur diamètre est très petit, environ 50 à 10 μm , et même moins de 10 μm dans le cas des microfibrilles. Les filaments sont assemblés en fils (figure 2.5.a).

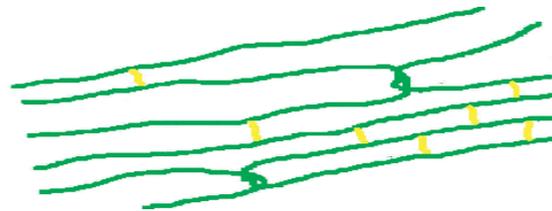


Figure 2.5.a- Dans une toile, les fils de coton entrecroisés sont faits de faisceaux de fibres (microscopie électronique, cliché A. Boudet)

Figure 2.5.b- Dans une fibre à haute résistance, les molécules (en vert) sont parallèles et sont reliées par des nœuds ou par des liaisons hydrogène (en jaune)

Les microstructures des fibres sont de toutes sortes. Elles peuvent être amorphes (fibres transparentes en polyméthacrylate de méthyle pour l'optique, fil de pêche en polyamide), quelquefois semi-cristallines. Mais souvent, les molécules s'étirent parallèlement à l'axe de fibre. C'est dans cette configuration que la fibre possède la meilleure résistance à la traction. De cette façon, on peut fabriquer des fibres ultra-résistantes. A condition toutefois que ces molécules soient solidaires. Cela est réalisé par des enchevêtrements ou par des liaisons hydrogène comme dans le cas du Kevlar, un polyamide (figure 2.5.b).

2.6 Les microstructures des polymères associés :

Afin d'améliorer ou d'adapter les caractéristiques des polymères, on leur ajoute ou on leur associe d'autres substances: additifs chimiques, minéraux, gaz, fibres de renforts, autres polymères.

2.7 Les additifs :

Dans les polymères, on ajoute systématiquement des substances chimiques appelées additifs destinées à modifier leurs caractéristiques: dureté, aspect (agents gonflants), couleur (pigments), résistance chimique (agents antioxydants). Les plastifiants favorisent leur mise en forme en les rendant plus souples, ou plus coulants lorsqu'ils sont chauffés. Le polychlorure de vinyle (PVC) est un produit rigide et dur employé par exemple pour la fabrication de tuyaux. Si on lui ajoute un plastifiant, il devient souple et sert à la fabrication de toiles cirées.

2.8 Les mousses de polymères :

Les mousses sont obtenues en incorporant des microbulles de gaz à l'intérieur du polymère. Deux exemples connus de mousses de polymères sont les matelas-mousses en polyuréthane et le polystyrène expansé. Le premier est intéressant pour sa souplesse (ameublement) et le second pour ses propriétés d'isolation (bâtiment) ou sa capacité à amortir les chocs (emballages).

2.9 Les polymères renforcés ou composites :

Afin de renforcer un polymère, on peut le parsemer de diverses substances soit sous forme de particules, soit sous forme de fibres. On dit que le polymère constitue la matrice et qu'il est chargé ou renforcé de particules ou de fibres. Le polypropylène dont sont faites les tables et chaises de jardin contient des particules de talc qui augmentent sa rigidité, sa résistance à la chaleur, sa tenue à la lumière, et diminuent le coût des matières premières. Dans les composites dentaires, les charges sont des particules de silice, dont l'intérêt est de diminuer le retrait lors de la polymérisation et d'augmenter la compatibilité du matériau avec les tissus vivants. Les élastomères des pneus sont chargés de noir de carbone.

Pour obtenir de hautes performances mécaniques, il vaut mieux renforcer les matrices par des fibres longues disposées de façon régulière et ordonnée. Ce sont des fibres minérales telles que fibres de verre ou de carbone, fibres polymères (polyaramides, polyesters aromatiques, polyéthylène) ou fibres végétales (lin, chanvre). Elles sont disposées en tissus orientés à une ou deux dimensions, ou tressées en trois dimensions. Les matrices

sont choisies en fonction de leur tenue à la chaleur. Les plus résistantes sont les thermodurcissables comme les polyesters insaturés et les polyépoxydes, mais les thermoplastiques ont l'avantage d'être stockés et mis en œuvre plus facilement, d'être recyclables, et certains peuvent résister à de hautes températures de l'ordre de 250°C (polytéréphtalate d'éthylène, polyparaphénylène). La qualité d'un composite dépend de la qualité de l'imprégnation des fibres par la matrice.

2.10 Les mélanges de polymères :

Le polystyrène est un polymère très employé, transparent et rigide, mais cassant. Un bon moyen de remédier à cette faiblesse vis-à-vis des chocs est de lui incorporer un autre polymère absorbant les chocs, un élastomère appelé polybutadiène. On aboutit à un matériau différent, opaque, macroscopiquement homogène, le polystyrène-choc. Le polybutadiène, en proportion de quelques pour cent, est dispersé sous forme de gouttelettes de quelques micromètres de diamètre.

On fait souvent appel aux mélanges pour associer diverses sortes de polymères, quoiqu'il ne soit pas facile de mélanger deux polymères différents. Ils ont tendance à vouloir se séparer. Il faut leur appliquer un brassage énergique et leur ajouter des émulsifiants pour obtenir un mélange homogène. Cependant au niveau microscopique, les deux polymères restent distincts, ainsi qu'on peut le constater en microscopie électronique (figure 3.10.a).

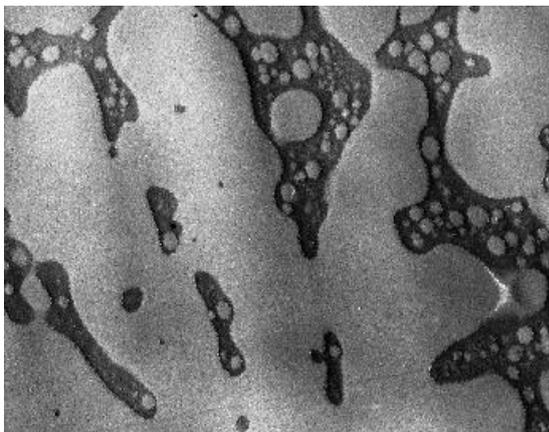


Figure 2.10.a- Mélange d'un thermoplastique et d'une résine polyépoxyde (microscopie électronique, cliché A. Boudet)

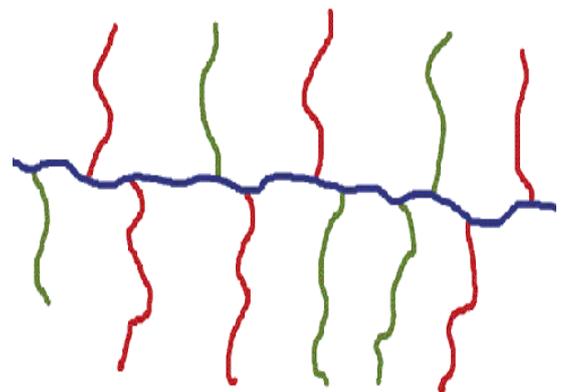


Figure 2.10.b- Molécule de copolymère en peigne à trois composants.

2.11 Les copolymères :

Pour éviter que deux polymères différents ne se séparent trop fortement comme dans un mélange, on peut associer chimiquement leurs monomères au sein d'une même molécule. Le procédé est plus élaboré qu'un mélange et les produits obtenus sont employés dans des applications plus techniques. Par exemple, la molécule peut comporter à la fois de l'éthylène et du propylène. On a un copolymère éthylène - propylène. Il y a plusieurs types d'assemblages possibles dans une molécule:

- si les monomères sont disposés en blocs, chaque bloc étant composé d'un seul type de monomères (copolymère à blocs), le copolymère présente les qualités de ses deux composants: l'éthylène apporte au polypropylène une meilleure tenue au froid. En général, le nombre de blocs est limité à deux ou trois. Les blocs sont associés en ligne, en étoile ou en peigne (figure 11)
- si les monomères sont disposés au hasard (copolymère statistique), la molécule perd sa régularité et sa capacité à cristalliser. Le copolymère statistique d'éthylène - propylène est amorphe et plus souple que le polypropylène.

2.12 Les élastomères thermoplastiques :

Les élastomères thermoplastiques sont à la fois une classe particulière d'élastomères et une classe particulière de copolymères à blocs. Dans un copolymère à blocs linéaire, si l'un des monomères est rigide (exemple le styrène), et l'autre souple (exemple isoprène ou butadiène), les blocs rigides des différentes chaînes moléculaires ont tendance à s'assembler en nœuds d'ancrage. Si l'on tire sur cette molécule, les nœuds agissent comme points de rappel. On a un élastomère. Mais comme les molécules sont linéaires, elles ont la faculté de se séparer sous l'effet de la chaleur. Le copolymère est donc thermoplastique, avec les avantages que cela représente.

2.13 Propriétés physiques :

Comme on le verra ultérieurement, la densité, T_f , T_g 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).

2.14 Effet de la température sur l'état structural :

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.

2.14.1 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.

2.14.2 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.

2.14.3 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...

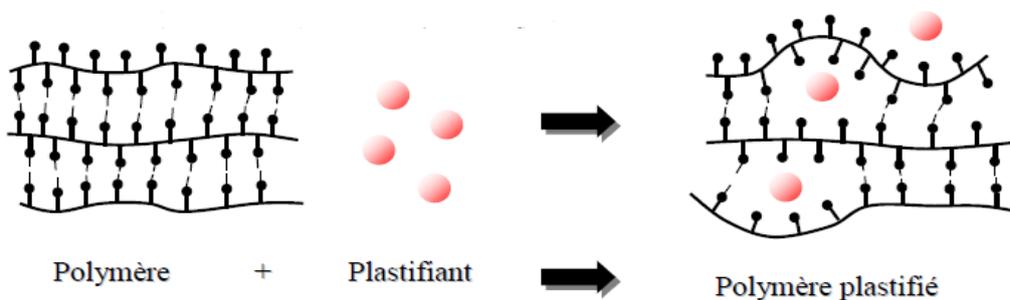
2.14.4 Paramètres influençant la T_g :

❖ 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



2.15 La polymérisation :

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. Les molécules initiales peuvent être des monomères ou des pré-polymères, On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation).

2.15.1 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).

2.15.2 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.

Chapitre 3 : INTERACTION PLASMA-POLYMÈRE

3.1 Plasmas à pression atmosphérique :

Ces types de plasma sont généralement des décharges couronnes ou décharges à barrières diélectriques. Ils se développent industriellement car ils permettent de s'affranchir de l'utilisation de pompes à vide qui sont souvent coûteuses et encombrantes dans des chaînes industrielles.

Les décharges couronnes sont utilisées depuis plusieurs années pour le traitement de films plastiques (figure 3.1.a). Une décharge couronne se produit lorsqu'un courant continu se crée entre deux électrodes, portées à un haut potentiel, par l'ionisation locale d'un gaz. Il y a alors un champ électrique non homogène qui se crée sur un petit volume. Techniquement, l'amorçage du plasma est créé par un arc électrique entre deux électrodes. Cet arc induit un flux continu de gaz ionisé qui bombarde la surface plastique. Cependant, travailler à pression atmosphérique engendre des instabilités de charges. De plus, les densités de courant élevées provoquent l'élévation de température des gaz ce qui peut localement dégrader la surface.

Pour pallier à ces instabilités de charges, un autre type de plasma à pression ambiante a été développé, à savoir les plasmas par décharge à barrière diélectrique (figure 3.1.b). C'est un plasma froid hors équilibre généré à la pression atmosphérique entre deux électrodes l'une étant recouverte d'un matériau diélectrique. Pour éviter l'instabilité des charges et l'augmentation locale de la température, un courant alternatif est appliqué [2].

Ces types de plasma sont industriellement utilisés pour augmenter l'adhésion de certains matériaux polymère comme les polyoléfines par introduction de groupements polaires [3-4]. Cependant, comme la modification de surface ne se fait pas sous vide, des contaminations et des variations locales de température peuvent avoir des conséquences importantes sur le traitement [1]. De plus, il a été montré que les groupements polaires introduits par plasma atmosphérique sur des polyoléfines sont très instables et les matériaux doivent être utilisés rapidement après traitement [5].

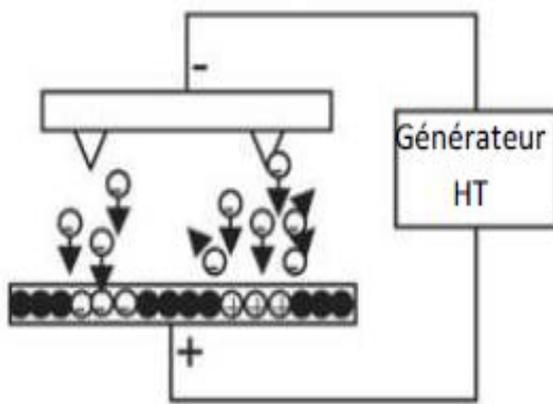


Figure 3.1.a : Décharge couronne

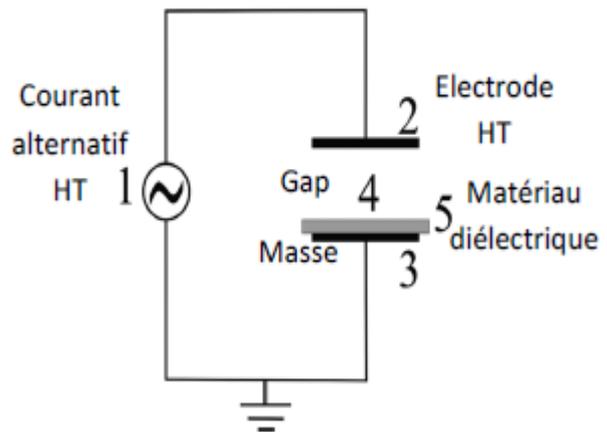


Figure 3.1.b : Décharge à barrière diélectrique

3.2 Fonctionnalisation de surface de polymères :

La technologie et la science derrière la fonctionnalisation de surface de polymères par des plasmas froids est mature et est aussi très bien documentée dans la littérature scientifique [6, 7, 8]. Les interactions plasma/matériaux polymères en atmosphère de gaz non polymérisables engendrent des réactions à la surface des dits matériaux. Le bombardement de la surface des polymères par les espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (coupure des chaînes macromoléculaires) et à la formation de radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma d'où il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse. L'ensemble des modifications de la surface d'un polymère exposé à ce type de plasma sont représentées sur la figure 3.2.

Schématiquement, les espèces excitées, ionisées ou bien fragmentées interagissent avec la surface du polymère, scindent des liens dans les chaînes polymériques et activent la surface pour permettre le greffage des groupes fonctionnels en bout de chaîne polymère ou sur un groupement latéral [6].

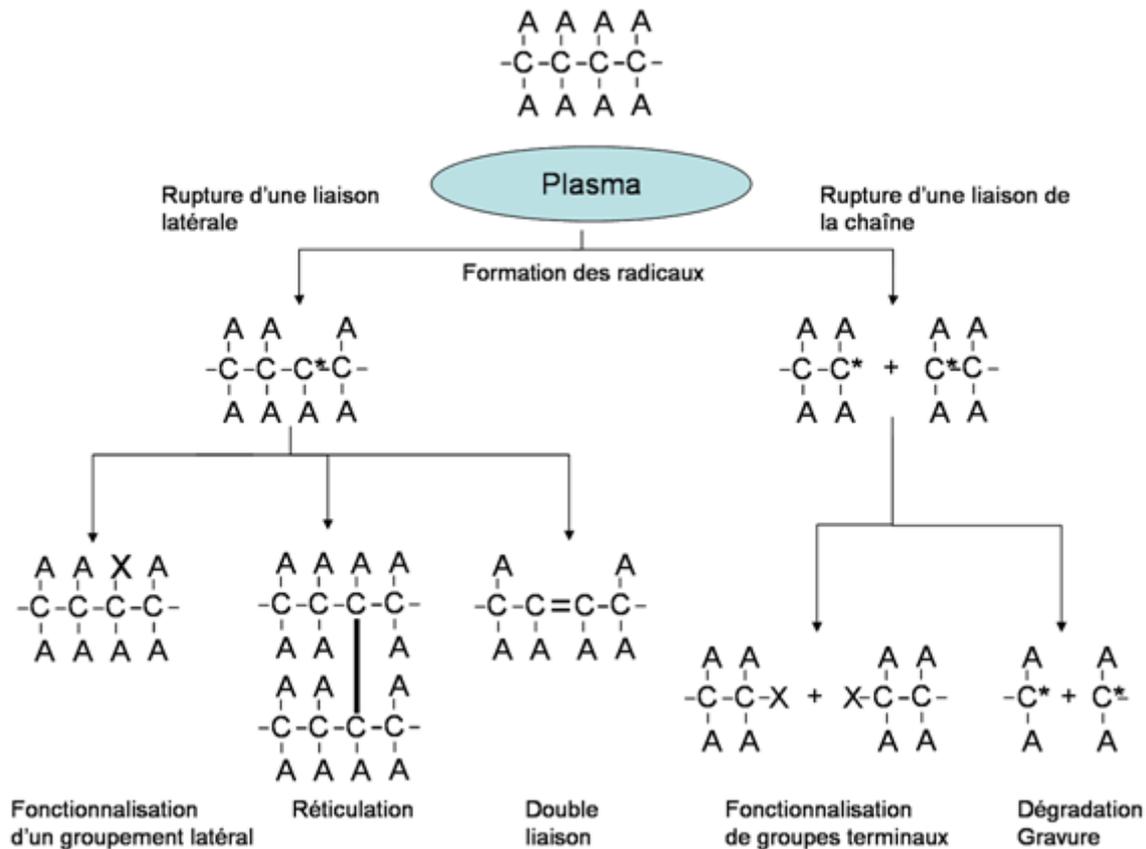


Figure 3.2 : Schéma résumant les différentes modifications suite aux réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère initial, X : représente les nouvelles fonctions chimiques)[9].

Dans ce type de plasma, trois effets majeurs sur la surface sont généralement observés. Chacun de ces effets est présent dans un procédé plasma mais l'un peut être favorisé par rapport aux autres en fonction des paramètres expérimentaux (substrat, gaz, design du réacteur etc.). Les trois effets majeurs sont :

- Décapage ou ablation de couches superficielles de la surface
- Réticulation ou embranchement de molécules près de la surface
- Modification de la composition chimique de la surface

3.2.1 Décapage ou ablation légère :

Alors que la plupart des autres méthodes de nettoyage laisse une fine couche de contaminant organique sur la surface, le nettoyage par plasma permet d'éliminer cette couche. L'ablation légère par ce type de plasma permet également d'enlever les couches de faible cohésion (« weak boundary layers »). Pour ces deux raisons, cela permet d'améliorer l'adhésion de substrats polymères traités par plasma [10]. Le décapage de couches superficielles de la

surface par ce type de plasma peut également être utilisé pour des procédés de stérilisation [11-12].

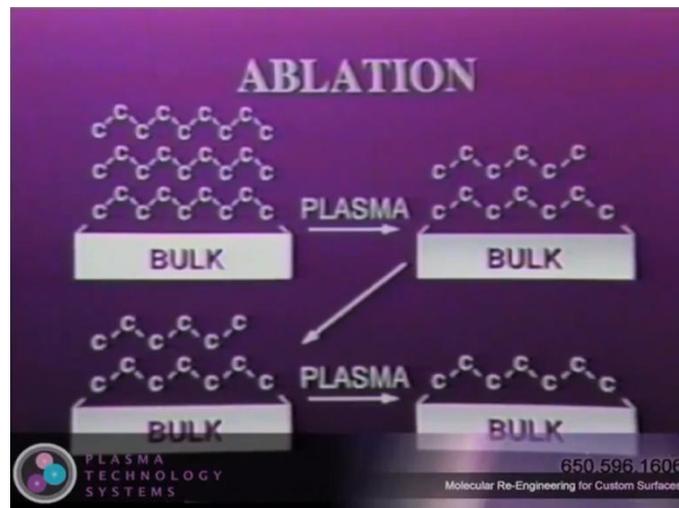


Figure 3.2.1 : Décapage ou ablation légère

3.2.2 Réticulation ou embranchement :

CASING (« Crosslinking via Activates Species of INert Gases ») a été un des premiers procédés plasma sur les surfaces de polymère [13].

Suggéré par le nom de l'acronyme, CASING apparaît sur les surfaces de polymères exposés à des plasmas de gaz nobles (ex : He ou Ar) qui sont efficaces pour créer des radicaux libres mais ne rajoutent aucune nouvelle fonctionnalité chimique à partir de la phase gaz. Le bombardement ionique, les photons *VUV* et les métastables peuvent scinder les liens *C-C* ou *C-H*, et les radicaux libres résultant de ces réactions peuvent seulement réagir avec d'autres radicaux créés en surface ou autres chaînes de polymères. Ainsi, cela mène à de la recombinaison, à des insaturations, branchements ou réticulations. Les réticulations en surface sont souvent utilisées pour améliorer les performances des polymères. En effet, ces phénomènes pouvant augmenter la résistance à la chaleur et la force à la traction de la surface. De plus, ils permettent de réduire le vieillissement du traitement de surface (retour hydrophobe) en formant une « peau » très cohésive sur le polymère par réticulation des couches de faible cohésion. À la création de l'acronyme CASING, on avait assumé qu'il était nécessaire d'utiliser des gaz inertes pour obtenir de la réticulation en surface du polymère. Or, des résultats dans la littérature démontrent cet effet pour d'autres gaz réactifs, comme l'oxygène par exemple [14,15].

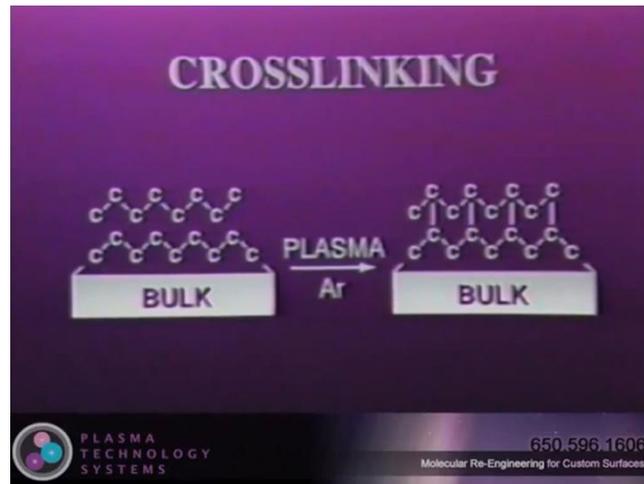


Figure 3.2.2 : Réticulation ou embranchement

3.2.3 Modification chimique :

L'effet le plus souvent reporté d'un traitement plasma sur un polymère dans la littérature est la modification de la composition chimique de la surface par l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques venant de l'atmosphère gazeuse du plasma. On se sert généralement de plasmas réactifs d'oxygène ou contenant des espèces azotées (N_2 , N_2-H_2 , NH_3) pour greffer des fonctions polaires qui permettent d'améliorer de façon impressionnante l'adhésion, la mouillabilité, la biocompatibilité, etc. [6, 16, 10,17].

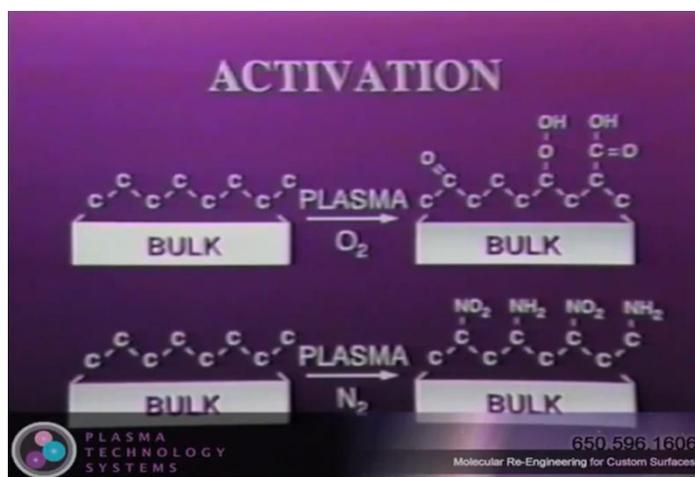


Figure 3.2.3 Modification chimique

3.3 Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma à la pression atmosphérique :

Dans cette partie en va étudier le greffage des monomères par plasma à la pression atmosphérique sur la surface de polymère *c.-à-d.* le dépôt par plasma à la pression atmosphérique.

3.3.1 Greffage à partir de précurseurs liquides et gazeux :

L'introduction de composés dans une décharge à pression atmosphérique est utilisée par exemple pour la dépollution de gaz d'échappement (automobile, industries chimiques et pétrochimiques, ...) ou pour le craquage d'hydrocarbures grâce à la forte réactivité des plasmas.

Dans les procédés de greffage pour la formation de dépôts, le précurseur peut être injecté :

- dans la décharge en contrôlant l'homogénéité de la décharge.
- en post-décharge en contrôlant l'injection du précurseur.

Le précurseur peut être introduit sous forme gazeuse dans la décharge plasma à pression atmosphérique par un procédé de type *CVD* [18-19] (Chemical Vapour Deposition).

Le précurseur servant au greffage pour la formation de dépôts de couches minces peut également être introduit sous forme liquide dans la décharge. Lorsqu'un monomère est injecté sous forme de nébulisât (gouttelettes en suspension dans un gaz), il est protégé du plasma jusqu'à son dépôt sur la surface [20]. Le monomère déposé sous la forme d'un film liquide est alors greffé pour former un dépôt, conservant ainsi la fonctionnalité du précurseur. Un tel système (Figure 3.3.1.a) a été étudié par Ward et al. pour former des couches de polyacide acrylique [21] et de polysiloxane [22].

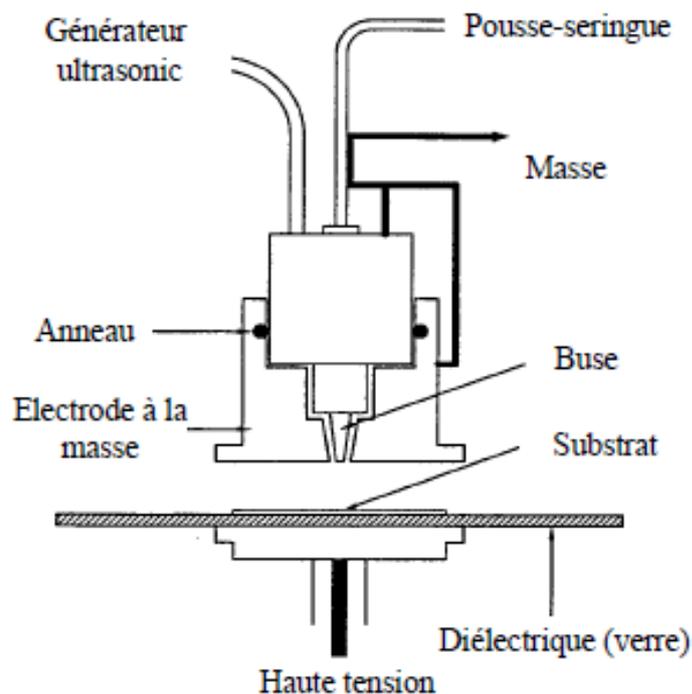


Figure 3.3.1.a : Dépôt par injection de gouttes neutres dans une décharge homogène à pression atmosphérique [21 ,22]

Dans ces travaux, une décharge lumineuse à pression atmosphérique (APGD : « Atmospheric Pressure Glow Discharge ») est utilisée pour son homogénéité par rapport aux décharges filamentaires. Elle est obtenue par l'application d'une haute tension de 15 kV entre deux électrodes parallèles espacées de 12 mm. L'électrode inférieure est recouverte d'une couche de diélectrique en verre sur laquelle est fixé le substrat à traiter. Le liquide, injecté par le biais d'un pousse-seringue, est alors fragmenté en gouttelettes par l'action d'un générateur ultrasonique et introduit directement au sein de la décharge. Par exemple, pour la création de couches de polyacide acrylique, le mélange utilisé est composé de 1900 sccm d'hélium et de 0,1 mL/h de monomère ($CH_2=CH-COOH$).

Les analyses (XPS et FTIR) des dépôts formés, montrent un greffage majoritaire par le biais de la double liaison de l'acide acrylique et la conservation de la fonction acide carboxylique de 80%. La vitesse de dépôt avec ce système atteint 231 ± 95 nm/min, ce qui est bien supérieur aux vitesses obtenues en plasma basse pression (environ 10 nm/min).

Une méthode différente de greffage de précurseurs organiques à pression atmosphérique consiste à introduire le monomère sous forme vapeur ou liquide en post-décharge.

Le plasma est utilisé pour activer la surface du substrat en formant des radicaux capables d'initier un greffage en chaîne de monomères vinyliques. La majorité des études portant sur le greffage utilise une décharge plasma sous basse pression afin d'activer la surface. Les échantillons sont ensuite remis à pression atmosphérique et mis en contact avec un monomère vinylique pour le greffage.

Les radicaux formés par la décharge en surface ont une faible durée de vie à pression atmosphérique du fait de la recombinaison avec l'oxygène de l'air et/ou par réarrangement du squelette du substrat, réticulant ainsi la surface. Cependant, des espèces plus stables (fonctions peroxydes et hydroperoxydes) peuvent être formées par action des radicaux avec de l'oxygène (Figure 3.3.1.b)

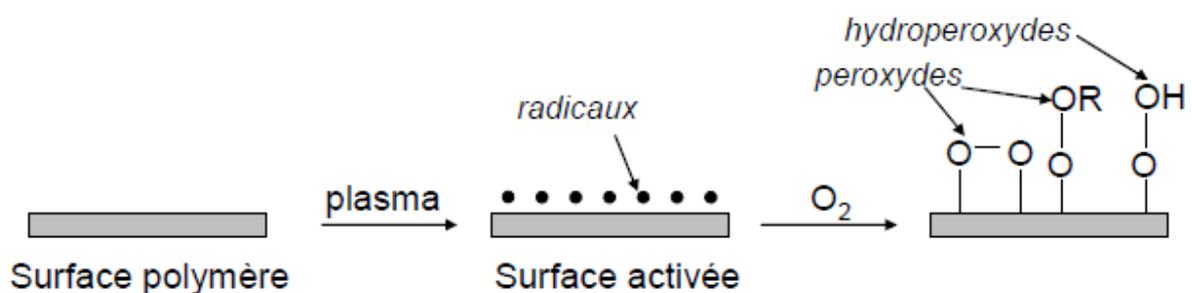


Figure 3.3.1.a : Schéma représentant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes à partir de radicaux créés en surface [23.24]

Ces espèces métastables sont capables de reformer spontanément des radicaux (par rupture de la liaison *O-O*) jusqu'à plusieurs heures après leur formation permettant d'augmenter le temps entre l'activation de la surface et la mise en contact avec le monomère.

La quantité de sites initiateurs de la polymérisation (radicaux, fonctions peroxyde et hydroperoxyde) est donc un paramètre important à contrôler dans ce type de procédé.

Pour activer les surfaces de polymère par plasma à pression atmosphérique, il est possible d'utiliser une décharge homogène (APGD : « Atmospheric Pressure Glow Discharge ») ou filamentaire. Les décharges filamenteuses créées par une Décharge à Barrière

Diélectrique (DBD) en géométrie plan-plan présentent un unique régime de décharge dont la répétition dans le temps et dans l'espace dépend des paramètres du plasma.

3.3.2 Greffage à pression atmosphérique en post-décharge :

3.3.2.1 Paramètres influants sur la quantité de sites initiateurs de greffage en surface créée par décharge à pression atmosphérique :

Les décharges à pression atmosphériques sont peu utilisées pour les réactions de greffage en post-décharge. Cependant certaines études portent sur des décharges homogènes à pression atmosphérique (APGD : « atmospheric pressure glow discharge ») comme les décharges couronnes [26-27].

Lei et Xiao [26] ont étudié les paramètres de la décharge pour le greffage de l'acide acrylique (AAc), sur du polyéthylène basse densité, en post-décharge couronne. La masse de polymère formé est mesurée par un dosage colorimétrique acide-base des fonctions acide carboxylique provenant du monomère.

L'étude de la tension appliquée à la décharge couronne (Figure 3.3.2.1) indique une augmentation de la masse de polymère formée par unité de surface jusqu'à 15kV. Cette tendance montre une augmentation des sites initiateurs de la polymérisation lors d'un accroissement de la tension appliquée. Cependant, pour une tension supérieure à 15kV, la masse de polymère formé diminue. Ce phénomène a été expliqué par les auteurs comme provenant d'une dégradation de la surface entraînant la création d'oxyde de faibles poids moléculaires qui facilitent les réactions d'homopolymérisation. Le même type de phénomène est observé lors de l'injection d'une puissance trop importante en plasma basse pression. Dans ce dernier cas, Choi et al. [28] ont attribué la diminution de la quantité de fonctions peroxyde en surface comme étant une conséquence de la densité surfacique de radicaux présents sur la surface. En effet, au-delà d'une valeur seuil, la quantité de radicaux devient trop importante et la majorité des radicaux formés se recombinaient entre eux, augmentant ainsi la réticulation du

substrat au détriment de la quantité de radicaux créés et donc de la masse de polymère formé par unité de surface.

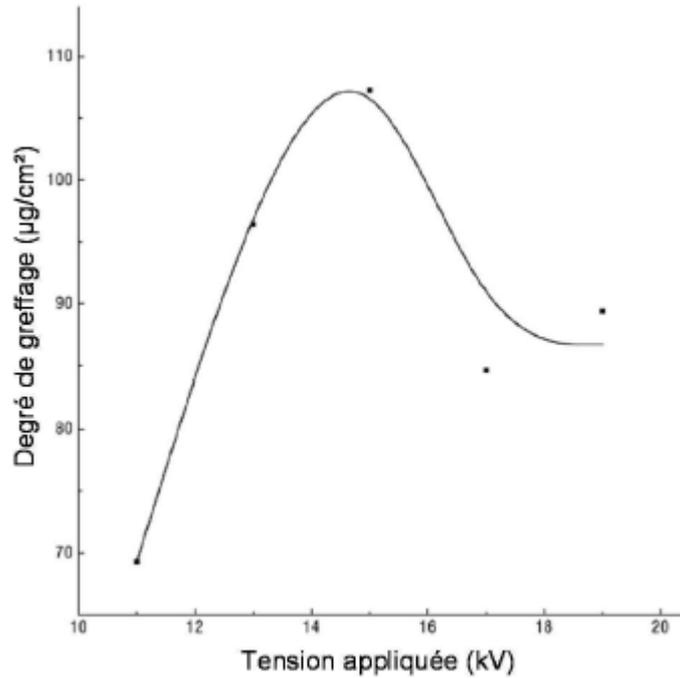


Figure 3.3.2.1.a : Masse de polyacide acrylique formé sur PE par unité de surface en fonction de tension appliquée pour une décharge couronne à pression atmosphérique. (Temps de traitement : 72 s, temps de polymérisation : 1,5 h, température de la greffage : 50°C, concentration en AAc : 20%) [26]

L'effet du temps de traitement du substrat de polyéthylène basse densité par la décharge couronne a également été étudié en fonction de la masse de polyacide acrylique formé par unité de surface (Figure 3.3.2.1.b).

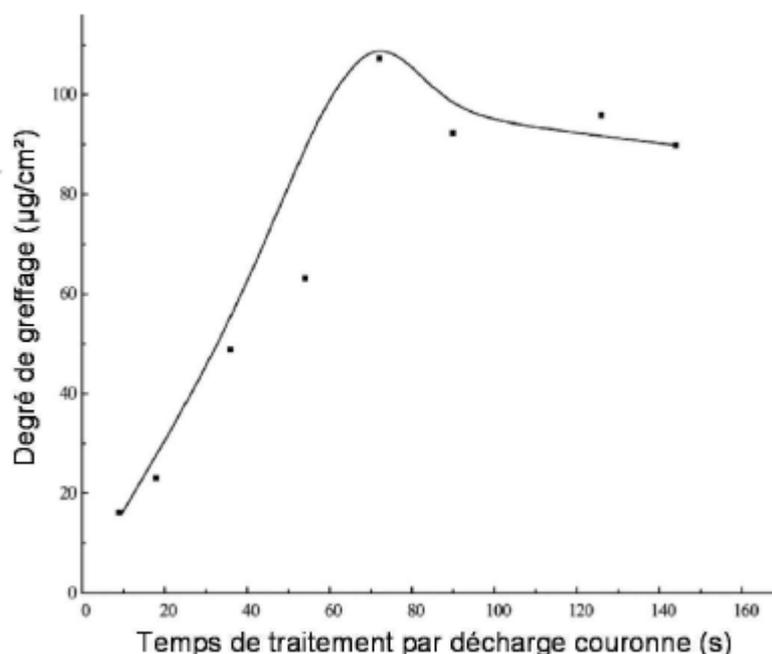


Figure 3.3.2.1.b : Masse de polyacide acrylique formé sur PE par unité de surface en fonction du temps de traitement pour une décharge couronne à pression atmosphérique.

(Tension appliquée : 15 kV, temps de polymérisation : 1,5 h, température de griffage : 50 °C, concentration en AAc : 20%) [26]

Les résultats obtenus indiquent une tendance similaire à l'étude de la tension appliquée. En effet, entre 10 et 72 s de traitement, la masse de polymère formé par unité de surface augmente de 18 à 110 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Cependant, pour un temps de traitement supérieur à 72s, la masse de polymère formé diminue jusqu'à atteindre 88 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour 150 s de traitement.

Ceci peut être expliqué comme précédemment par une compétition entre la formation et la destruction des radicaux en surface. Au-delà de 72s la destruction des radicaux est prépondérante devant leur formation.

3.3.2.2 Paramètres influant sur les rendements de greffage à pression atmosphérique en post-décharge :

3.3.2.2.1 Influence de la quantité de radicaux ou de fonctions peroxyde en surface :

La quantité de sites initiateurs du griffage (radicaux, peroxydes ou hydroperoxydes) en surface du matériau influence directement la quantité de monomères polymérisables comme indiqué par les travaux de Lu et al. [29] (Figure 3.3.2.2.1). Le prétraitement des substrats de PolyEthylène Haute Densité (HDPE) est réalisé par une décharge RF (13,56 MHz) d'argon sous basse pression. Après un temps variable d'exposition à l'air sous pression

atmosphérique, les échantillons sont placés dans une solution d'éthanol contenant 1mol/L d'acrylamide (AAM : $CH_2=CH-C(=O)NH_2$) et 2.10^{-3} mol/L de Peroxyde de benzoyle (BPO : $(C_6H_5-COO)_2$). Le BPO est utilisé comme initiateur de polymérisation. La solution est alors maintenue à 70 °C pendant un temps variable.

Le degré de greffage de l'acrylamide est mesuré par FTIR en faisant le rapport des absorbances des pics caractéristiques des groupements $C=O$ ($1722-1558\text{ cm}^{-1}$) et $C-H$ ($1491-1339\text{ cm}^{-1}$).

Dans ces conditions, le maximum de fonctions peroxyde générées par la décharge Radiofréquence est obtenu pour un temps de traitement de 3 min. La Figure 3.3.2.2.1 indique que le degré de greffage de l'acrylamide est fortement corrélé avec la concentration en peroxydes.

Le degré de greffage maximum correspond donc au temps de traitement pour lequel la concentration en fonctions peroxyde est optimale.

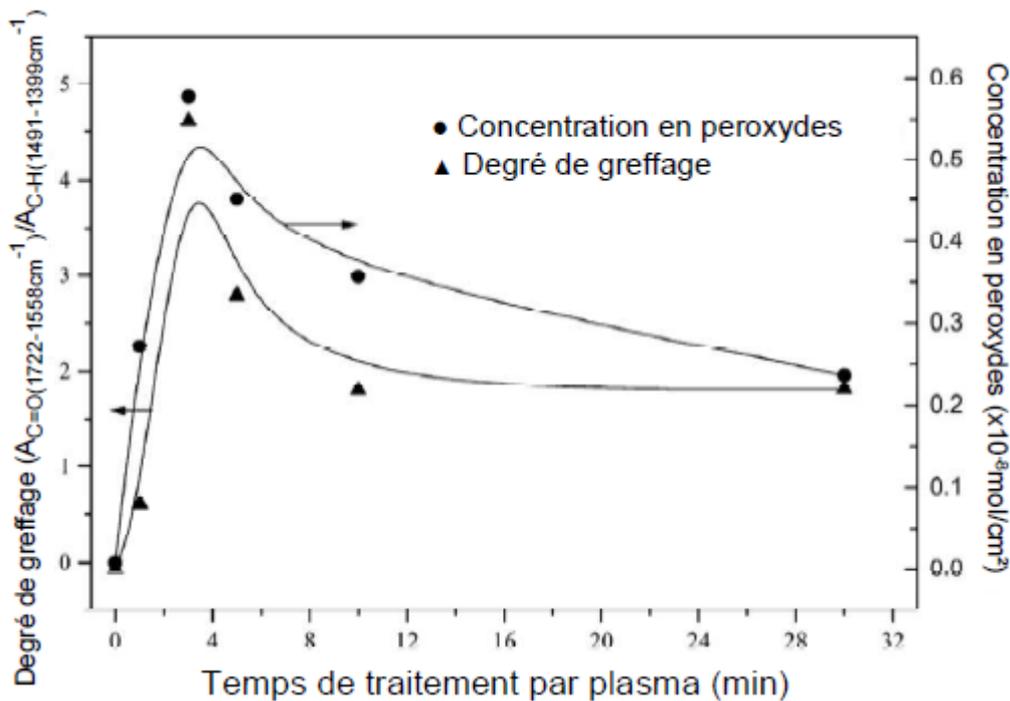


Figure 3.3.2.2.1 : Corrélation entre le degré de greffage et de la quantité de peroxydes en fonction du temps de traitement par plasma.

(Conditions : Argon, RF, 40W, 250mTorr, AAm + BPO 4h à 70°C) [29]

3.3.2.2.2 Influence du temps de greffage :

D'autres paramètres tels que le temps de greffage peuvent jouer un rôle sur la quantité finale de monomère greffé comme indiqué par les travaux de Choi et al. (Figure 3.3.2.2.2).

Dans cette étude, des films de PolyUrethane (PU) sont traités par un plasma d'oxygène radiofréquence (13,56MHz) à basse pression pendant 30 s et exposé à l'air ambiant pendant 5min pour générer des peroxydes. Les échantillons prétraités sont ensuite immergés dans une solution composée de 70% d'acide acrylique (AAc : $CH_2=CH-COOH$) et de 30% d'eau. Cette solution est portée à 70°C sous atmosphère d'azote à pression atmosphérique, et le temps de greffage varie, dans ces conditions, de 0 à 4h.

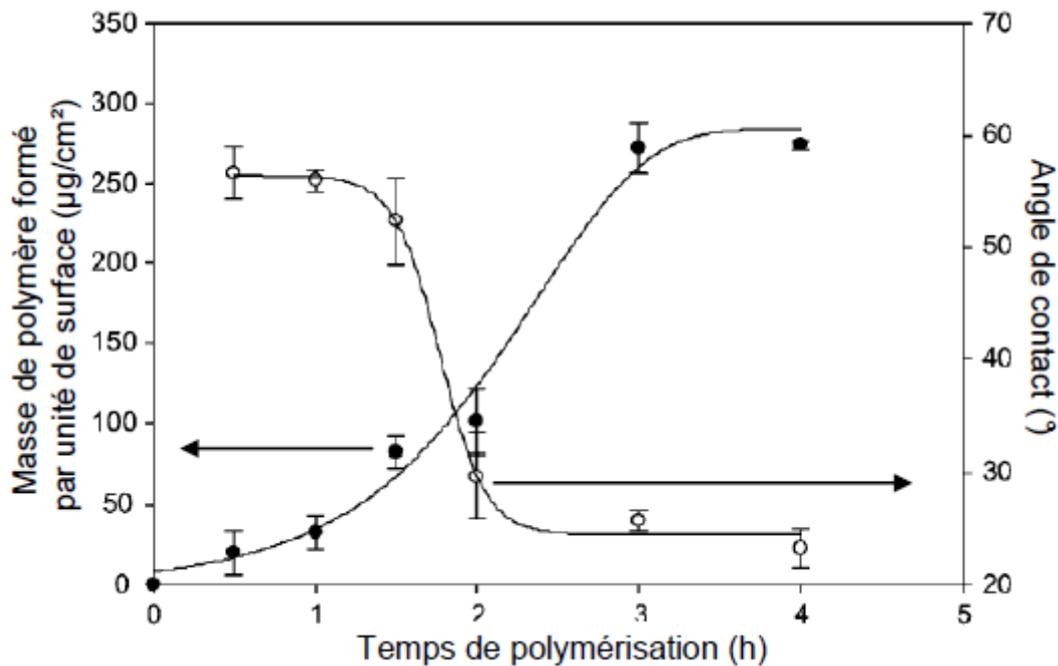


Figure 3.3.2.2.2 : Etude du temps de polymérisation en fonction de la masse de polymère formé par unité de surface et de l'angle de contact (eau) des dépôts de polyAAc sur PU. (Conditions : O₂, RF, 13,56MHz, 100W, 200mTorr, 30s ; AAc : 70%, eau : 30%, 70°C) [28]

La méthode utilisée pour mesurer la masse de polymère est identique à celle décrite par Lei et Xiao [26]. Les échantillons formés sont préalablement lavés avec de l'eau distillée pour éliminer le monomère résiduel n'ayant pas polymérisé. Ils sont ensuite immergés dans une solution éthanol/soude chauffée à 80°C pendant 1h et refroidie à température ambiante.

Cette réaction permet de convertir toutes les fonctions acides carboxyliques ($R-COOH$) en leur base conjuguée ($R-COO^-$). Un dosage colorimétrique par ajout d'acide chlorhydrique est

alors utilisé pour connaître la concentration en acide carboxylique dans la couche de polymère (indicateur coloré : phénolphtaléine, rose vers incolore entre pH 8,2 et 10,0).

L'angle de contact (eau) des dépôts formés par greffage diminue avec le temps de polymérisation jusqu'à atteindre un plateau à 25° au bout de 2,5h. Cette modification de l'angle de contact confirme la présence de fonctions polaires (fonctions acides carboxyliques) lors de la réaction de greffage. La quantité d'acide acrylique greffé sur la surface augmente progressivement au cours du temps puis se stabilise à $270\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour le même temps de polymérisation. La réaction de greffage est alors limitée soit par la quantité de monomère soumise à l'action des espèces actives, soit par la disparition progressive des sites initiateurs de greffage. La quantité de précurseur étant en très large excès, la fin du greffage est déterminée par la terminaison spontanée des radicaux propageant le greffage.

3.3.2.2.3 Influence de la température de polymérisation :

La température à laquelle se déroule le greffage est également un paramètre important pouvant contribuer à améliorer la cinétique de la réaction, comme indiqué sur la (Figure 3.3.2.2.3.a). Choi et al. [28] ont étudié, comme indiqué dans le paragraphe précédent, la masse de polyacide acrylique (AAc) greffée sur du PolyUrethane (PU).

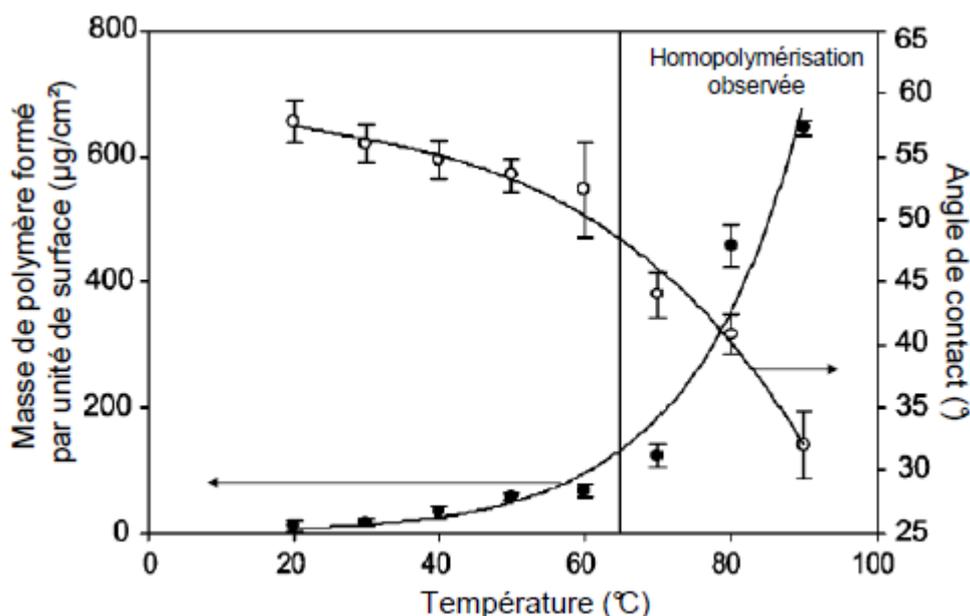


Figure 3.3.2.2.3.a : Effet de la température de la réaction de greffage en fonction de la masse de polymère formé par unité de surface et de l'angle de contact (eau) des dépôts de polyAAc sur PU.

(Conditions : O_2 , RF, 13,56MHz, 100W, 200mTorr, 30s ; AAc : 70%, eau : 30%, 1,5h)[28]

La Figure 3.3.2.2.3.a indique que la masse de polymère formé par unité de surface varie de façon exponentielle avec la température. Les auteurs ont cependant observé que, lors de la réaction de greffage à forte température ($>65^{\circ}\text{C}$), il existe une réaction d'homopolymérisation en compétition avec le greffage. Ce type de réaction correspond à une polymérisation inter-monomère, sans liaisons covalentes avec la surface (Figure 3.3.2.2.3.b).

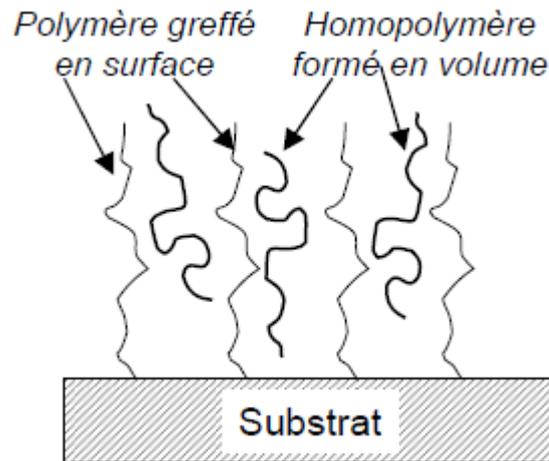


Figure 3.3.2.2.3.b : Schéma représentant la différence entre les brins de greffage et par homopolymérisation.

Ce type de brins de polymère, s'éliminant généralement au lavage, consomme du monomère sans pour autant participer à l'élaboration du dépôt sur le substrat fonctionnalisé. Il est donc conseillé de réaliser les dépôts dans des conditions permettant d'éviter l'homopolymérisation (par exemple une température de greffage inférieure à 65°C pour l'AAc comme indiqué sur la Figure 3.3.2.2.3.a).

3.3.2.2.4 Influence de la concentration du monomère :

La concentration du monomère dans la solution servant à réaliser le greffage joue également un rôle important dans l'optimisation de la quantité de monomère greffée en surface. D'après les travaux de Choi et al. [28] et de Ren et al. [30], il existe un optimum de concentration pour obtenir le maximum de matière greffée sur la surface (60% dans l'eau pour l'acide acrylique comme indiqué sur la Figure 3.3.2.2.4).

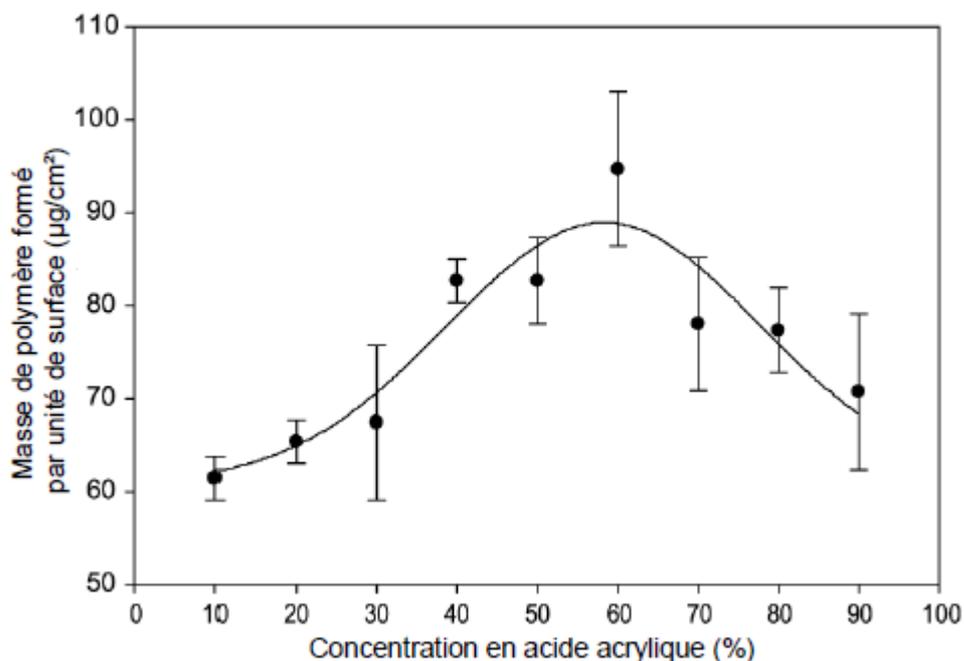


Figure 3.3.2.2.4 : Evolution de la masse de polymère formé par unité de surface en fonction de la concentration en acide acrylique dans l'eau pour les dépôts de polyAAc sur PU. (Conditions : O₂, RF, 13,56MHz, 100W, 200mTorr, 30s ; 60°C, 1,5h) [28]

L'augmentation de la masse de polymère formé par unité de surface avec la proportion en acide acrylique jusqu'à 60% est expliquée par les auteurs par l'action de l'effet Trommsdorff-Norrish, également appelé effet d'auto-accélération ou encore effet de gel.

Lorsque la polymérisation a lieu, il survient une augmentation de la viscosité du milieu entraînant une forte diminution de la mobilité des chaînes de polymère par rapport à celle du monomère. Or, la réaction de terminaison nécessite la rencontre de deux radicaux présents sur les chaînes de polymère. Donc, la vitesse de terminaison décroît alors que la vitesse de greffage reste quasiment constante. Cependant, lorsque la concentration en monomère augmente encore (>60% dans ce cas), l'accès du monomère aux sites de propagation du greffage devient plus difficile. Cela tend à favoriser les réactions d'homopolymérisation au détriment du greffage, ce qui diminue les rendements de greffage.

L'étude de l'optimisation du greffage d'un monomère vinylique à pression atmosphérique en post-décharge, grâce à l'action des radicaux créés en surface par décharge électrique ou par le biais de l'oxydation de ces radicaux en fonctions peroxydes ou hydroperoxydes, conduit aux conclusions suivantes :

- le nombre de radicaux ou de fonctions peroxydes en surface influe directement sur la quantité de monomère greffée. La maximisation de cette quantité d'espèces actives joue donc un rôle primordial dans le procédé de greffage ;
- le temps de réaction entre le substrat prétraité par DBD et le monomère doit également être défini dans nos conditions car la cinétique de polymérisation dépend de la quantité de radicaux générés en surface, de la nature du monomère et de la température de la réaction ;
- une élévation de la température de la réaction augmente la quantité de monomère greffée. Cependant, à trop forte température, la formation d'homopolymères est favorisée au détriment du greffage ;
- une évolution dans la concentration du monomère permet également de favoriser la quantité de monomère greffée. A faible concentration, la réaction de greffage est accélérée par l'effet Trommsdorf-Norrish. Quand la concentration augmente, l'homopolymérisation est favorisée par rapport à greffage dû à l'accroissement de la viscosité du milieu au cours de la polymérisation.

Références bibliographiques :

- (1) Desai, S. M.; Singh, R. P. *Adv Polym Sci* **2004**, 169, 231.
- (2) Kogelschatz, U. *Plasma Chem Plasma P* **2003**, 23, 1.
- (3) Lane, J. M.; Hourston, D. J. *Prog Org Coat* **1993**, 21, 269.
- (4) Briggs, D.; Brewis, D. M.; Dahm, R. H.; Fletcher, I. W. *Surf Interface Anal* **2003**, 35, 156.
- (5) Ozdemir, M.; Yurteri, C. U.; Sadikoglu, H. *Crit Rev Food Sci* **1999**, 39, 457.
- (6) Chan, C.-M., Ko, T.-M., and Hiraoka, H., *Polymer surface modification by plasmas and photons. Surf. Sci. Rep.*, 1996. **24**: p. 1.
- (7) d'Agostino, R., Favia, P., and Fracassi, F., *Plasma Processing of Polymers. NATO Science Series E: Appl. Sci. Vol. 346. 1997, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers*
- (8) Egitto, F.D. and Matienzo, L.J., *Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. IBM J. Res. Dev.*, 1994. **38**(4).
- (9) Croquesel, E., *Décharges contrôlées par barrière diélectrique dans l'argon et l'azote à la pression atmosphérique. application à l'adhérence du polypropylène, in Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse. 2001, Université Paul Sabatier de Toulouse: Toulouse. p. 227.*
- (10) Liston, E.M., Martinu, L., and Wertheimer, M.R., *Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion - a Critical-Review. J. Adhes. Sci. Technol.*, 1993. **7**(10): p. 1091.
- (11) Moisan, M., Barbeau, J., and Pelletier, J., *Stérilisation - Plasmas froids. Vide, 2001.1-4: p. 15.*

- (12). Laroussi, M., *Low temperature plasma-based sterilization: Overview and state-of-the-art. Plasma Process. Polym.*, 2005. **2**(5): p. 391.
- (13). Hansen, R.H. and Schonhorn, H., *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. J. Polym. Sci. [B]*, 1966. **4**(3): p. 203.
- (14). Schonhorn, H., Ryan, F.W., and Hansen, R.H., *Surface Treatment of Polypropylene for Adhesive Bonding. J. Adhes.*, 1970. **2**: p. 93.
- (15). Poncinpaillard, F., Chevet, B., and Brosse, J.C., *Modification of Isotactic Poly(Propylene) with a Nitrogen Plasma - Differences in Comparison to the Treatment with a Carbon-Dioxide Plasma. Makromolekulare Chemie- Macromolecular Chemistry and Physics*, 1991. **192**(7): p. 1589.
- (16). Ratner, B.D., Chilkoti, A., and Lopez, G.P., *Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications, in Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, R. d'Agostino and e. al, Editors. 1990, Academic Press: San Diego. p. 463.
- (17). Morent, R., et al., *Non-thermal plasma treatment of textiles. Surf. Coat. Technol.*, 2008. **202**(14): p. 3427.
- (18) A.M. Beers, H.T.J.M. Hintzen, H.G. Schaeken, J. Bloem *CVD silicon structures formed by amorphous and crystalline growth. Journal of Crystal Growth*, 1983, **64**, 563-571
- (19) R.Y. Korotkov, R. Gupta, P. Ricou, R. Smith, G. Silverman *Atmospheric plasma discharge chemical vapor deposition of SnOx thin films using various tin precursors. Thin Solid Films*, 2008, **516**, 4720–4727
- (20) M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, J.-P. Borra *Deposition of organic coatings at atmospheric pressure from liquid precursors. Plasma Processes and Polymers*, 2007, **4**, 360–369

(21) L.J. Ward, W.C.E. Scofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin Atmospheric pressure plasma deposition of structurally well-defined polyacrylic acid films. *Chemical Materials*, 2003, 15, 1466-1469

(22) L.J. Ward, W.C.E. Scofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin Atmospheric pressure glow discharge deposition of polysiloxane and SiO_x films. *Langmuir*, 2003, 19, 2110-2114

(23) G. Zhao, Y. Chen, X. Wang Surface modification of polyethylene film by acrylamide graft and alcoholysis for improvement of antithrombogenicity. *Applied Surface Science*, 2007, 253, 4709–4714

(24) K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada Polymer surface with graft chains. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28, 209–259

(25) L. Tatoulian Polymérisation en post-décharge de film liquide déposé par Electro-Spray à Pression Atmosphérique : mécanismes, propriétés des couches minces et faisabilité du procédé.

Thèse de Doctorat, 2006, Université Paris VI (France)

(26) J. Lei, X. Xiao Surface graft copolymerization of acrylic acid onto LDPE film through corona discharge. *European Polymer Journal*, 2001, 37, 771-779

(27) S.-J. Park, J.-S. Jin Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 236, 155–160

(28) H.-S. Choi, Y.-S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S.-W. Myung, B.-C. Shin Plasma-induced graft co-polymerization of acrylic acid onto the polyurethane surface. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182, 55–64

(29) W.-L. Lu, C.-Y. Huang, M.-L. Roan Effect of plasma treatment on the degree of AAm grafting for high density polyethylene. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 172, 251–261
Chapitre 1 84

(30) C.S. Ren, D.Z. Wang, Y.N. Wang Graft co-polymerization of acrylic acid onto the linen surface induced by DBD in air. Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 2867–2870

Conclusion Générale

Le traitement des surfaces des matériaux en général et celui des polymères en particulier est l'un des domaines les plus étudiés pendant ces dernières décennies vu l'importance majeure de leurs application dans divers domaines comme la médecine, l'aéronautique , l'habitat, etc...

A travers ce mémoire de caractère purement bibliographique, nous avons essayé de comprendre les phénomènes d'interaction se manifestant entre le milieu plasma les polymères lors d'un traitement de surface de matériaux polymère. Ce travail est mené à la lumière d'un travail accomplis par certains chercheurs (Lei et Xiao) qui ont étudiés le greffage du monomère d'acide acrylique sur du polyéthylène basse densité en post décharge couronne. Nous avons choisi cette technique de traitement de surface par Plasma à pression atmosphérique à cause de la facilité de sa mise en œuvre vu qu'elle ne nécessite pas un matériel couteux et encombrant.

Les différents paramètres influant ce greffage comme la tension appliquée à la décharge, le temps de traitement, la température etc...ont été notre majeure préoccupation ; le but étant de cerner au mieux ce problème qui rentrera dans les perspectives d'un éventuel travail expérimental si les moyens, seront, on l'espère, vivement disponibles dans notre Laboratoire.