

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN DE TIARET

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

2^{ème} Année Master : Physique des Matériaux



Préparé par

L'étudiante : Melle Nacira MAROC

Thème :

***Traitement de surface du polyéthylène
par plasma froid (décharge couronne)
pour greffage de fonctionnalités
chimiques***

Soutenu le : 27/06/ 2018

Devant le jury :

MM. YANALLAH	Khelifa	Pr.	Président
HADJI	Kouider	MCB	Examineur
BOUADI	Mohammed	MCA	Encadreur
OUTAYEB	Mustafa		Co-encadreur

Année universitaire : 2017/2018

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*A mes parents qui ont sacrifiés pour moi,
Pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours
Témoigné et leur dévouement pour que je
réussis*

Dans mes études et ma vie.

A mes très chers frères et soeurs

*A tous les membres de ma grande famille
Maroc.*

Et A tous mes amis

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donnée durant toutes ces années d'étude.*

*Je tiens à remercier à monsieur **Dr. Mohammed BOUADI**, professeur à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret pour m'avoir proposé ce sujet et pour la grande aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.*

*Je tiens remercier Monsieur **Mustafa OUTAYEB** qui a fait tout son possible pour m'aider, et me guider dans ce travail, pour avoir encore et toujours donné les bons conseils.*

*Je remercie aussi les **membres de jury** qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.*

*Ainsi, je remercie également **mes enseignants** du département de physique qui ont fait grands efforts afin de parfaire ma formation.*

*J'exprime mes profondes gratitude à **ma famille** pour leurs encouragements, leur affection et leur soutien moral à mon égard.*

*Je tiens également à remercier **mes amis** pour leur aide, leur patience, leur compréhension et leur encouragement.*

Maroc Hacira

Liste des symboles

n_p : la densité d'ion.

n_e : le densité d'électron.

n_g : la densité du gaz.

n_0 : la densité de charge initiale.

n : la densité des espèces neutres.

α : Le degré d'ionisation d'un plasma.

E_C : l'énergie cinétique.

m_p : la masse de la particule.

v : la vitesse quadratique moyenne.

T : la température en Kelvin.

K_B : la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

T_e : la température pour les électrons.

T_i : la température pour les ions.

T_n : la température pour les espèces neutres.

$D\zeta$: l'épaisseur.

ω_{pe} : la fréquence angulaire.

ω_{pi} : la pulsation plasma ionique.

m_e : la masse de l'électron.

m_i : la masse d'ion.

ϵ_0 : le permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$).

q : la charge électronique ($1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

f : la fréquence d'excitation.

f_{pe} : la fréquences plasmas électronique

f_{pi} : la fréquences plasmas ionique

λ : Le libre parcours moyen

σ_e : est la section efficace.

r : est le rayon de l'atome cible.

ν : La fréquence de collision entre l'électron et les atomes cibles.

V_{th} : la vitesse thermique.

m : la masse atomique.

λ_D : la longueur de Debye.

Liste des symboles

T_g : La température de transition vitreuse.

T_f : la température de fusion.

γ_{se} : le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode.

V_b : la tension de claquage pour le gaz doit être dépassée.

V_0 : tension seuil.

V_r : tension appliquée

N : la densité.

E_i : le champ électrique.

r : le rayon de courbure de la pointe et

x : l'abscisse du point considéré

n : degré de polymérisation

θ : angle de contact.

γ_s : énergie libre de surface du solide.

γ_{LS} : énergie inter-faciale entre le liquide et le solide.

γ_L^d et γ_L^p : composante dispersive et polaire de l'énergie libre de surface du liquide test.

γ_L : l'énergie superficielle correspondant à l'interface liquide-gaz

W_{SL} : l'énergie d'adhésion

γ_{SL} : la tension interfaciale solide liquide.

γ_{SV} : la tension interfaciale solide-vapeur.

γ_{LV} : la tension interfaciale liquide-vapeur.

d : diamètre de pastille de PEBD.

l : épaisseur de pastille de PEBD.

Ea : l'énergie d'activation.

ϵ'_r : la permittivité réelle.

ϵ''_r : la permittivité imaginaire.

σ : conductivité.

PEBD : Polyéthylène Basse Densité.

PEHD : Polyéthylène Haute Densité.

PLBD : Polyéthylène Linéaire à Basse Densité.

Listes des figures

Listes de figures

Figure IA-1 : Schéma de la différence entre gaz neutre et un plasma

Figure IA-2 : Température électronique et du gaz en fonction de la pression (T_e = électronique
 T_g = gaz)

Figure IA-3 : Perturbation d'un élément de plasma de longueur l

Figure IA.4 : Relation entre le potentiel de claquage de différents gaz en fonction de la pression et la distance.

Figure. IB.1 : Les trois configurations courantes de la décharge couronne.

FigureIB-2 : Caractéristique courant-tension d'une décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique (configuration pointe-plan).

Figure IB-3 : Topographie de la décharge couronne volumique en configuration pointe-plan.

Figure IB-4 : Processus d'une décharge électrique couronne positive.

Figure IB-5 : Processus d'une décharge électrique couronne négative

Figure IIA. 1 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

Figure IIA.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

Figure IIA.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite.

Figure IIA.4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.

Figure IIA.5 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

Figure IIIA-1 : Schéma des interactions plasma-surface.

Figure IIIA-2 : Schéma des réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère.

Figure IIIB-1: Exemple de surface hydrophile et hydrophobe

Figure IIIB-2: Forces régissant l'équilibre entre une goutte liquide déposée sur une surface

Listes des figures

Figure IIIB-3 : Schéma de l'analyse à l'angle de contact

Figure IIIB-4: Exemple de prise d'image à l'angle de contact

Figure IIIB-5: Circuit équivalent du montage en SIC

Figure IIIB-6 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Figure IIIB-7: principe d'un spectromètre UV/Visible double faisceaux

Figure IIIB-8: Diagramme énergétique d'une molécule et quelques-unes des transition.

Figure IV-1.1 : Pastille de **PEBD**.

Figure IV-1.2 : le montage expérimental de mesure.

Figure IV-1.3 : Evolution du logarithme de la conductivité électrique du PEBD

Figure VI.1-4 : Evolution des permittivités réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour PEBD traité par décharge électrique couronne dans l'air.

Figure VI.1-5 : Evolution des permittivités réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour PEBD traité par décharge électrique couronne dans l'argon.

Figure VI.1-6 : Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour PEBD traité par décharge électrique couronne dans 'l'air + l'argon'.

Figure VI.1-7: Variation de conductivité en fonction de fréquence pour PEBD dans l'air

Figure VI.1-8: Variation de conductivité en fonction de fréquence pour PEBD dans l'argon.

Figure VI.1-9: Variation de conductivité en fonction de fréquence pour PEBD dans l'air+argon.

Figure VI.1-10 : Evolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction fréquence pour PEBD dans l'air

Figure VI.1-11 : Evolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction fréquence pour PEBD dans l'argon

Figure VI.1-12 : Evolution de la permittivité réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction fréquence pour PEBD l'air+argon.

Figure IV.2-1 : le montage expérimental de mesure.

Listes des figures

Figure VI.2-2 : Spectres UV/Visible de film PEBD avant (sans décharge) et après traitement par décharge couronne (sous un gaz).

Figure IV.3-1: Spectres **FT-IR** de film du polyéthylène basse densité traité par plasma

Figure.IV.3-2 : Spectres **FT-IR** de film du polyéthylène basse densité traité par plasma

Figure IV.3-3 : Spectres **FT-IR** de film du polyéthylène basse densité traité par plasma

Figure IV.4-1 : l'effet de la tension appliquée sur l'énergie de surface de PEBD.

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau IIB-1 : les types de polyéthylènes

Tableau IIB.2 : les principales caractéristiques du PEBD.

Tableau IIB.3 : les principales propriétés mécaniques du PEBD.

Tableau IV.1-1 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

Tableau IV.1-2 : Energies d'activation des échantillons étudiés.

Tableau IV.3-1 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Tableau IV.3-2 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

Tableau IV.3-3 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

Tableau IV.3-4 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

Tableau.IV.4-1: Valeurs de l'énergie libre de surface et des composantes polaire et dispersive des liquides de référence.

Introduction Générale

Chapitre I : Notions fondamentales sur Le Plasma

➤ Partie IA: le plasma.....	4
✓ IA-1) Principes fondamentaux.....	4
✓ IA-2) Définition de plasma.....	4
✓ IA-3) Grandeurs caractéristiques.....	7
• IA-3.1) Le degré d'ionisation.....	7
• IA-3.2) Les températures électronique et ionique.....	7
• IA-3.3) La densité.....	8
• IA-3.4) La fréquence plasma.....	8
• IA-3.5) Le libre parcours moyen.....	9
• IA-3.6) La longueur de Debye.....	10
✓ IA-4) Classification des plasmas.....	11
• Plasma thermique.....	11
• Plasma électrique.....	11
✓ IA-5) Obtention d'un plasma à pression atmosphérique.....	12
➤ Partie IB: la décharge couronne.....	14
✓ IB-1) Introduction.....	14
✓ IB-2) Décharge couronne.....	15
✓ IB-3) Différents régimes de la décharge (caractéristique courant-tension).....	15
✓ IB-4) Mécanisme de la décharge.....	17
✓ IB-5) Polarité positive.....	18
✓ IB-6) Polarité négative.....	18

Chapitre II : Les polymères

➤ Partie IIA : Généralités sur les polymères.....	20
✓ IIA-1) Introduction.....	20
✓ IIA-2) Notion générale sur les polymères.....	20
✓ IIA-3) Définition.....	20
✓ IIA-4) Nomenclature des polymères.....	21
✓ IIA-5) Classification des polymères.....	22
• IIA-5.1) Selon leur nature chimique.....	22
• IIA-5.2) Selon leur origine.....	22
• IIA-5.3) Selon leur domaine d'application.....	23
• IIA-5.4) Selon leur structure des chaînes.....	23
• IIA-5.5) Selon leur comportement thermique.....	24
▪ Les thermoplastiques.....	25
▪ 2) Les thermodurcissable.....	25
▪ 3) les élastomères.....	26
▪ 4) les élastomères thermoplastiques.....	26

Table des matières

• IIA-5.6) Selon les usages technologiques.....	26
• IIA-5.7) Selon l'importance économiq.....	27
• IIA-6) Propriétés des polymères.....	27
▪ IIA-6.1) Propriétés physiques.....	27
▪ IIA-6.2) Propriétés thermiques	27
➤ Partie IIB : Polyéthylènes.....	28
✓ IIB-1) Introduction.....	28
✓ IIB-2) Définition.....	28
✓ IIB-3) Historique.....	29
✓ IIB-4) Classification.....	29
• Autres types de polyéthylènes.....	29
✓ IIB-5) Propriétés du polyéthylène.....	31
✓ IIB-5.1) Propriétés physico-chimiques.....	31
✓ IIB-5.2) Propriétés mécaniques.....	32
✓ Conclusion.....	32
 <u>Chapitre III : Interactions Plasma-Surfaces des Matériaux</u>	
➤ Partie IIIA : Interactions plasma-surfaces des matériaux polymériques.....	33
✓ IIIA-1) Introduction.....	33
✓ IIIA-2) Intéractions plasma-surface et modifications de surface de polymères.....	33
• IIIA-2.1) Intéractions des ions positifs avec la surface.....	33
• IIIA-2.2) Interactions des radicaux et des neutres avec la surface.....	34
• IIIA-2.3) Interactions ions négatifs et électrons avec la surface.....	35
• IIIA-2.4) Interactions des photons avec la surface.....	35
• IIIA-2.5)Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD à pression atmosphérique.....	36
• IIIA-2.6) Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma.....	36
▪ IIIA-2.6.1) Fonctionnalités greffées par plasma.....	38
▪ IIIA-2.6.1.1) Fonctions oxygénées.....	38
▪ IIIA-2.6.1.2) Fonctions azotées.....	39
▪ IIIA-2.6.1.3) Fonctions brome ou chlore.....	39
▪ IIIA-2.6.2) Fonctionnalisation de polymères par plasma et applications biomédicales.....	40
➤ Parti IIIB : Techniques de caractérisation.....	40
✓ IIIB-1) Angle de contact et énergie de surface.....	40
• IIIB-1.1) Principe.....	40
• IIIB-1.2) Instrumentation.....	42
• IIIB-1.3) Travail d'adhésion.....	43

Table des matières

•	IIIB-1.4) Le calcul de l'énergie libre de surface.....	43
✓	IIIB-2) Spectroscopie d'impédance complexe(SIC).....	44
✓	IIIB-3.1) La Spectroscopie infrarouge.....	47
•	IIIB-3.2) Appareillage et protocole	48
✓	IIIB-4.1) La spectroscopie ultraviolet-visible.....	48
•	IIIB-4.2) Analyse de l'absorption.....	49

Chapitre IV: Résultats et Discussion

✓	IV-1) Caractérisations électriques.....	48
•	IV-1.1) Mesures diélectriques.....	48
•	IV-1.2) L'échantillon	48
•	IV-1.3) Cellule de mesure et appareillage	48
▪	Conductivité électrique.....	49
▪	b) Calcul de l'énergie d'activation	51
▪	c) Permittivité	52
✓	IV-2) Mesures en Spectroscopie d'Impédance Complexe	54
•	Conductivité électrique	54
•	b) Fonction diélectrique	56
✓	IV-2) Spectre d'absorption	58
•	IV-2.2) Effet de gaz de la décharge électrique	58
✓	IV-3) Spectroscopie Infrarouge	61
•	IV-3.2) Effet du gaz sur la décharge électrique	62
✓	IV-4) Angle de contact et travail d'adhésion	65

Conclusion

Références Bibliographiques

Introduction générale

Introduction générale

Un traitement de surface est une opération, chimique, électrochimique ou mécanique qui a pour but de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données bien déterminées. Les traitements de surface jouent un rôle primordial dans plusieurs domaines comme par exemple le domaine de la métallisation, de l'aéronautique, l'esthétique, l'emballage, la protection des rayonnement, etc...

Les opérations de traitements de surface jouent, donc, un rôle primordial dans plusieurs secteurs technologiques et sont effectuées, de nos jours à grandes échelles, par les groupes de recherche académique et les groupes industriels dans les domaines de l'automobile, de l'aérospatiale et dans tous les secteurs de la transformation des matériaux. Là où il y a du matériau à façonner ou à modifier : polissage, usinage, forgeage, etc..., il y a, souvent, une étape de traitement de surface.

Le traitement de surface est, d'une façon surprenante, un facteur essentiel du développement durable. Ce traitement peut accroître la durée de vie des pièces traitées ou les adapter à leur environnement ; il permet l'économie de matières premières et celle d'énergie, etc....

On peut ranger les revêtements, ou dépôts de couches minces (qui sont une variante de traitement de surface) en 2 classes :

- les revêtements métalliques (dépôt de chrome par exemple)
- les revêtements non métalliques : phosphatation, peinture, oxydation superficielle...

Le traitement de surface classique le plus utilisé est l'électrodéposition d'un métal dont fait partie la galvanoplastie. De nombreux métaux peuvent être déposés selon ce procédé (Sn, Ni, Zn, Cd, Cu, Cr...) mais la réduction de l'eau peut entraîner une perte de rendement importante et la fragilisation du substrat par pénétration de H₂.

Les deux autres traitements de surface les plus connus sont effectués par :

- les dépôts chimiques : ils consistent à effectuer une réduction par voie chimique, comme le cas des dépôts de nickel chimique, entre autres.
- les plasmas froids : où on applique un champ électrique dans une enceinte contenant un gaz à pression atmosphérique ou à basse pression, et à basse température, permettant d'effectuer une ionisation du milieu qui précède le traitement de surface d'un matériau donné [1]. Les polymères font partie des matériaux qui subissent le plus des traitements de surface à

Introduction générale

cause de leur large utilisation dans l'industrie moderne, vu leurs importantes caractéristiques dont on cite leur bas poids moléculaire, leur inertie chimique, la facilité de leur manipulation et surtout leur abondance et leur bas coût. Le but de ce traitement de surface peut être la métallisation, l'augmentation de l'opacité, ou toute autre chose...

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un polymère qui est surtout utilisé pour ses propriétés de légèreté et de transparence. Cependant, cette substance organique se dégrade sous l'influence de la chaleur, du rayonnement solaire ultraviolet, des sollicitations mécaniques et des agents chimiques. D'où, plusieurs travaux de recherche utilisant la décharge électrique, pour créer un plasma froid, ont porté sur l'amélioration des propriétés physiques et chimiques de ces matériaux [2], dont le traitement de la surface du PEBD sous pression atmosphérique [3].

La décharge électrique couronne constitue une source très efficace d'espèces actives. Dans l'air, cette décharge passe par deux étapes successives :

- la création de radicaux primaires tels que O et N , et secondaires tels que O*₂ et N*₂.
- les radicaux actifs réagissent entre eux pour former des oxydes, qui à leur tour se convertissent en d'autres oxydes qui sont neutralisés, puis diffusent et réagissent avec la surface du PEBD pour, enfin, détruire des liaisons et en former d'autres.

Sous l'effet de la décharge couronne dans l'air, la modification de la surface du PEBD produit des radicaux de carbone à partir du squelette hydrocarboné. Il s'en suit une formation rapide d'hydro peroxydes instables résultant de la liaison avec l'oxygène de l'air. La décomposition de ces hydro peroxydes génère plusieurs types de groupes polaires qui contiennent l'oxygène, comme le groupe hydroxyle, carbonyle, acide carboxylique, éther, cétone et ester [4].

Le but de cette étude est d'essayer de comprendre les modifications qui se manifestent à la surface du PEBD soumis à une décharge électrique couronne à courant alternatif, pour une géométrie d'électrodes pointe-plan, en changeant le gaz sous lequel est effectuée la décharge électrique couronne.

Ainsi, **le chapitre 1** définit le plasma d'une manière générale en insistant sur la production des plasmas froids par décharge électrique, leurs caractéristiques et les différents modes de plasma dont, essentiellement, la décharge couronne où une attention particulière y été consacrée.

Introduction générale

Le chapitre 2 porte sur une présentation générale des polymères, leurs différents genres et leurs caractéristiques. Le polymère sur lequel a porté le traitement expérimental (PEBD) a été décrit d'une manière exhaustive en évoquant ses différentes caractéristiques et ses principales utilisations.

La première partie du **chapitre 3** est consacrée aux différentes interactions qui se produisent lors du traitement des polymères par plasma froid, et les principales modifications qui peuvent survenir au niveau de la surface du polymère traité, à partir de ces interactions. Tandis que la deuxième partie présente, brièvement, le dispositif expérimental mis en jeu pour créer le plasma froid destiné au traitement de surface du PEBD ; et évoque les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans ce travail. Ce dispositif expérimental a été monté par l'équipe du professeur Yanallah du Laboratoire de Génie Electrique et des Plasmas (LGEP) de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. Les techniques de caractérisation utilisées sont : l'angle de contact et l'énergie de surface, la spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Visible), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Spectroscopie d'Impédance Complexe (SIC).

Enfin, **le chapitre 4** cerne les différents résultats révélés par l'analyse des changements éventuels des propriétés, dus au traitement de la surface du PEBD par plasma froid produit par décharge couronne à pression atmosphérique, et les compare aux caractéristiques originales (celles d'avant traitement) ; puis en présente les discussions portant sur les révélations qui découlent de ces comparaisons.

Une conclusion générale vient cerner les principaux résultats en essayant de proposer certaines explications concluantes qui pourraient, probablement, former des indices nous invitant à revoir la reproductibilité de ces résultats et, éventuellement, à poursuivre les investigations dans ce sens.

Partie IA: le plasma**IA-1) Principes fondamentaux :**

L'état de plasma en général, sera défini et décrit par ses importantes propriétés physiques. Par la suite, les conditions pour obtenir, un plasma froid à pression atmosphérique seront abordées. Le terme de décharge couronne sera défini. Parmi les différents modes de plasmas possibles dans cette configuration, les phénomènes physiques responsables de l'établissement des régimes de décharge seront précisés. Finalement, les interactions possibles entre le plasma et la surface des matériaux seront évoquées, pour terminer avec une section sur la fonctionnalisation de la surface de polymères avec une emphase détaillée sur le traitement de surface du polyéthylène basse densité (PEBD).

IA-2) Définition de plasma:

Le terme plasma a été proposé en 1928 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre [5]. Mais les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer le plasma le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques : solide, liquide et gaz.

Un plasma est une collection d'électrons, de radicaux libres, d'ions chargés positivement et négativement, de photons de diverses énergies allant de l'ultrat violet (UV) à l'infrarouge (IR) lointain, d'atomes libres et de molécules dans des états neutres et excités [6] (Figure IA.1)

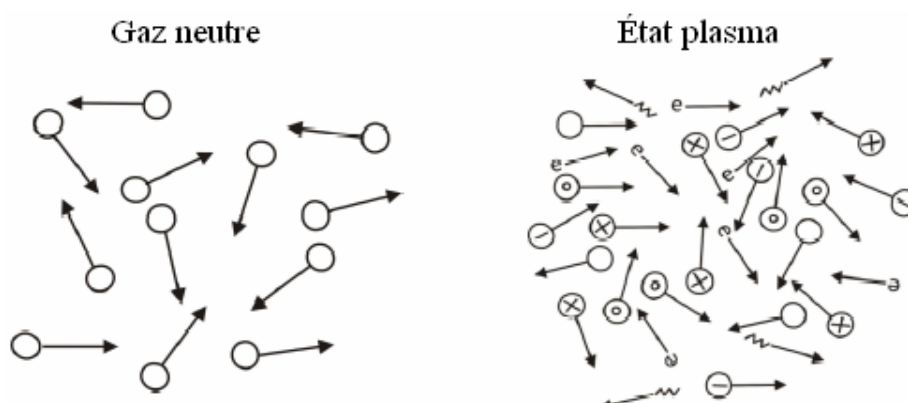


Figure IA-1 : Schéma de la différence entre gaz neutre et un plasma

En général, les plasmas artificiels sont produits en appliquant un potentiel électrique à travers le gaz neutre [7]. Pour produire un plasma en laboratoire, l'ionisation des atomes ou molécules est requise. L'ionisation se produit lorsqu'un atome ou une molécule gagne assez d'énergie d'une source extérieure d'excitation ou via une collision avec une autre particule. Un gaz contient toujours initialement quelques électrons et ions qui sont formés, par exemple, du résultat d'une collision avec un rayonnement cosmique ou une radiation radioactive avec le gaz. Ces charges libres sont accélérées par le champ électrique et de nouvelles particules chargées peuvent ensuite être créées lorsqu'ils entrent en collision avec des atomes et des molécules dans le gaz ou avec les surfaces des électrodes. Ce processus d'ionisation mène à une avalanche de particules chargées qui sont éventuellement équilibrées par des pertes de charges, et un état plasma stationnaire se développe.

En physique des plasmas, on mesure généralement l'énergie cinétique des électrons ou des ions, qui suit généralement une distribution de Boltzmann, par leur température T (comme en physique statistique : $E \sim k_B T$; où k_B est la constante de Boltzmann). Les plasmas sont divisés en deux catégories. La première catégorie porte sur les plasmas dits « chauds » ou en équilibre thermodynamique local (LTE). Ils sont caractérisés par une densité d'énergie élevée et une température égale pour toutes les espèces (ions, électrons, neutres). Dans cette catégorie rentrent les plasmas naturels comme les étoiles, les aurores boréales, les éclairs, les flammes, etc; ce qui n'est pas le cas pour la plupart des plasmas créés en laboratoire.

Pour obtenir une LTE entre les températures électroniques et ioniques au laboratoire, on doit travailler à des pressions au-dessus de 10 Torr (Figure IA.2) [8], où il y a un large excès de collisions électron-neutre et électron-ion par rapport aux collisions avec les murs du réacteur.

Ces plasmas chauds sont utilisés dans le traitement de matériaux pour leur densité d'énergie élevée et leur capacité à chauffer, fondre et dans certains cas, vaporiser le matériel à être traité [9]. On peut aussi déposer des couches métalliques et densifier ou effectuer de la sphéroïdisation de poudres [10]. On les utilise aussi de plus en plus comme source d'espèces réactives à hautes températures, dans la synthèse chimique par plasma, de matériaux extrêmement purs [11].

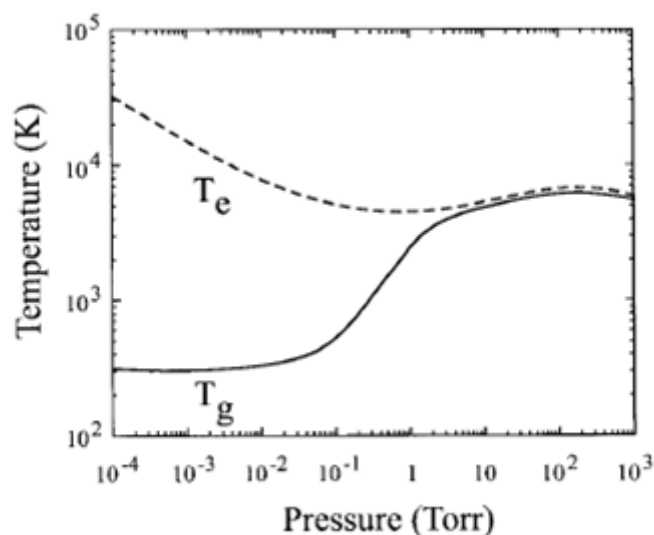


Figure IA-2 : Température électronique et du gaz en fonction de la pression ($T_e =$ électronique $T_g =$ gaz)

La deuxième catégorie appartient aux plasmas hors équilibre thermodynamique, appelé communément plasmas « froids », qui n'ont pas une seule température proprement dite [12]. Par conséquent, on définit 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. Ces plasmas « froids » sont caractérisés par une densité d'énergie plus faible que les plasmas en LTE et une différence marquée entre la température électronique T_e et la température des particules lourdes.

Notre étude va se restreindre aux plasmas froids (plus précisément la décharge couronne sous haute tension alternative), qui sont utilisés, entre d'autres, pour les modifications de surface de matériaux, notamment des polymères ; en l'occurrence, dans notre cas, le PEBD. La majorité de ces plasmas sont créés en laboratoire à des pressions de l'ordre de 10^{-4} Torr à 10 Torr, mais il est possible également de les obtenir à des pressions supérieures [13]. Ils ont plusieurs propriétés uniques qui les rendent utiles pour le traitement de surface des matériaux. Dans ces plasmas froids, les électrons ne sont pas en équilibre thermique avec les ions, les neutres ou les murs du réacteur, et peuvent atteindre des énergies cinétiques beaucoup plus élevées qu'ils peuvent normalement atteindre dans un gaz conventionnel.

Ces températures électroniques, qui sont plus élevées dans le plasma (de 1 à 10 eV), produisent donc des taux de réactions chimiques plus grands, et des réactions chimiques, qui seraient en temps normal trop lentes ou tout simplement inexistantes, deviennent possibles. De plus, et vu

la faible densité des particules chargées dans un plasma froid (les densités d'électrons et d'ions sont de l'ordre $<10^{-8}$ par rapport à la densité des neutres du gaz utilisé) ; les interactions avec la surface permettent de la traiter sans la chauffer significativement.

La liberté de choix, pour les plasmas, de l'environnement utilisé est un avantage important : les possibilités de combinaisons atomiques sont très variées. On peut utiliser n'importe quel gaz qui convient à une application voulue, et on peut, également, insérer des liquides sous forme de gouttelettes ou aérosols ou même des solides qu'on vaporise ou pulvérise dans le plasma. Les possibilités pratiques sont énormes : modification de surface, déposition de couches minces cristallines ou amorphes, décapage, conversion chimique, synthèse et destruction, formation de fragments et production de poudres.

IA-3) Grandeurs caractéristiques :

Les plasmas sont caractérisés principalement par les paramètres suivants : Le degré d'ionisation, Les températures électronique et ionique, le libre parcours moyen, la longueur de Debye et la densité des particules chargées.

IA-3.1) Le degré d'ionisation:

Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par :

$$\alpha = \frac{n_o}{n_o + n} \quad \longrightarrow \quad \text{IA-1}$$

Où n_o est la densité des électrons (ion positifs) et n est la densité des espèces neutres.

Si $\alpha < 10^{-4}$, alors le plasma sera dit « faiblement » ionisé et si $\alpha > 10^{-4}$, alors il est dit « fortement » ionisé.

Le mouvement des particules chargées peut être alors dominé par des collisions avec d'autres particules chargées si le plasma est « fortement ionisé » ou par collision avec des neutres s'il est « faiblement ionisé ».

IA-3.2) Les températures électronique et ionique

Un plasma froid est un milieu de type gazeux hors équilibre thermodynamique. La température du plasma est définie comme la moyenne des énergies de translations des particules dans la décharge. Vu la grande différence de masse qui existe entre les électrons et les espèces lourdes, ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes dont chacun se trouve dans son 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 des radicaux. Les énergies des électrons, ions et molécules excités étant différentes, il n'existe pas de température thermodynamique pour le plasma comme on peut la définir pour un gaz neutre. La valeur des énergies des espèces présentes dans le plasma suit cependant une loi de distribution statistique qui peut être de type Maxwell-Boltzmann [14] et l'on peut ainsi définir la température statistique des différents éléments en utilisant l'équation :

$$E = \frac{1}{2} m_p v^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \longrightarrow \quad \text{IA-2}$$

où E_C est l'énergie cinétique, m_p la masse de la particule, v la vitesse quadratique moyenne, T la température en Kelvin et k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

On a défini ainsi les trois températures :

T_e : pour les électrons ;

T_i : pour les ions ;

T_n : pour les espèces neutres.

Les masses des ions et des molécules étant proches, leurs températures sont voisines et de l'ordre de la température ambiante. Par contre, comme indiqué, la température électronique est beaucoup plus élevée.

IA-3.3) La densité

La densité n est définie comme le nombre de particules par unité de volume, et ce pour chaque espèce (électrons, ions, neutres). La neutralité du plasma implique

$n_n = n_p$, en supposant que la densité d'ions négatifs est quasiment nulle [15].

IA-3.4) La fréquence plasma

Quand on provoque une perturbation locale dans un plasma, initialement neutre, de sa position d'équilibre en faisant apparaître un excès d'électrons suivant un plan d'épaisseur $d\zeta$, comme c'est illustré sur la figure IA-3, il va y avoir accumulation de charges qui génèrent un champ électrique qui exercera une force de rappel sur les électrons en excès (revenir vers l'état d'équilibre de neutralité). Ces électrons mis en mouvement effectueront des oscillations autour d'une position d'équilibre moyenne avec une fréquence angulaire ω_{pe} donnée par [16] :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \quad \longrightarrow \quad \text{IA-3}$$

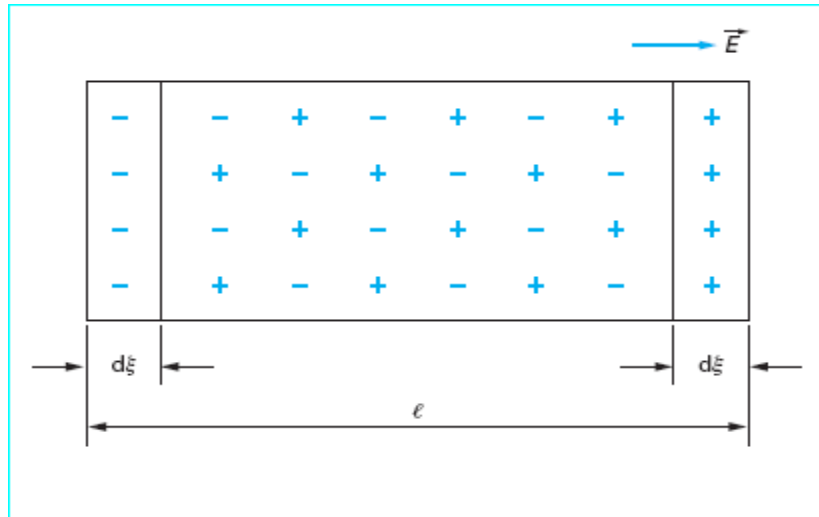


Figure IA-3 : Perturbation d'un élément de plasma de longueur l

Si l'on tient compte de la masse finie des ions, on montre aussi que les ions ont un mouvement sinusoïdal de pulsation ω_{pi} , appelée pulsation plasma ionique :

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{np \cdot q^2}{\epsilon_0 \cdot m_i}} \quad \longrightarrow \quad \text{IA-4}$$

avec :

$m_e, (m_i)$: masse de l'électron, (d'ion) ;

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-12}$ F/m),

q : la charge électronique ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ C),

$n_e = n_p = n_0$ dans le cœur du plasma (avec n_0 la densité de charge initiale à $t = 0$ sec).

Par ailleurs, ces fréquences rendent compte de la capacité des charges (électrons, ions) à suivre les variations périodiques du champ électrique appliqué par le générateur. On distingue alors trois types de plasmas selon la valeur de la fréquence d'excitation f appliquée par le générateur par rapport aux fréquences plasmas électronique f_{pe} et ionique f_{pi} [17] :

1. les plasmas basses fréquences (quelques centaines de Hz à quelques centaines de kHz) :

($f < f_{pi} < f_{pe}$), où les électrons et les ions suivent les variations du champ appliqué.

2. les plasmas radiofréquences (1 MHz à 0.5 GHz) ($f_{pi} < f < f_{pe}$), où les ions sont confinés dans le plasma alors que les électrons suivent encore les variations du champ électrique.

3. les plasmas hyperfréquences (500 MHz à quelques GHz) : ($f_{pi} < f_{pe} \leq f$), où les électrons et les ions ne peuvent plus suivre le champ électrique appliqué.

IA-3.5) Le libre parcours moyen

Considérons le mouvement d'un électron traversant des cibles d'atomes supposés fixes. Le libre parcours moyen λ est la distance qu'une particule (électron, ion, neutre, etc) traverse entre deux

collisions successives, et il est dû à la nature statistique des collisions. Il peut, généralement, être décrit par la relation suivante [18] :

$$\lambda = 1/n_g \cdot \sigma_e \quad \text{avec :} \quad \sigma_e = \pi \cdot r^2$$

où n_g est la densité du gaz (nombre de particules par unité de volume), σ_e est la section efficace et r est le rayon de l'atome cible dont l'électron est le projectile.

La fréquence de collision entre l'électron et les atomes cibles ν est :

$$\nu = V_{th} / \lambda$$

qui équivaut à :

$$\nu = \sigma_e \cdot n_g \cdot (2k_B \cdot T/m)^{1/2} \quad \longrightarrow \quad \text{IA-5}$$

où $V_{th} = (2k_B \cdot T/m)^{1/2}$, représente la vitesse thermique et m est la masse atomique.

IA-3.6) La longueur de Debye

La neutralité électrique des plasmas est seulement vraie de façon macroscopique. Le champ électrique de chaque particule chargée interagit avec les charges électriques des particules chargées avoisinantes. Une charge immergée dans un plasma est entourée de charges de signe opposé qui tendent à écranter son champ coulombien. La distance après laquelle la potentiel d'une particule est « masqué » par les charges des particules se trouvant autour de la particule considérée, est appelé la longueur de Debye (λ_D) qui définit un volume (la sphère de Debye) dont la règle de neutralité peut-être violée. Cette influence a lieu pour toute distance inférieure à la longueur de Debye λ_D définie par l'équation [19] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{n_e \cdot q^2}} \quad q \text{ est la charge de l'électron et } n_e \text{ la densité des électrons.}$$

$$\text{où } \lambda_D(\text{cm}) = 6.9 \sqrt{T_e(K) / n_e(\text{cm}^{-3})} \quad \longrightarrow \quad \text{IA-6}$$

Cette longueur peut également être calculée lorsque les particules chargées négativement sont séparées en deux populations de températures différentes. Par exemple dans le cas de plasmas électronégatifs, contenant les densités d'électrons n_e de température T_e , d'ions négatifs n_n de température T_{i-} et d'ions positifs n_p de température T_{i+} , et que l'on considère la quasi-neutralité avant perturbation $n_p = n_e + n_n$, la longueur de Debye en plasma électronégatif s'écrit alors [19] :

$$\lambda_{D-} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{n_e \cdot q^2}} \sqrt{\frac{1+\alpha}{1+\alpha\gamma}} = \lambda_D \cdot \sqrt{\frac{1+\alpha}{1+\alpha\gamma}} \quad \longrightarrow \quad \text{IA-7}$$

Avec $\gamma = \frac{T_e}{T_i}$ et $\alpha = n_n/n$ qui représente l'électronégativité du plasma. Pour $\alpha \gg 1$ le plasma est fortement électronégatif.

Il en résulte que la neutralité du plasma n'existe qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_D . Cette notion est importante pour concevoir un réacteur plasma : un gaz ionisé sera considéré comme un plasma 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 beaucoup plus grand que l'unité. Donc, la dimension **L** de l'enceinte doit être très supérieure à λ_D pour assurer la quasi-neutralité du plasma.

Le paramètre λ_D peut varier de quelques microns (plasmas denses) à plusieurs dizaines de mètres (plasmas spatiaux). Typiquement, la longueur de Debye d'un plasma à basse pression (environ 300 mTorr) est autour de 1mm est le nombre d'électrons dans la sphère de Debye se situe autour de 10^4 à 10^7 électrons [20].

IA-4) Classification des plasmas :

Il existe deux types essentiels de plasmas, les plasmas thermiques et les plasmas électriques :

❖ Plasma thermique :

Le gaz est chauffé à une température suffisamment élevée pour une ionisation partielle ou complète. Les espèces présentes sont alors en équilibre thermique les unes avec les autres, telles que : **$T_e \sim T_i \sim T_n$**

Les plasmas utilisés dans les réacteurs à fusion sont du type thermique. L'un des désavantages des plasmas thermiques est leur caractère destructif par leur température élevée au contact des matériaux.

❖ Plasma électrique :

Les plasmas induits électriquement sont appelés « décharges » et à cause de leurs basses températures, ils sont quelquefois assimilés aux plasmas froids. Par définition le plasma froid est un gaz ionisé qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique et dont seuls les électrons sont chauffés. Bien évidemment les décharges ne sont pas en équilibre thermique lorsque :

$$\mathbf{T_e \gg T_n \text{ et } T_e > T_i > T_n}$$

Les types de plasmas les plus utilisés induits électriquement sont la décharge en courant continu, créée par l'application d'un potentiel DC [21], la décharge radiofréquence RF qui utilise un champ électrique de fréquence radio ~ 13.56 MHz [22, 23] et la décharge micro-onde avec une fréquence de 2.45 GHz [24, 25].

IA-5) Obtention d'un plasma à pression atmosphérique :

Dans cette partie, les phénomènes conduisant au claquage d'un gaz à la pression atmosphérique seront définis.

La difficulté de maintenir une décharge luminescente sous pression atmosphérique est grande et mène à de nouveaux défis. Des tensions très élevées sont requises pour obtenir une décharge luminescente du gaz à 101,3 kPa, et elle mène souvent à la formation d'un arc entre les électrodes.

Pour allumer un plasma, la tension de claquage V_b pour le gaz doit être dépassée. Cette tension dépend de l'espacement entre les électrodes d et de la pression et est décrite par la loi de Paschen [26,27]:

$$V_b = \frac{B(p.d)}{\ln[A(p.d)] - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}}\right)\right]} \quad \longrightarrow \quad I-8$$

où A et B sont des constantes expérimentales et γ_{se} est le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. Les courbes de Paschen, montrant la dépendance de cette tension de claquage (V_b) en fonction de l'espacement et de la pression pour certains gaz, sont présentées à la Figure 1A.4. On observe qu'une augmentation de la pression au-delà de 1 à 10 cmTorr implique une augmentation très rapide du champ électrique minimum pour obtenir l'ignition de la décharge. Par exemple, la tension de claquage pour l'argon est estimée à 2500 V à 760 Torr avec une distance inter-électrodes de 5 mm. Pour pouvoir travailler avec des valeurs de tension raisonnables, il est donc important de réduire la distance entre les électrodes.

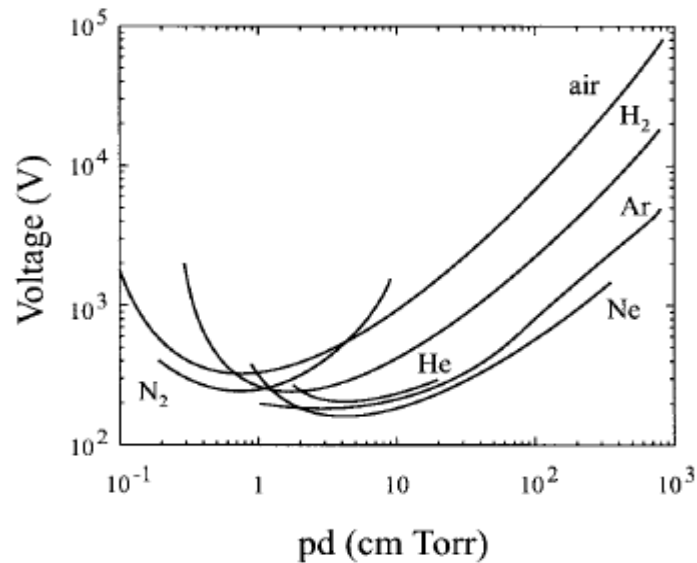


Figure IA.4 : Relation entre le potentiel de claquage de différents gaz en fonction de la pression et la distance.

Plus d'informations sur l'opération d'un plasma peuvent être obtenues en observant la relation entre le courant et la tension de la décharge. Cette relation est illustrée dans la Figure 1A.5 pour une décharge DC à basse pression. Elle montre 4 régions : (1) « dark » ou « Townsend discharge », (2) « normal glow discharge », (3) « abnormal glow discharge », (4) « arc discharge » où le plasma devient très conducteur. Les traitements de surface effectués à basse pression se trouvent dans la région 2 où l'on a une décharge uniforme et diffuse. Il faut surtout éviter la région 4 où on assiste à une chute de tension et une fulgurante montée du courant : le plasma se transforme en arc électrique. Pour plusieurs gaz, l'ignition de la décharge à 760 Torr mène directement à un arc (région 4) ce qui rend très difficile l'obtention d'un plasma stable à pression atmosphérique. Pour éviter la formation d'un arc, le courant doit donc être limité en intensité. Pour ce faire, la présence d'une barrière diélectrique entre les deux électrodes est la solution la plus simple et facile pour obtenir un plasma froid à pression atmosphérique.

Partie IB: la décharge couronne**IB-1) Introduction :**

Toutes les décharges pré-disruptives (accompagnées d'une étincelle ou d'un éclat), apparaissant sous la forme de lueurs diverses qui prennent naissance au voisinage d'une électrode à faible rayon de courbure ou dans un champ non uniforme, se qualifient de décharges couronnes. La décharge couronne est liée à l'apparition de l'avalanche électronique qui se développe dans un intervalle gazeux séparant deux électrodes asymétriques soumises à un champ électrique hétérogène, et à des pressions de quelques torr à quelques atmosphères. La décharge couronne se manifeste dans les conditions naturelles. Elle apparaît lorsque la valeur maximale du champ électrique atteint celle du champ d'ionisation du gaz «air» et se manifeste sur toute la gamme de fréquences de la tension. La décharge couronne se caractérise par des phénomènes de nature optique, acoustique et électrique. L'étude de ce phénomène de la décharge couronne est basée expérimentalement sur la comparaison avec la configuration plan-plan sous tension continue. Car la bonne compréhension des phénomènes agissant dans cette configuration plan-plan permet la maîtrise des phénomènes apparaissant dans les autres géométries d'électrodes (pointe-plan, fil-plan, etc). L'avantage de la décharge couronne est de pouvoir fonctionner avec tous les types d'alimentation électrique, par contre la difficulté principale rencontrée avec ce type de décharge est la transition à l'arc.

IB-2) Décharge couronne:

Les décharges couronnes sont caractérisées par une dissymétrie géométrique des électrodes. Les configurations courantes utilisées dans les expériences sont de type pointe-plan, fil-plan et fil-cylindre (Figure IB-1). Lors de l'application d'une haute tension au niveau de l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure, le champ électrique réduit produit dans l'espace inter-électrodes est fortement inhomogène. Il a une valeur élevée au voisinage de cette électrode, il puis décroît rapidement au fur et à mesure qu'on s'approche de la cathode plane, ou moins courbée. A proximité de la pointe anodique dans la configuration pointe-plan, l'amplitude importante du champ électrique réduit permet de générer des électrons avec des énergies suffisantes pour ioniser le gaz. C'est une zone où se développent les avalanches électroniques [29]. Ce qui permet rapidement l'accumulation d'une charge d'espace à l'origine de la propagation de la décharge. Naturellement dans cette zone proche de la pointe les processus d'ionisation prédominent sur les processus d'attachement des électrons. En revanche, si on s'éloigne de la pointe, le champ électrique devient plus faible.



Figure IB.1 : Les trois configurations courantes de la décharge couronne.

IB-3) Différents régimes de la décharge (caractéristique courant-tension) :

La (figure IB-2) décrit le comportement du courant en fonction de la valeur de la tension appliquée. La courbe permet de distinguer quatre régimes régissant la décharge couronne.

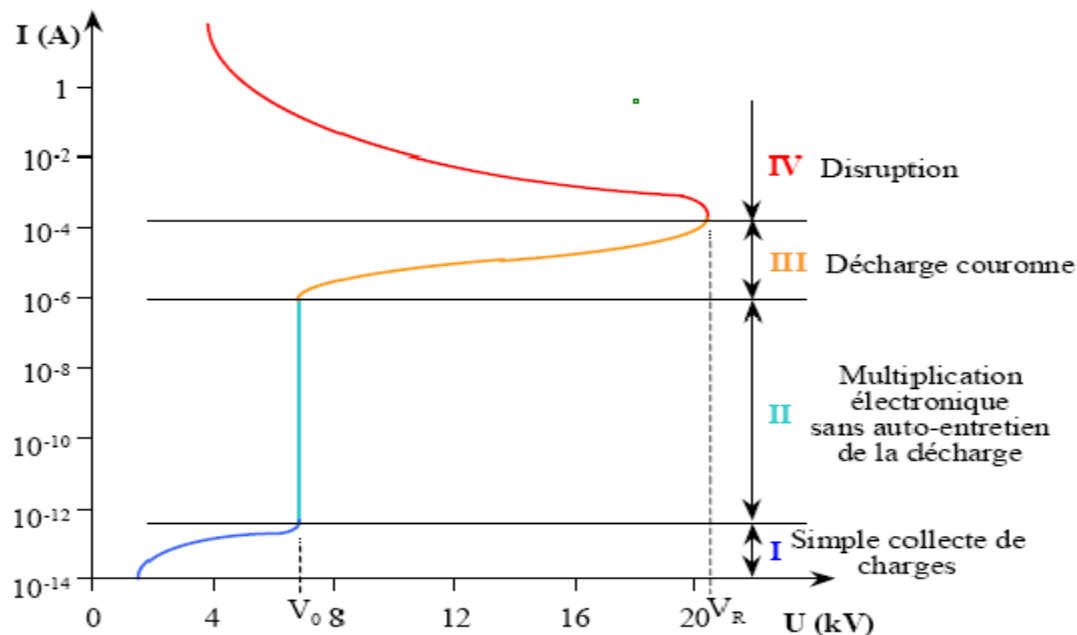


Figure IB-2 : Caractéristique courant-tension d'une décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique (configuration pointe-plan) [30].

✓ **le premier régime :** consiste en la collecte des espèces chargées présentes naturellement dans le milieu. Ces espèces sont produites par l'impact de rayons cosmiques ou de particules issues de la désintégration spontanée de certains atomes (radioactivité naturelle) sur le gaz présent dans l'espace inter électrodes.

✓ **Le second régime :** qui se produit à partir d'une tension seuil « V_0 », traduit le déclenchement de l'avalanche électronique de Townsend mais ne répond pas encore au critère d'auto-entretien de la décharge, la décharge est qualifiée de non autonome car elle dépend de processus d'ionisation externes pour donner naissance aux électrons germes. le courant augmente très fortement pour une très faible variation de la tension appliquée.

✓ **Le troisième régime :** l'ionisation du gaz par la décharge est suffisante pour ne plus nécessiter de phénomènes d'ionisation extérieurs : la décharge est autoentretenu. C'est le régime de la décharge couronne, où apparaissent les darks, appelés aussi streamers. Ce régime est responsable de la composante impulsionnelle du courant.

✓ **Le quatrième régime :** au-delà d'une tension appliquée « V_r », la température du canal augmente fortement, ce qui provoque la dilatation brutale du gaz. Le champ réduit « $\frac{E}{N}$ » (N désigne la densité) est alors suffisamment important pour que les phénomènes d'ionisation deviennent majoritaires par rapport à l'attachement électronique. Le régime d'arc étant atteint, le milieu passe à l'état de plasma thermique.

IB-4) Mécanisme de la décharge :

Les décharges couronnes se situent dans le régime III de la Figure IB-2. La décharge est classiquement établie entre une électrode active et une électrode passive (électrode reliée à la terre). L'électrode active est une pointe (ou un fil de petit diamètre) à laquelle on applique un haut potentiel électrique tandis que l'électrode passive est une plaque ou une grille (Figure IB-3). On obtient alors une décharge couronne volumique [31]. La dissymétrie des électrodes conduit à un champ électrique inhomogène dans l'espace inter-électrodes. En l'absence de charges d'espace, **Hartmann [32]** a établi une expression du champ électrique E en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie x :

$$E(x) = \frac{V}{(x+r/2)\ln[(2d+r)/r]} \quad \longrightarrow \quad \text{IB-1}$$

Avec V le potentiel, d la distance inter-électrodes, r le rayon de courbure de la pointe et x l'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine.

Dans une configuration fil-plaque, **Lacoste et al.** ont utilisé l'expression :

$$E(x) = E_i \frac{r}{x} \quad \longrightarrow \quad \text{IB-2}$$

Avec E_i la valeur du champ électrique se trouvant au niveau de la surface du fil.

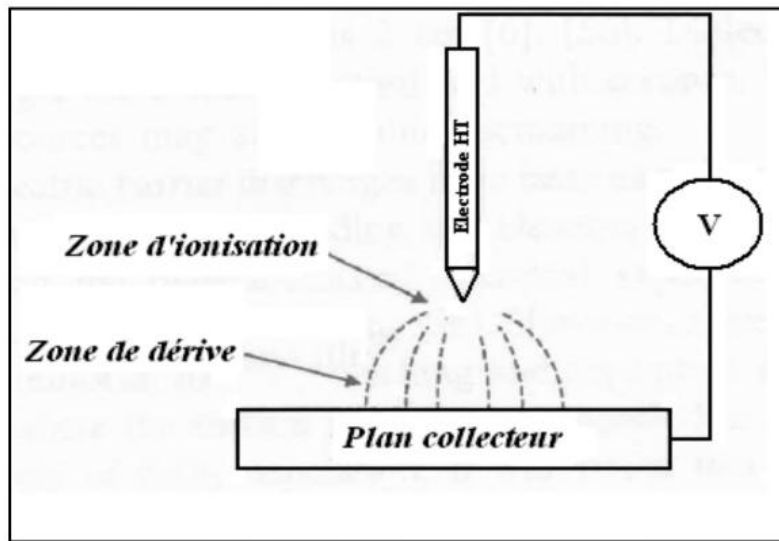


Figure IB-3 : Topographie de la décharge couronne volumique en configuration pointe-plan [33][34].

Dans cette configuration pointe-plan, le champ électrique au voisinage de la pointe est intense ce qui permet l'ionisation. La forme en couronne autour de la pointe a donc donné le nom à la décharge. Après cette zone d'ionisation se trouve une région de champ plus faible où les particules ionisées dérivent. L'électrode passive sert alors à collecter les charges. Par

ailleurs, la décharge couronne est le siège d'une forte activité physico-chimique.

Enfin, selon la polarité du potentiel appliqué à la pointe, on distingue la polarité positive et la polarité négative, respectivement.

IB-5) Polarité positive :

La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et la plaque à la terre. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photo-ionisation et sont accélérés vers l'anode (la pointe).

Autour de celle-ci, se développe alors une région de forte ionisation : zone en pointillé à la Figure IB.4. Les ions positifs ainsi créés sont repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe (inférieure au millimètre) au-delà de laquelle le champ électrique trop faible ($< 30 \text{ kV/cm}$ dans l'air à pression atmosphérique) ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode (la plaque). Cette zone unipolaire, puisqu'il n'y a que des ions positifs, est appelée région de «dérive».

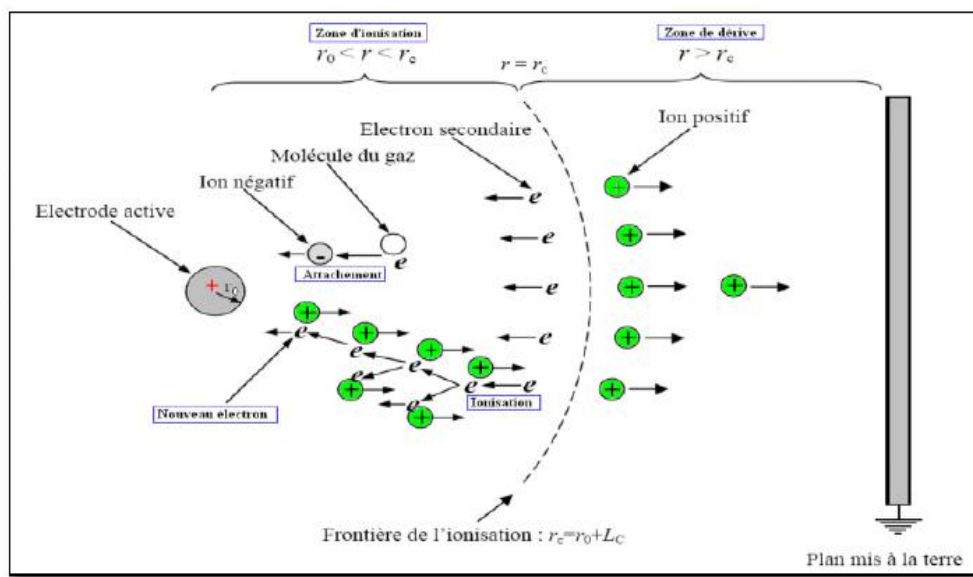


Figure IB-4 : Processus d'une décharge électrique couronne positive [35].

IB-6) Polarité négative :

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il y a toujours création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe.

Goldman et Sigmond [36] expliquent que les ions positifs alors créés reviennent rapidement à la cathode (Figure IB-5). Seuls les ions négatifs créés par attachement dans une zone où le champ est plus faible peuvent migrer vers la plaque. De plus, lorsque la haute tension dépasse un seuil, il y a passage à l'arc.

Le courant de cette décharge est dû à des impulsions de Trichel ayant une fréquence qui dépend de la tension appliquée. Ces impulsions sont régulières et sont dues au champ électrique qui s'affaiblit au voisinage de la cathode. Les ions négatifs empêchent en effet la multiplication des avalanches électroniques. Une fois ces ions migrés vers l'anode, de nouvelles avalanches apparaissent. L'intervalle entre deux pics de courant, ou impulsions de Trichel, dépend donc du temps nécessaire aux ions négatifs à atteindre l'anode.

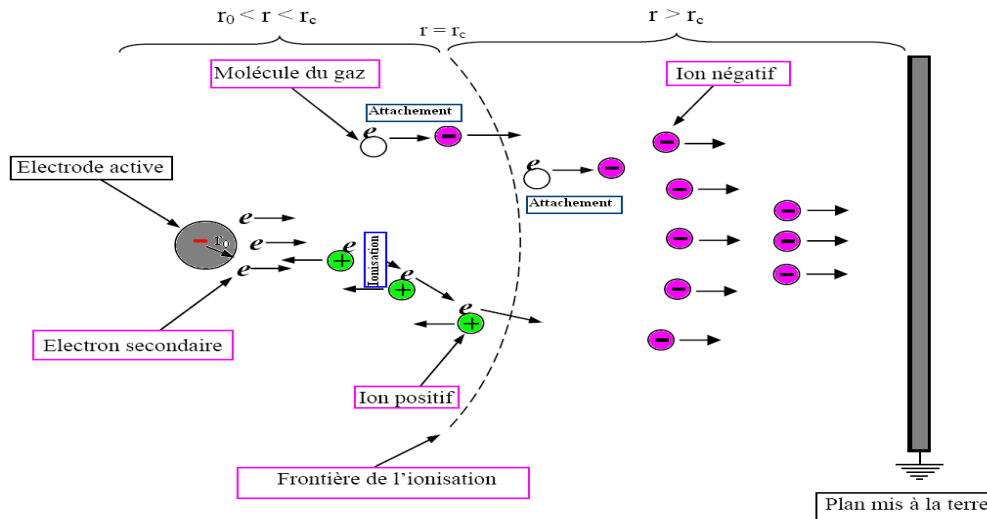


Figure IB-5 : Processus d'une décharge électrique couronne négative

Partie IIA : Généralités sur les polymères

IIA-1) Introduction :

Parmi les plus importants secteurs de l'industrie, notamment dans les pays développés, est l'industrie de polymères. L'une des variétés de cette industrie consiste à modifier la surface de certains polymères pour l'obtention de matériaux présentant des propriétés améliorées et pouvant conduire à des avancées technologiques importants.

Les polymères sont des matériaux qui couvrent une large plage de propriétés (mécaniques, physiques, chimiques et optiques). Ces propriétés sont étroitement liées à leur structure. Ce sont des matériaux très versatiles, légers, malléables et ayant souvent des propriétés physiques et chimiques pouvant être modifiées. Ces propriétés ont permis leur utilisation dans une grande variété d'applications.

Dans ce chapitre, nous donnerons quelques notions sur les polymères tels que le PEBD ainsi que sur les différents mécanismes physiques responsables de la modification de la surface du polymère PEBD.

IIA-2) Notion générale sur les polymères :

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de **macromolécule** a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Zurich (Allemagne) entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans.

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides.

IIA-3) Définition :

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie ») ; regroupe typiquement tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) ; sachant que le monomère est une molécule de base pouvant être, par exemple, non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Figure IIA.1).

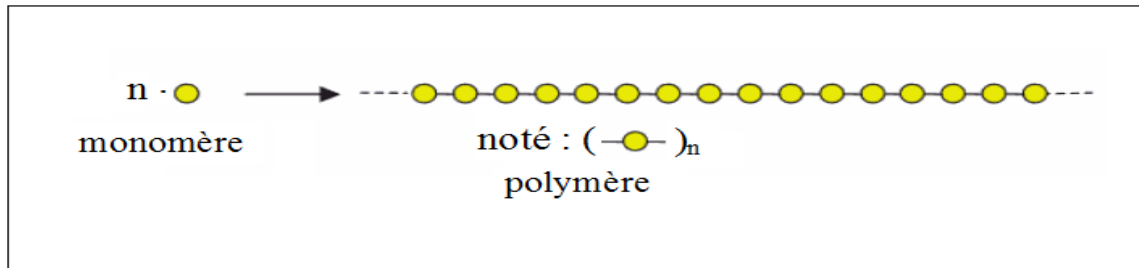


Figure IIA. 1 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation ». Pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souples.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. La polymérisation désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, on parle de polymère [37].

IIA-4) Nomenclature des polymères :

Le nom des polymères est généralement dérivé de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Quand le nom du monomère est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) :

Exemple :

✓ *poly (chlorure de vinyle)*

Pour le copolymère, on utilise un unifix pour décrire ce que l'on connaît de l'agencement des unités constitutives. Ils sont désignés par : le polymère alterné.

Exemple :

✓ *Poly [styrène-Co-(méthacrylate de méthyle)]*

Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, les élastomères, les peintures, les adhésifs, ...etc.

IIA-5) Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers critères :

IIA -5.1) Selon leur nature chimique : On distingue :✓ **Polymères minéraux:**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre..., ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile,...

✓ **Polymères organiques:**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

✓ **Polymères mixtes:**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones.

IIA-5.2) Selon leur origine :

On distingue les polymères Naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

➤ **Les polymères naturels:**

Issus des règnes végétal, animal ou minéral. Leur rôle économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

Exemples :

- Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- Les protéines (la laine, la soie ...).
- Le caoutchouc naturel...

➤ **Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)**

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemples :

- Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ... etc.).
- Ebonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

➤ **Les polymères synthétiques :**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

IIA-5.3) Selon leur domaine d'application :

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

❖ **Les polymères de grande diffusion :**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie et sont d'une importance économique considérable.

❖ **Les polymères techniques :**

Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications : les polyamides et les polyacétates font partie de cette famille.

❖ **Les polymères spéciaux :**

Ou polymères de fonction qui présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

IIA-5.4) Selon leur structure des chaînes : (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore, selon leur structure de chaîne, être classés en trois catégories :

✓ **Polymères linéaires ou monodimensionnels :**

Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre, éventuellement élevé mais fini, d'unités monomères. De tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun en une unité : monomère (Figure IIA.2). Les chaînes des polymères sont de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité.

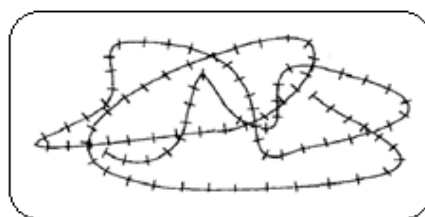


Figure IIA.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

✓ *Polymères bidimensionnels:*

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...). Dans le domaine des polymères synthétiques, ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Figure IIA.3)

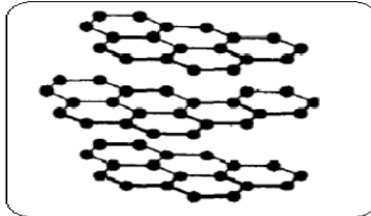


Figure IIA.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite.

✓ *Polymères tridimensionnels :*

Qui résultent de la polymérisation de monomères, dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique, ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel polymère peut être représenté sur la (figure IIA.4).

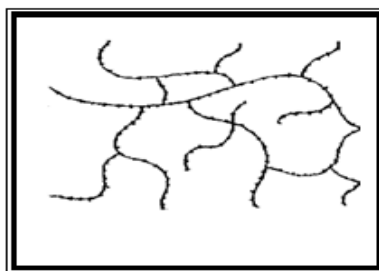


Figure IIA.4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.

IIA-5.5) Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.

- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifiée ou en réseau tridimensionnel) par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

1) Les thermoplastiques :

Un polymère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser en thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS). Ils sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le rotomoulage (Figure IIA.5).

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

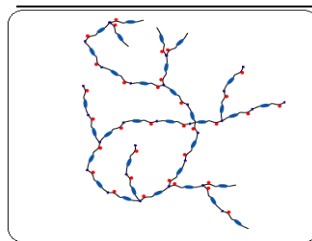


Figure IIA.5 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

2) Les thermodurcissables :

Un polymère thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible. Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...).

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et/ou des catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (de 80 °C à plus de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques, car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevée que les thermoplastiques.

3) les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu environnant l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

4) les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère, et la facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le plus souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et/ou de copolymères) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles: une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasé où la phase rigide est dispersée dans la phase souple.

IIA-5.6) Selon les usages technologiques :

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Les élastomères : doués de propriétés élastiques et/ou caoutchoutiques.
- Les caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.

- Les caoutchoucs naturels.

IIA-5.7) Selon l'importance économique :

Pour les polymères, comme pour tous les produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume de vente et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume de vente est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume de vente et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène.

IIA-6) Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles, que celles des métaux, aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur, hormis les paramètres spécifiques aux matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées).

IIA-6.1) Propriétés physiques :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques. Une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport 'résistance à la traction/masse volumique', certains polymères sont en fait bien supérieurs à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes composant leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

IIA-6.2) Propriétés thermiques :

La température :

La température de transition vitreuse " T_g " et la température de fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [38].

Partie IIB : Polyéthylènes

IIB-1) Introduction :

Le polyéthylène est un thermoplastique semi-cristallin (50%), de couleur blanchâtre semi-opaque, souple, flexible et dur même à basses températures, avec des propriétés électriques remarquables mais une faible résistance aux températures. Ce polymère a une faible résistance aux UV, il a une très bonne résistance chimique, à moins d'être modifié.

Ses utilisations incluent les conteneurs, les revêtements chimiquement résistants, les films d'emballage, les utilisations électriques et électroniques pour l'isolation des câbles, ou âme de câbles UHF.

IIB-2) Définition :

Le polyéthylène (sigle générique **PE**), ou polyéthène, est un des polymères les plus simples et les moins chers. Il appartient à la famille des polyoléfines.

C'est un important polymère de synthèse, avec le **PP**, le **PVC** et le **PS**.

Sa température de transition vitreuse est très basse (voisine de -110 °C) et son point de fusion peut, selon les grades, atteindre 140 °C, mais sa résistance mécanique fléchit nettement dès 75 à 90 °C. Contrairement au polypropylène, la température d'utilisation ne peut excéder le point d'ébullition de l'eau. Sa nature paraffinique explique sa grande inertie chimique [40].

Il existe différents types de polyéthylène (dont les homopolymères basse densité PEBD, ou, en Anglais *LDPE* et haute densité *HDPE*) et des copolymères (*LLDPE*, plastomères, par exemple).

IIB-3) Historique :

Le PEBD (basse densité) a été découvert en 1933 dans les laboratoires par E. Fawcett et R. Gibson. Le procédé employé utilisait de hautes pressions et le dioxygène comme catalyseur.

La découverte du PEBD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé aussi PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents. En 1945, Bailey et Reid de la 'Phillips Petroleum Company' utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome. En 1950, Zletz de la 'Standard Oil of Indiana' met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et Banks de la 'Phillips Petroleum Company' améliorent le procédé existant par l'utilisation d'un catalyseur d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler (prix Nobel en 1963 avec Giulio Natta), à l'Institut Max Planck, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta [41].

IIB-4) Classification :

Il existe de nombreux types de polyéthylènes et principalement trois grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- Polyéthylène Basse Densité ou PEBD (en anglais LDPE).
- Polyéthylène Haute Densité ou PEHD (en anglais HDPE).
- Polyéthylène Linéaire à Basse Densité ou PEBDL (en anglais LLDPE). Découvert au début des années 70, le PEBDL est un copolymère éthylène/but-1-ène ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) de faible masse volumique qui présente une très bonne résistance aux impacts. L'hexa-1-ène ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) ou l'octa-1-ène ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$) peut remplacer le buta-1-ène. Le buta-1-ène comptant pour 60 % des utilisations, l'hexa-1-ène pour 22 % et l'octa-1-ène pour 18 %.

Autres types de polyéthylènes :

- Polyéthylène de Bas Poids Moléculaire ou PEBPM (en anglais LMWPE): la polymérisation est effectuée en présence d'agents de transfert de chaîne qui limitent la taille des molécules du polymère à une centaine d'unités monomériques.

- Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire ou PEUHPM (en anglais UHMWPE) : les molécules du polymère sont constituées d'environ 200 000 unités monomériques, ce qui confère au matériau une grande résistance aux impacts.
- Fibres de polyéthylène : elles sont obtenues par procédé sol-gel à faible concentration. Le tableau IIB.1 résume les caractéristiques principales des différents types de polyéthylène [41].

Tableau IIB-1 : les types de polyéthylènes [42] ;

<i>Nom</i>	<i>Sigle en Français</i>	<i>Sigle en Anglais</i>	<i>Abréviation selon la norme EN ISO 1043-1</i>	<i>Synthèse</i>	<i>Branchements</i>	<i>Masse volumique(g/cm³)</i>
<i>Polyéthylène à très basse densité</i>	<i>PE-TBD</i>	<i>VLDPE, very low density polyethylene</i>	<i>PE-VLD</i>	<i>Catalyse de Ziegler-Natta à basse pression (< 10 bar) et par catalyse métallocènes (mPE-TBD)</i>		
<i>Polyéthylène à basse densité linéaire</i>	<i>PE-BDL</i>	<i>LLDPE, linear low-density polyethylene</i>	<i>PE-LLD</i>	<i>Copolymérisation avec des oléfines par catalyse Ziegler-Natta à basse pression (< 10 bar)</i>	<i>Courts</i>	
<i>Polyéthylène</i>	<i>PE-BD</i>	<i>LDPE, low-density</i>	<i>PE-LD</i>	<i>Polymérisation radicalaire sous très haute pression</i>	<i>Longs et courts irrégulière</i>	<i>0,910 - 0,925</i>

<i>basse densité</i>		<i>polyéthylène</i>			<i>ment distribués</i>	
<i>Polyéthylène moyenne densité</i>	<i>PE-MD</i>	<i>MDPE, médium-density polyéthylène</i>	<i>PE-MD</i>	<i>Catalyse Phillips (en)</i>		<i>0,926 - 0,940</i>
<i>Polyéthylène haute densité</i>	<i>PE-HD</i>	<i>HDPE, high-density polyéthylène</i>	<i>PE-HD</i>	<i>Catalyse Ziegler-Natta et par catalyse métallocène (mPE-HD)</i>		<i>0,941 - 0,965</i>

IIB-5) Propriétés du polyéthylène :

IIB-5.1) Propriétés physico-chimiques

Le polyéthylène présente :

- Une stabilité chimique.
- Une très bonne résistance aux acides faibles, aux bases faibles et fortes.
- Une résistance moyenne pour les acides non oxydants et les solvants organiques.
- Une insolubilité dans l'eau.
- Une absence de toxicité.
- Une grande sensibilité aux radiations Ultraviolettes.
- D'excellentes propriétés électriques.

Récapitulatif des principales caractéristiques :

Couleur	Blanchâtre
Densité (%)	0,910 à 0,935
Température de fusion	105 à 115 °C
Tenue à la chaleur	Max à 90 °C (jusqu'à 110 -120 °C pour PEHD)

Tenue au froid	Min -50 °C
T _g	-110 °C
Conductivité thermique	0,35 W/mK (PEBD) et 0,45 - 0,50 W/mK (PEHD)
Coefficient de dilatation linéaire	110 -130 10 ⁻⁶ K ⁻¹ .

Tableau IIB.2 : les principales caractéristiques du PEBD.

Il possède également des propriétés de flexibilité et de résistance au choc

IIB-5.2) Propriétés mécaniques :

Ce polymère possède d'intéressantes caractéristiques mécaniques.

Caractéristiques mécaniques en traction	200 à 400 MPa
Caractéristiques mécaniques en compression	150 à 200 MPa
Caractéristiques mécaniques en flexion	100 à 150 MPa
Allongement	200 à 650 %.

Tableau IIB.3 : les principales propriétés mécaniques du PEBD.

En outre, il a une bonne résistance aux chocs [43].

Conclusion :

Nous avons donné dans ce chapitre quelques généralités sur les matériaux isolants, notamment les polymères, qui sont très demandés dans le domaine industriel à cause de leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques mais surtout pour leurs coûts raisonnables. La fiabilité des matériaux isolants reste toujours un des soucis majeurs de l'électrotechnicien, surtout que ces matériaux sont constamment soumis à des contraintes électriques et/ou mécaniques sévères.

Une attention particulière a été consacrée au PEBD puisque tous les traitements de surface effectués par plasma froid à pression atmosphérique, et les caractérisations qui ont suivi ont portés sur ce genre de polymère.

Partie IIIA : Interactions plasma-surfaces des matériaux polymériquesIIIA-1) Introduction :

Un réacteur plasma à décharge couronne à pression atmosphérique a été utilisé de manière à contrôler et optimiser les paramètres expérimentaux (température, durée de traitement, choix des gaz) et permettre le traitement de surface de polyéthylène basse densité (PEBD).

Des modifications de surface ont été effectuées dans différentes atmosphères (air, argon et mélange : air + argon).

La fonctionnalisation de surface obtenue avec le réacteur plasma à pression atmosphérique provoque une modification de surface uniforme des groupements carbonés qui peuvent subséquemment être utilisés pour greffer diverses fonctionnalités chimiques pouvant être utilisées pour adapter les propriétés de surface à une application donnée.

Les modifications chimiques des surfaces de PEBD en phase gazeuse présentent une grande stabilité, comme lors des traitements par plasma.

IIIA-2) Interactions plasma-surface et modifications de surface de polymères :

Il est généralement admis que les radicaux, les ions et les photons jouent un rôle important dans le transfert d'énergie du plasma à la surface du matériau (Figure IIIA.1).

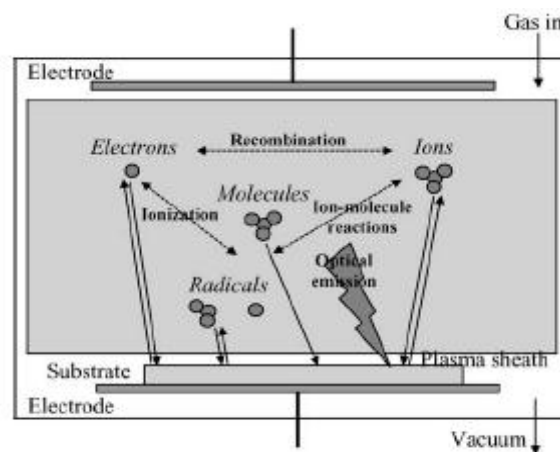


Figure IIIA-1 : Schéma des interactions plasma-surface [44]

IIIA-2.1) Interactions des ions positifs avec la surface :

Le traitement de surface a pu être effectué par bombardement par ions positifs très

énergétiques (10 à 1000 eV)[45]. Bien que les ions à l'intérieur du plasma aient plutôt des énergies moyennes proches de la température ambiante du gaz, leur grande accélération à travers la gaine leur permet d'atteindre ces hautes énergies et, donc, causer des changements importants des propriétés de la surface.

Par exemple, un ion ayant une énergie en deçà de 10 eV peut être aussi bien réfléchi qu'adsorbé sur la surface.

Lorsqu'un ion ayant une énergie entre 10 et 1000 eV frappe la surface, il provoque une pulvérisation physique des atomes de la surface et produit des électrons secondaires ; il s'agit probablement du phénomène le plus fréquent pour les traitements de surface. L'énergie de l'ion est transférée aux atomes du réseau, créant une cascade de déplacement des atomes dans le réseau. Ces atomes dans le réseau qui acquièrent assez d'énergie pour surpasser l'énergie de surface sont éjectés de celle-ci. Si l'on augmente l'énergie des ions, le taux de pulvérisation augmente mais à des énergies plus grandes qu'un keV (1000 eV), le taux de pulvérisation redescend puisque l'ion incident dissipe son énergie trop profondément dans le substrat ; il s'agit alors d'implantation ionique. La pulvérisation physique et l'implantation ionique due aux ions énergétiques sont probablement les deux conséquences les plus importantes pour les applications de traitements de surface par plasma. Il existe cependant d'autres phénomènes. La cascade des mouvements des atomes dans la matrice résultant d'une collision ion-solide peut promouvoir les réactions chimiques qui ne se seraient pas produites dans des conditions normales à la température de la surface (exemple : décapage réactif assisté par bombardement ionique) [46][47].

Également, le bombardement ionique incite le mélange des atomes près de la surface par transfert de moment cinétique et par diffusion. C'est une des raisons pour la meilleure qualité et homogénéité des films déposés par plasma en présence d'un bombardement ionique.

IIIA-2.2) Interactions des radicaux et des neutres avec la surface :

Un plasma permet de générer des flux uniformes assez importants de neutres et de radicaux sur la surface. Il produit aussi des radicaux sur la surface qui en font des sites préférentiels pour les réactions chimiques avec les espèces réactives dans le gaz [48]. La proportion de neutres par rapport aux espèces chargées dans un gaz partiellement ionisé fait en sorte que les traitements de surface sont souvent dominés par l'effet des neutres et des radicaux. Cet aspect

des plasmas est tout aussi important pour le traitement de surface que le bombardement ionique. Cela permet de modifier les propriétés de la surface d'une façon contrôlée en fonction des gaz utilisés car ces interactions peuvent être hautement sélectives chimiquement.

Par contre, puisque les radicaux arrivent sur la surface du substrat de façon aléatoire, les interactions des radicaux et neutres avec la surface effectuent quasiment toujours un traitement isotrope, contrairement au bombardement ionique qui lui est directionnel en fonction du champ électrique.

IIIA-2.3) Interactions ions négatifs et électrons avec la surface :

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

IIIA-2.4) Interactions des photons avec la surface :

Les nombreuses collisions dans un plasma en font un milieu très riche pour la production de photons. On peut même parfois distinguer le gaz utilisé par la couleur de la décharge. Les photons émis par un plasma ont des énergies allant de l'ultraviolet de très haute énergie (vacuum UV ou VUV, $\lambda < 180$ nm) à l'infrarouge lointain. Pour les métaux et les céramiques, les photons de cette gamme d'énergie n'interagissent pas significativement avec leurs surfaces et donc leurs impacts sont négligés. Pour les polymères, par contre, des effets importants peuvent se produire selon la longueur d'onde des photons qui interagissent avec la surface. Par exemple, les radiations infrarouges ne modifient pas la surface du polymère mais peuvent être absorbées et dissipées sous forme de chaleur dans le polymère. Les radiations dans le visible ne sont que faiblement absorbées et ne produisent pas de réactions chimiques intéressantes. Par contre, les radiations VUV peuvent être fortement absorbées par les polymères et peuvent provoquer la scission des liens chimiques dans le polymère [49]. La scission et la recombinaison des radicaux générées par VUV créent des doubles liens et de la réticulation dans le polymère [50].

L'effet des UV n'est donc pas négligeable lorsqu'on parle de traitements de surface sur des polymères par plasma.

IIIA-2.5) Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD à pression atmosphérique :

Tous les phénomènes décrits plus haut sont présents dans une DBD (décharge électrique entre deux électrodes dont l'une, au moins, des deux électrodes est recouverte d'un diélectrique). Cependant, la densité élevée du gaz fait en sorte que la gaine du plasma ne peut plus être considérée comme étant un milieu non-collisionnel. Les ions qui tentent de traverser la gaine sont donc ralentis ou sont tout simplement neutralisés par les nombreuses collisions avec les neutres dans la gaine ce qui les empêche d'atteindre les énergies considérables mentionnées plus tôt. Le bombardement ionique est bien présent mais il ne peut toutefois pas être considéré comme étant l'acteur principal des modifications de surface causé par un plasma à pression atmosphérique. Dans ce cas, il est plus convenable de parler d'une chimie de plasma gouvernée par les neutres, radicaux et espèces excitées présentes dans le plasma. Les radiations UV sont également présentes en grande quantité à pression atmosphérique et constituent donc un acteur majeur des modifications observées pour les traitements de polymères [51].

IIIA-2.6) Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma :

La fonctionnalisation de surface consiste à attacher des groupes chimiques fonctionnels de façon covalente sur une surface pour obtenir un matériau ayant des propriétés de surface désignées sur mesure tout en conservant ses propriétés de volume. Puisque les interactions entre le matériau et l'environnement sont observées au niveau de la surface du matériau, il devient intéressant de pouvoir améliorer les propriétés de cette surface telle la résistance à la corrosion, le taux de transparence des couches, la biocompatibilité, la dureté, etc. Le procédé peut être utilisé également pour contrôler l'énergie de la surface. Des surfaces hydrophobes et hydrophiles peuvent être créées par le biais d'un traitement plasma. Cependant, les groupes fonctionnels greffés sont instables et il s'agit donc d'une modification de surface temporaire qui subit un effet de vieillissement dans le temps [52][53].

La première étape consiste à générer un plasma dans un gaz contenant les groupes fonctionnels spécifiques que l'on désire greffer. Les espèces excitées, ionisées ou bien

fragmentées interagissent avec la surface du polymère, brisent des liens dans les chaînes polymériques et activent la surface pour permettre le greffage des groupes fonctionnels. Un second mécanisme est aussi présent et consiste en la formation de radicaux, de trous, de liens chimiquement réactifs ou d'autres défauts sur la surface (Figure 111A-2), capables de réagir avec les espèces neutres du plasma contenant les groupements fonctionnels désirés. Ce dernier mécanisme est également observé en dehors du plasma lorsque la surface traitée est exposée à l'oxygène de l'air conduisant ainsi à un processus d'oxydation.

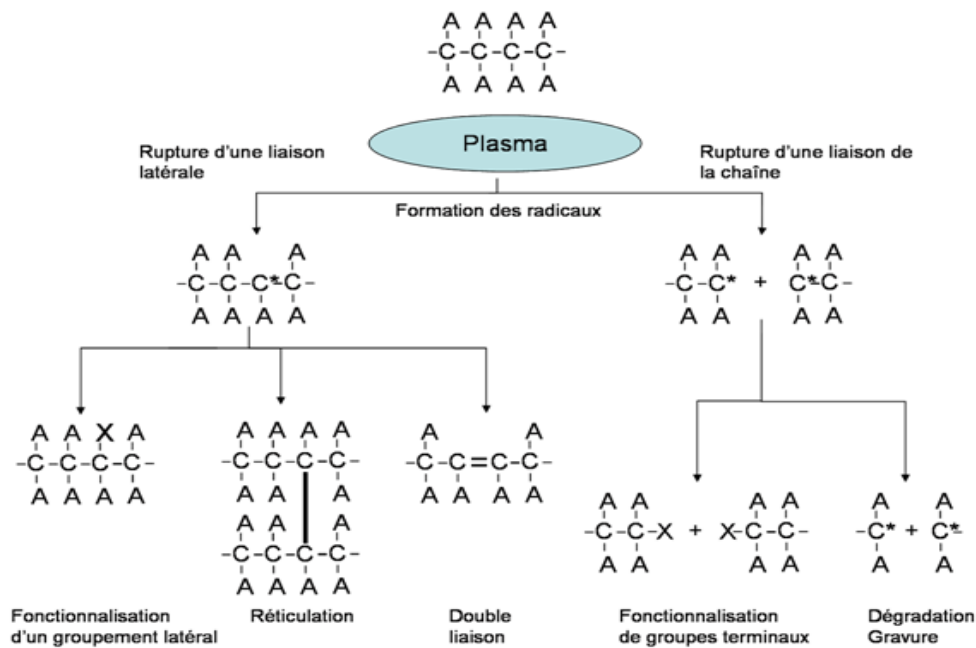


Figure IIIA-2 : Schéma des réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère [54].

De plus, ces groupes chimiques fonctionnels peuvent être convertis en une modification chimique permanente en greffant des molécules appropriées sur ceux-ci. Un grand défi dans la fonctionnalisation de surface est le contrôle précis sur les groupes fonctionnels qu'on greffe en surface. Par exemple, lors d'un traitement à un plasma d'oxygène, plusieurs groupements fonctionnels peuvent se greffer en surface comme des groupements hydroxyles, éthers, carbonyles, carboxyles et carbonates alors que dans la plupart des cas, les réactions de greffage de molécules ne cibleront qu'une seule de ces fonctionnalités. Pour s'assurer d'obtenir qu'un seul type de groupe fonctionnel en surface, on peut effectuer une réduction à l'aide de réactions chimiques. Ce concept a été introduit en 1984 (Nuzzo *et al.*) [55] en

réduisant les groupements fonctionnels oxygénés à l'aide du diborane pour n'obtenir que des fonctionnalités OH.

IIIA-2.6.1) Fonctionnalités greffées par plasma :

Liste des groupes fonctionnels couramment utilisés

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

C=O: carbonyle; C-O-C: éther; CHO: aldéhyde; COOH: acide carboxylique ; C-O-O-H; CO₃: carbonates; C=C: alcène ; CONH₂: amide; C≡N: nitrile ;

(C-Br, C-Cl, C-I, C-F: composant halogénique)

(COBr, CO-Cl, CO-I, CO-F; halogénure d'acide)

IIIA-2.6.1.1) Fonctions oxygénées :

Si l'on désire greffer des fonctionnalités carbonyle ou alcool, les gaz appropriés sont O₂, H₂O, O₂/O₃ et O₂/H₂O₂. Deux processus se passent simultanément : le décapage de la surface du polymère via les réactions de l'oxygène avec les atomes de carbone de la surface et la formation de groupes fonctionnels oxygénés comme les OH, C=O, C-O-C, CHO, COOH, etc. sur toute la surface du polymère. L'équilibre de ces 2 processus se contrôle avec les paramètres du réacteur utilisé. Ces groupes fonctionnels sont appropriés pour améliorer de façon importante les propriétés d'adhésion des polymères aux métaux, aux autres polymères, aux fibres ou adhésifs. Il a été suggéré que c'est la radiation VUV ($\lambda = 130.5 \text{ nm} \Rightarrow \text{O}^*$) qui produit des radicaux dans le polymère, suivi d'un attachement par des molécules d'oxygène, d'une formation d'espèces peroxyde (H-O-O-H), de groupement (-O-O-) et initiation d'un processus d'auto-oxydation. Les groupes OH, COOH et CHO ne peuvent être créés par le simple attachement d'atomes ou de molécules d'oxygène ; l'existence de l'hydrogène est

nécessaire. Durant le traitement par plasma, l'hydrogène est produit par la déshydrogénation de macromolécules dans le polymère ou en insérant de l'hydrogène directement dans la décharge. Par conséquent, la concentration de tels groupes ne devrait pas être très élevée si on utilise un plasma d'oxygène seulement. Des mesures XPS montrent que ces groupes fonctionnels sont en petites concentrations, soit environ 3 à 4% pour une exposition de 2 secondes à un plasma d'oxygène [56]. Il est également possible de greffer des espèces oxygénées à l'aide d'un plasma inerte par un phénomène de post-oxydation au traitement plasma [57]. L'exposition à un plasma de 1s à quelques minutes est suffisante pour expulser des atomes d'hydrogène et former des radicaux libres sur la surface qui réagissent par la suite pour former des réticulations et groupes insaturés avec des cassures de chaînes. Lorsque la surface est remise à l'air libre, la surface est toujours active et réagit avec l'oxygène présent dans l'air.

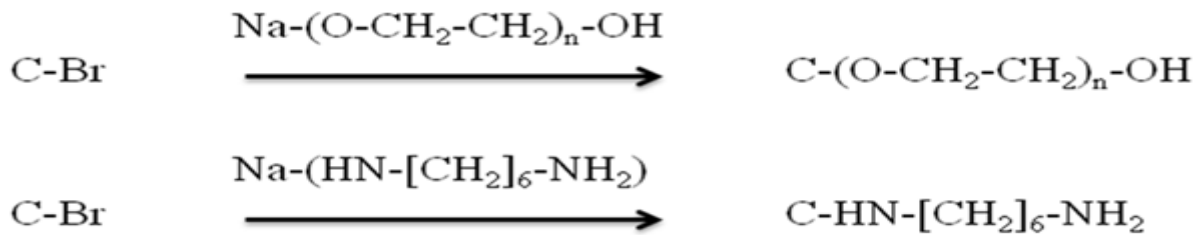
IIIA-2.6.1.2) Fonctions azotées :

Les groupements fonctionnels greffés avec un plasma de N_2 , N_2/H_2 ou NH_3 sont : NH_2 , $CONH_2$, $C\equiv N$, $C=NH$ et $C=C$ [58]. Ces groupes polaires sont très réactifs et peuvent être utilisés pour améliorer l'adhérence, la mouillabilité, l'imprimabilité et la biocompatibilité des surfaces de polymères. Entre autres, ils peuvent être utilisés pour promouvoir l'adhésion cellulaire ou l'immobilisation de molécules sur les sites de liens amines [59]. Il a été observé que la présence de différents gaz utilisés pour greffer des espèces azotées sur la surface conduisait à différentes spécificités au niveau des groupements fonctionnels greffés. Par exemple, il a été montré la prépondérance du greffage de fonctionnalités aminées sur une surface de polystyrène avec un traitement au plasma de NH_3 alors que ce phénomène n'est aucunement observé avec un plasma de N_2 .

IIIA-2.6.1.3) Fonctions brome ou chlore :

La bromation ou la chloration d'une surface de polymère utilisant un plasma de $H C B r_3$ ou $C C l_4$ respectivement est un processus assez sélectif. Les fonctionnalités C-Br ou C-Cl ainsi créées sont très réactives pour le greffage subséquent de molécules. On peut voir deux exemples de greffages de molécules sur ces deux fonctionnalités permettant d'exposer soit des fonctionnalités OH ou NH_2 à la surface du matériau [60] :

Exemples de bras d'ancrage se fixant sur le brome



IIIA-2.6.2) Fonctionnalisation de polymères par plasma et applications biomédicales

Pour les applications biomédicales, les groupes de recherches ont concentré leurs efforts ces dernières années pour greffer différentes fonctionnalités chimiques comme des amines, des acides carboxyliques ou des thiols sur les surfaces de polymères afin de pouvoir utiliser ces fonctionnalités pour y conjuguer des molécules connues pour leurs capacités à améliorer la biocompatibilité du polymère (molécules anti-adhésives, peptides, protéines, facteurs de croissances, etc.) pour la technologie de fonctionnalisation de surface de polymère par des plasma froids à basse pression.

D'autre part, Pour les plasmas froids à pression atmosphérique, une variété de polymères ont été traités par des plasmas DBD pour améliorer leurs propriétés d'adhérence, comme le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le poly (tétrafluoroéthylène) (PTFE) et le polyimide. Cependant, puisqu'on s'intéresse, que depuis récemment, aux décharges contrôlées par barrière diélectrique à pression atmosphérique pour traiter les surfaces des biomatériaux, les exemples de fonctionnalisations de surface pour des applications biomédicales sont peu nombreux [61].

Parti IIIB : Techniques de caractérisation

IIIB-1) Angle de contact et énergie de surface

IIIB-1.1) Principe:[62][63]

La mesure de mouillabilité par l'angle de contact est le diagnostic le plus facile à mettre en oeuvre pour obtenir des informations sur les transformations physiques et chimiques des premières couches atomiques de la surface, soit sur des épaisseurs de quelques angströms. Une mesure par angle de contact est donnée par l'angle tangent que fait une goutte d'un

liquide avec une surface solide sur laquelle elle a été déposée (Figure IIB-1), permettant ainsi de mesurer la tension interfaciale solide-liquide aussi appelée énergie de surface. La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres : la tension interfaciale solide liquide γ_{SL} , la tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_s) et la tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L) (Figure IIB-2). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta$$



IIB-1

L'angle ainsi mesuré donne de l'information sur le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface : une valeur faible de l'angle de contact indique une surface "mouillable" (ou hydrophile) tandis qu'une grande valeur indiquera un matériau peu "mouillable" donc souvent hydrophobe (Figure IIB-1).

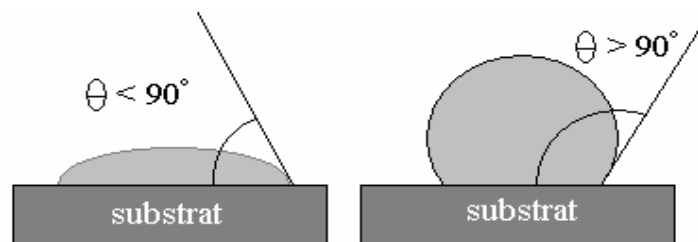


Figure IIB-1: Exemple de surface hydrophile et hydrophobe

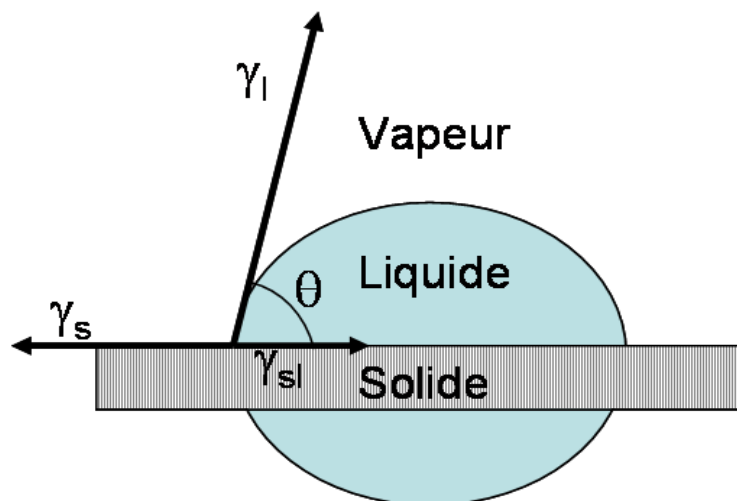


Figure IIB-2: Forces régissant l'équilibre entre une goutte liquide déposée sur une surface

Ces trois tensions de surface sont des propriétés thermodynamiques du liquide et du solide en contact, elles devraient donc fournir un seul et unique angle de contact. En pratique, le phénomène est plus compliqué : des mesures en mode dynamique montrent que l'angle de contact lorsque l'on dépose la goutte (« θ advancing » (θ_a)) n'est pas le même que celui obtenu lorsque l'on retire la goutte (« θ receding » (θ_r)). En fait, θ_a est toujours plus grand que θ_r . C'est le phénomène d'hystérèse caractérisé par le paramètre $H = \theta_a - \theta_r$. L'équation de Young est donc considérée comme valable pour des surfaces idéales ne présentant pas d'hystérèse. Pour des surfaces lisses, mais hétérogènes chimiquement, θ n'est pas nécessairement égale à l'angle de contact d'équilibre thermodynamique mais on considère que θ_a donne une bonne approximation du θ . Pour des surfaces trop rugueuses, l'équation de Young ne s'applique pas du tout.

IIIB-1.2) Instrumentation:

L'appareil utilisé est qui permet de déposer des gouttes de liquide de volume et débit constants fixés par l'expérimentateur sur la surface à l'étude. Après avoir déposé la goutte, une caméra prend une photo pour permettre la mesure de l'angle de contact (Figure IIIB-3). À l'aide du logiciel, on trace le profil de la goutte à l'aide de 5 points (représenté par L, 1, T, 2 et R sur la Figure IIIB-4) pour qu'ensuite un algorithme de calcul puisse calculer l'angle θ .

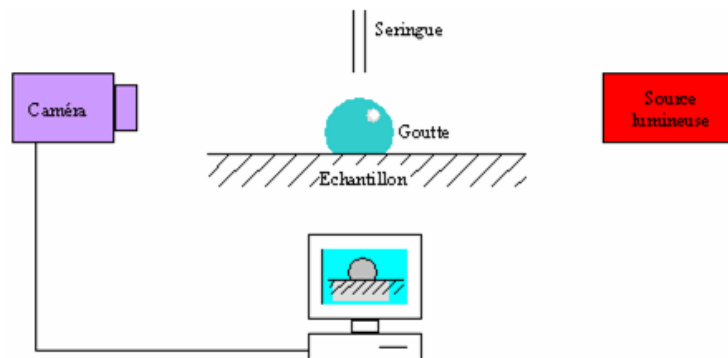


Figure IIIB-3 : Schéma de l'analyse à l'angle de contact

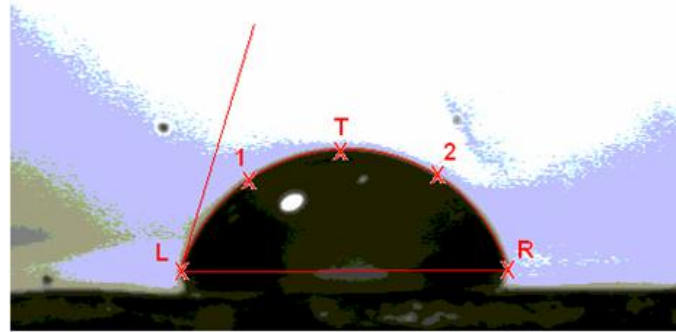


Figure IIIB-4: Exemple de prise d’image à l’angle de contact

IIIB-1.3) Travail d’adhésion:

La notion de travail d’adhésion ou l’énergie d’adhésion W_{SL} a été introduite par Dupré [64] en 1869. Elle est basée sur une approche thermodynamique de l’adhésion. L’équation de Dupré donne l’énergie par unité de surface qu’il faut fournir pour séparer un liquide L de la surface S qu’il mouille :

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad \longrightarrow \quad \text{IIIB-2}$$

En injectant l’équation 111B-1 dans la relation de Dupré, on obtient:

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \longrightarrow \quad \text{IIIB-3}$$

Avec :

γ_L est l’énergie superficielle correspondant à l’interface liquide-gaz (pour l’eau :

$$\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2).$$

Cette expression donne donc une relation directe entre l’angle de contact et l’énergie d’adhésion.

Une mouillabilité totale correspond au maximum du travail d’adhésion.

IIIB-1.4) Le calcul de l’énergie libre de surface:

Le calcul de l’énergie libre de surface est régi par les équations de base qui sont :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \longrightarrow \quad \text{IIIB-4}$$

$$\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} \quad \longrightarrow \quad \text{IIIB-5}$$

γ_L^d et γ_L^p : composante dispersive et polaire de l’énergie libre de surface du liquide test.

$$\gamma_S + \gamma_L - \gamma_{LS} = 2 \left[(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} \right]$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left[(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} \right]$$

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^d)^{1/2}} = (\gamma_S^d)^{1/2} + \left(\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{1/2} (\gamma_S^p)^{1/2}$$

$$y = \frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^d)^{1/2}} \quad \text{et} \quad x = \left(\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{1/2}$$

$$\alpha = (\gamma_S^p)^{1/2} \quad \text{et} \quad \beta = (\gamma_S^d)^{1/2}$$

$$y = \alpha x + \beta$$



IIIB-6

avec

θ : angle de contact.

γ_S : énergie libre de surface du solide.

γ_{LS} : énergie inter-faciale entre le liquide et le solide.

A partir de l'équation de la droite (IIIB-6) on détermine les paramètres γ_S^d et γ_S^p ensuite l'énergie libre de surface est obtenue par leur addition dans l'équation IIIB-4.

IIIB-2) Spectroscopie d'impédance complexe(SIC)

La S.I.C apparait comme une méthode de choix pour l'étude des mécanismes à la fois de relaxation diélectrique et conduction dans un grand nombre de matériaux ou le transport de charge est assuré par des ions.

Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon + électrode de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la figure 111B-5. Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance R_{dc} (ou $R_{dc}=1/G$, G_{dc} étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices G_{dc} et capacitive C_{dc} du circuit équivalent.

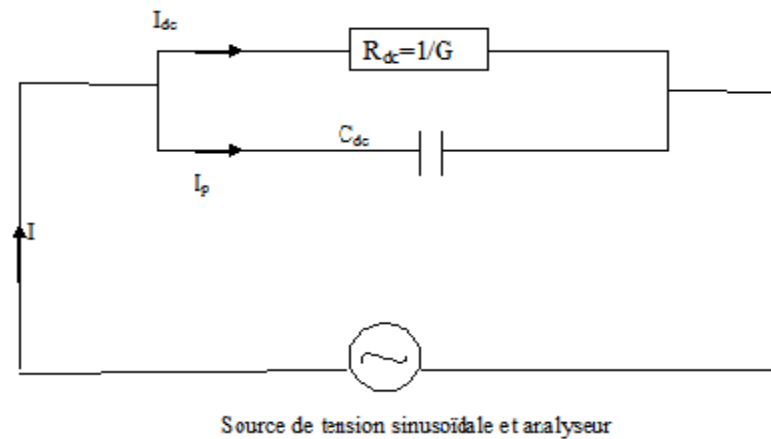


Figure IIIB-5: Circuit équivalent du montage en SIC [65].

IIIB-3.1) La Spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Cette technique permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde de l'énergie véhiculée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement, et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge, qui s'étend entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, car cela dépend aussi de la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la **Théorie des Groupes**. Sous l'effet d'analyse du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont vibrer à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire. La position de ces bandes d'absorption dépend, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, elle est qualitative et peut être quantitative. Les spectrophotomètres mesurent les modes de vibrations en nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une

identification des groupements chimiques absorbants,, est une évaluation de leur concentration, ce qui donne une évaluation quantitative [66].

IIIB-3.2) Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et une électronique de calcul. C'est un spectroscope Thermo Electron-Nicolet type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de 7400 cm^{-1} à 350 cm^{-1} ($1,35\text{ }\mu\text{m}$ à $28,6\text{ }\mu\text{m}$) avec une résolution de $0,125\text{ cm}^{-1}$. Le système comprend également une source laser He-Ne ($\lambda=632,8\text{ nm}$) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

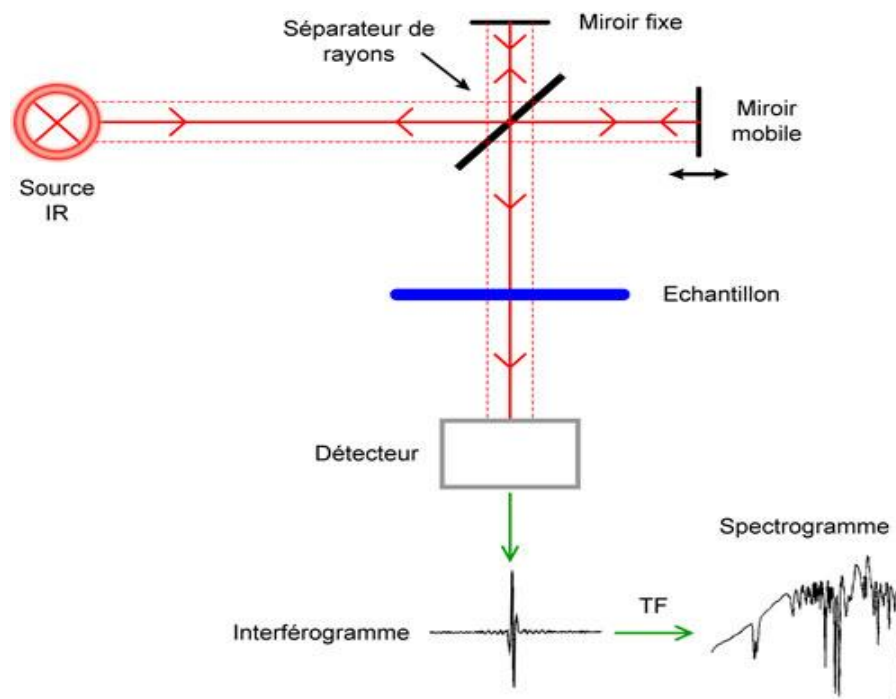


Figure IIIB-6 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [67].

IIIB-4.1) La spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm à 400 nm), du visible (400 nm à 750 nm) ou du

proche infrarouge (750 nm à 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

La figure IIIB-7 représente le principe d'un spectromètre UV/Visible double faisceaux.

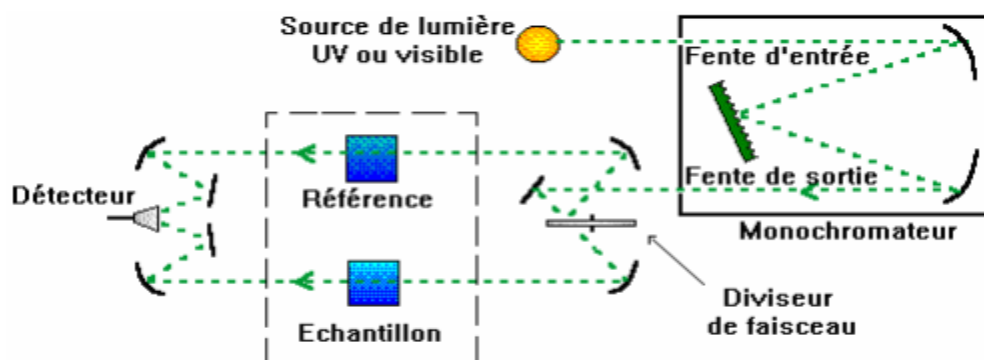


Figure IIIB-7: principe d'un spectromètre UV/Visible double faisceaux[68]

IIIB-4.2) Analyse de l'absorption

L'absorption provient d'une transition énergétique entre deux niveaux électroniques dont la nature joue fortement sur les deux grandeurs λ_{\max} et ϵ_{\max} . Dans le cas de molécules organiques les niveaux électroniques concernés par des transitions dans l'UV-Visible correspondent grossièrement aux orbitales de valence de l'édifice et leur énergie est dépendante de leur nature (σ , π) et de leur caractère (liante, antiliante, non liante). Schématiquement, l'ordre relatif des niveaux électroniques est le suivant :

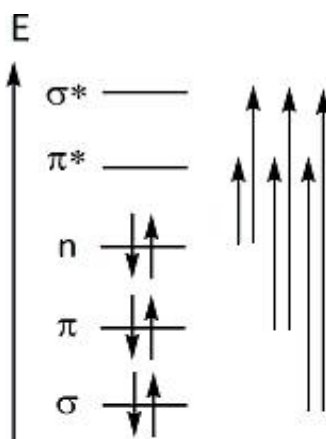


Figure IIIB-8: Diagramme énergétique d'une molécule et quelques-unes des transitions.

IV-1) Caractérisations électriques :IV-1.1) Mesures la constante diélectriques :

Les mesures diélectriques sont basées sur la détermination des propriétés électriques d'un matériau soumis à l'action d'un champ électrique alternatif de fréquence variable.

L'orientation des dipôles et l'étude de leurs mouvements sous l'effet d'un champ alternatif permettent d'avoir des informations sur leurs degrés de liberté et sur le temps de relaxation de leurs orientations. Dans ce but, l'échantillon à étudier est utilisé comme diélectrique d'un condensateur, dont on mesure les différentes caractéristiques telles que la capacité, le facteur de dissipation et la conduction. Ces mesures sont réalisables :

- Dans une large gamme de fréquences (12 Hz -200 KHz) et permettent de suivre la variation de la polarisation en fonction du champ électrique.
- En fonction de la température et permettent d'étudier la variation thermique de la constante diélectrique.

On peut atteindre par ces mesures, la valeur de $\epsilon'r$ (permittivités relatives réelles) et de $\epsilon''r$ (permittivités relatives imaginaires).

IV-1.2) L'échantillon :

Les mesures diélectriques sont réalisées sur des échantillons sous forme de disques de diamètre ($d = 2r$) et de d'épaisseur (l) connus ($d = 13\text{mm}$; $l = 0,18\text{ mm}$)

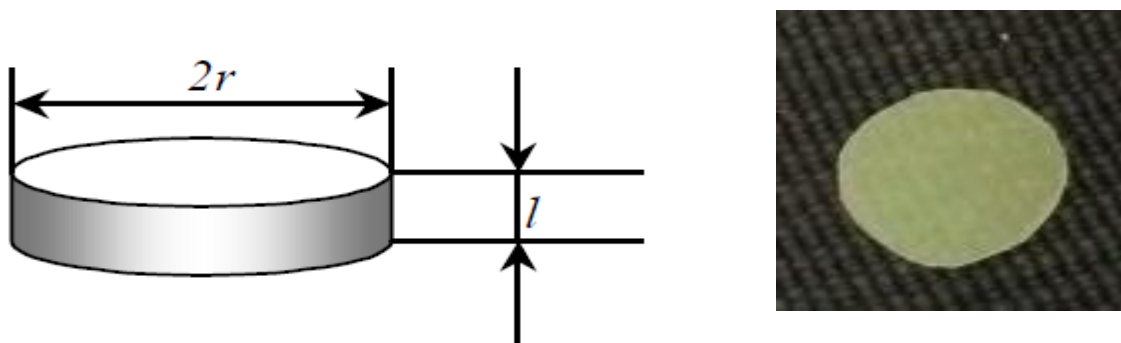


Figure IV-1.1 : Pastille de PEBD.

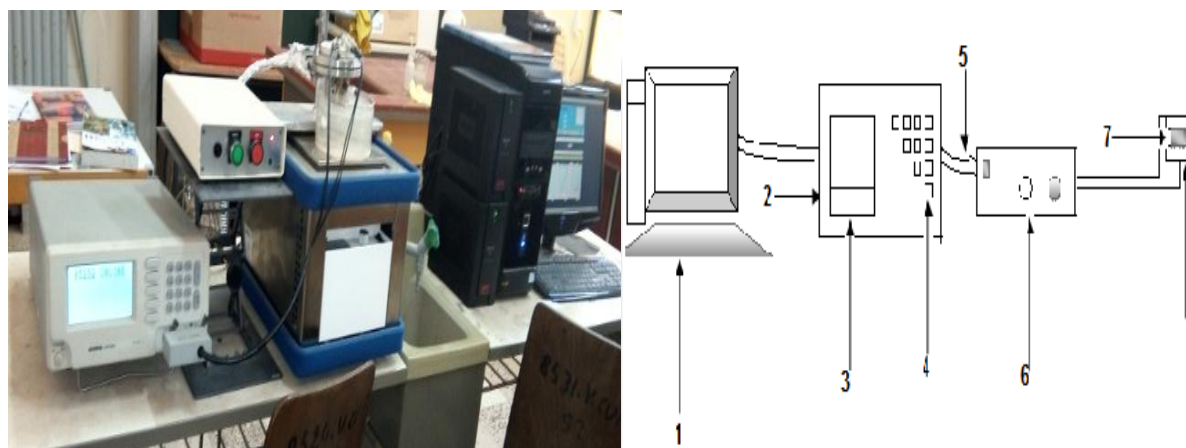
IV-1.3) Cellule de mesure et appareillage :

C'est une technique physico-chimique permettant d'étudier les propriétés électriques à l'aide d'une impédance -mètre de type GW Instek, en mesurant la conductivité électrique et la permittivité en variant la température et la fréquence.

L'appareil que nous avons utilisé comporte une cellule de test entre deux électrodes, ou est placé l'échantillon, l'électrode de garde (en acier) chauffée par des résistances similaires pour éviter le gradient de température. Elle est déterminée à partir de la mesure de la résistance (R)

au moyen d'un Ohm-mètre dans le domaine de température (285 – 350 K) selon la méthode des deux pointes alignées. La température des deux « pointes » est mesurée au moyen d'un thermocouple.

Le dispositif de mesure est représenté par la figure IV-1.2



- | | | |
|------------------------|------------------------|------------------|
| 1: ordinateur | 4: boutons de commande | 7: l'échantillon |
| 2: impédance-mètre | 5: fils de l'appareil | 8: électrode |
| 3: tableau d'affichage | 6: four | |

Figure IV-1.2 : le montage expérimental de mesure.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- gamme de température : 285 à 350K.
- gamme de fréquence : 12Hz à 200KHz
- vitesse de chauffe et de refroidissement : 5 K.mn⁻¹.

Toutes ces mesures ont été effectuées au Laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn Khaldoun-Tiaret.

a) Conductivité électrique :

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement ; donc à permettre le passage d'un courant électrique.

La valeur de la conductivité électrique σ est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / K_B T) \quad \longrightarrow \quad (IV-1)$$

où :

* σ_0 représente une constante de la conductivité électrique maximale,

* K_B est la constante de Boltzmann, ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$),

* E_a est l'énergie d'activation.

E_a : L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. En effet, pour démarrer un processus, on doit souvent faire face à une barrière énergétique (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage).

* T est la température en degré Kelvin [69].

La linéarisation de l'équation (IV.1) donne :

$$\ln \sigma = (\ln \sigma_0 - E_a / k_B T) \quad \longrightarrow \quad (IV.2)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{1000 K_B} \frac{1000}{T} \quad , \text{ c'est une équation (y=f(x)) d'une droite de la forme : } y = ax + b \quad \longrightarrow \quad (IV.3)$$

$$\text{avec } y = \ln \sigma \quad , \quad x = 1000/T \quad , \quad a = -\frac{E_a}{1000 K_B} = \text{pente} \quad \text{et} \quad b = \ln \sigma_0$$

$$E_a = 1000 K_B \cdot a$$

$$E_a = 0,0862 \times \text{pente} \quad \longrightarrow \quad (IV.3)$$

Les valeurs de conductivité sont représentées sur un diagramme d'Arrhenius qui présente la variation de $\log(\sigma)$ en fonction de $1000/T$. Par comparaison à l'expression précédente, cette variation est, comme attendue, linéaire. L'énergie d'activation est déduite de la pente de la droite.

Les mesures diélectriques du film du PEBD traité par plasma dans les conditions du Tableau IV-1.1 sont présentées sur la figure IV-1.3 (a, b et c) :

Figure	Tension	Température	Gaz	Fréquence	Temps
A	6 KV	Ambiante	Air	1.4 KHz	20 min
B	6 KV	Ambiante	Argon	1.4 KHz	20min
C	6 KV	Ambiante	Air+Argon	1.4 KHz	20min

Tableau IV-1.1: les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

Le paramètre qui change lors du traitement du PEBD par plasma est le gaz dans lequel est effectuée la décharge électrique couronne.

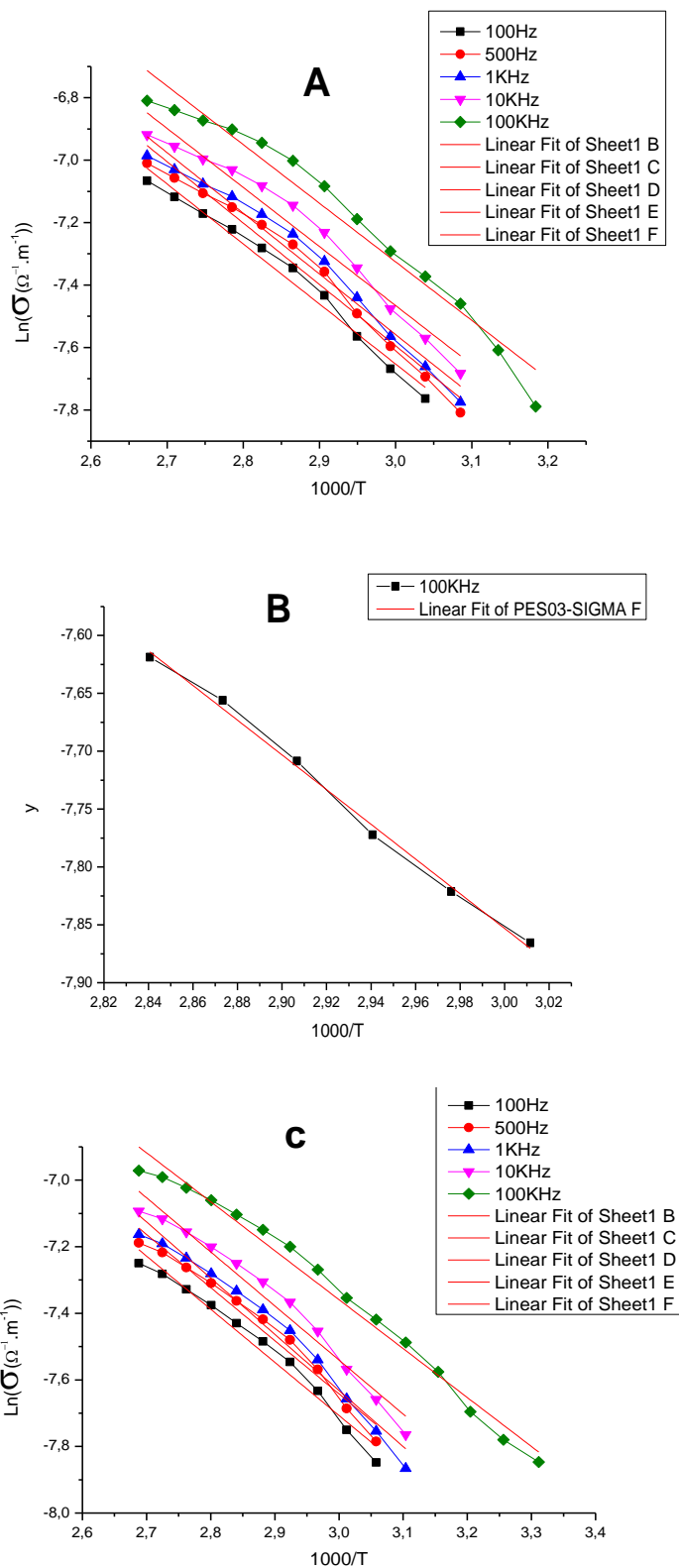


Figure IV-1.3 : Evolution du logarithme de la conductivité électrique du PEBD en fonction de l'inverse de la température (1000/T).

b) Calcul de l'énergie d'activation :

La linéarisation de l'équation IV.2 permet de déterminer, à partir de la courbe d'Arrhenius

la conductivité électrique, les énergies d'activation sont consignées dans le tableau IV-1.2.

Echantillon	Ea (eV)	Décharge
A	0.162	Air
B	0.129	Argon
C	0.137	Air+Argon

Tableau IV-1.2 : Energies d'activation des échantillons étudiés.

Nous remarquons que la conductivité du PEBD augmente avec l'augmentation de la température, ce qui révèle un comportement qui pourrait s'approcher de celui d'un semi-conducteur.

De plus, il y a une différence d'énergie d'activation, tout en sachant que plus l'énergie d'activation d'un matériau est faible, plus le matériau est conducteur. Par conséquent, le PEBD traité par une décharge couronne dans l'argon est plus conducteur comparativement au PEBD traité sous le mélange (argon+air), et encore plus conducteur que celui traité sous l'air seul. Il apparait donc que l'argon participe à la diminution de l'énergie d'activation, et que cette valeur d'énergie d'activation est minimale lors du traitement par l'argon seul.

c) Permittivité :

Les figures suivantes illustrent les variations, en fonction de la température et de la fréquence, des permittivités relatives réelles ϵ'_r et imaginaires ϵ''_r pour chaque échantillon, selon le gaz sous lequel est traité.

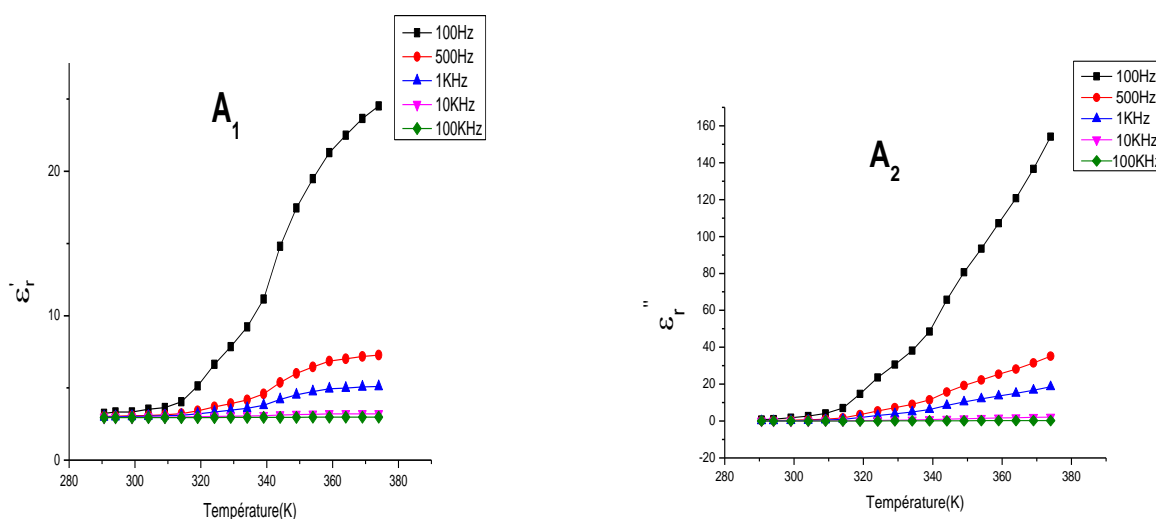


Figure VI.1-4 : Evolution des permittivités réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour le PEBD traité par décharge électrique couronne dans l'air.

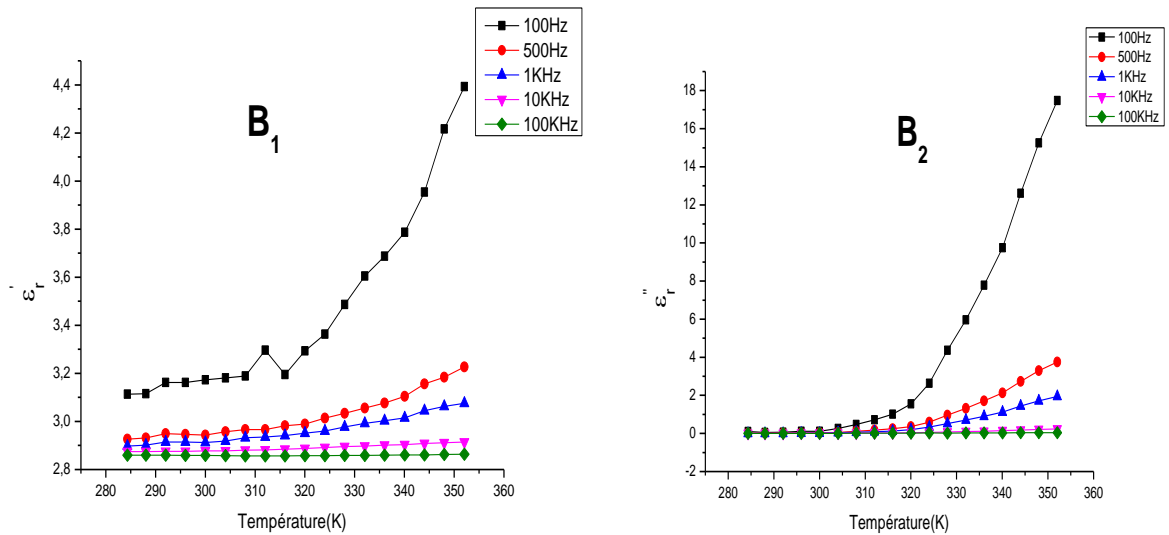


Figure VI.1-5 : Evolution des permittivités réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour le PEBD traité par décharge électrique couronne dans l'argon.

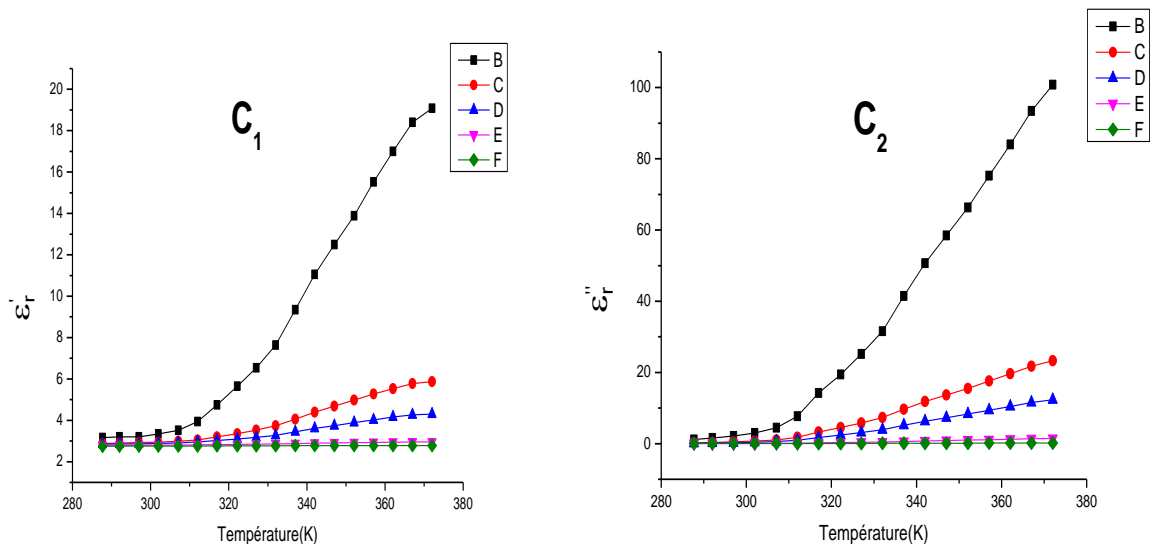


Figure VI.1-6 : Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour le PEBD traité par décharge électrique couronne dans 'l'air + l'argon'.

On remarque que pour les hautes fréquences la constante diélectrique (la permittivité réelle) et les pertes diélectriques (la permittivité imaginaire) ne semblent pas être influencées par la température, par contre à basses fréquence ces grandeurs augmentent avec l'augmentation de la température.

En outre, en changeant les valeurs de la fréquence dans le sens décroissant (100000, 10000, 1000, 500 et 100 Hz) et en balayant la température d'environ 285 à 375 K, on remarque, quel

que soit le gaz de la décharge, une augmentation de la constante diélectrique et des pertes diélectriques, et cette augmentation est de moins en moins accentuée (la pente devient de plus en plus faible). Cependant, pour la fréquence de 100000 Hz, et peut être même pour la fréquence de 10000 Hz, les deux caractéristiques électriques ne subissent aucun changement. Mais l'ordre de grandeur de variation de la permittivité réelle et de la permittivité imaginaire n'est pas le même, quoique qu'on utilise le même gaz de décharge.

Cependant, pour la constante diélectrique, la gamme de variation s'étale, en diminuant les fréquences, d'environ 2,9 à 4,4 pour l'argon, d'environ 2,9 à 19 pour 'l'argon + l'air' et d'environ 2,9 à 25 pour l'air.

Tandis que, pour les pertes diélectriques, la gamme de variation s'étale, en diminuant les fréquences, d'une valeur nulle pour tous les gaz, à 18 pour l'argon, 100 pour 'argon + air' et 160 pour l'air.

IV-2) Mesures en Spectroscopie d'Impédance Complexe :

Tout comme les mesures électriques, les mesures d'impédances complexes ont été faites au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn Khaldoun-Tiaret. Elles ont été effectuées pour des valeurs de température prises entre 285 K et 350 K en balayant un domaine de fréquence de 12Hz à 200KHz, avec une tension de 1000 mV.

a) Conductivité électrique :

Les évolutions en fonction de la fréquence, de la conductivité pour des valeurs fixes de températures allant de 285K à 350 K, sont représentées dans les figures ci-dessous. On remarque, globalement, que la conductivité électrique du PEBD augmente, avec presque la même allure de variation, en prenant des valeurs de la température dans le sens croissant et en balayant la fréquence. Cependant, pour la même valeur maximale de l'augmentation de la conductivité électrique ($3.5E-008$ SI), la valeur maximale correspondante de la fréquence est moins importante pour 'argon + air' ($3,50E-010$ KHz) par rapport à l'air ($5,00E-010$ KHz), et est encore moins importante pour l'argon seul ($2,00E-010$ KHz) par rapport à 'argon + air'.

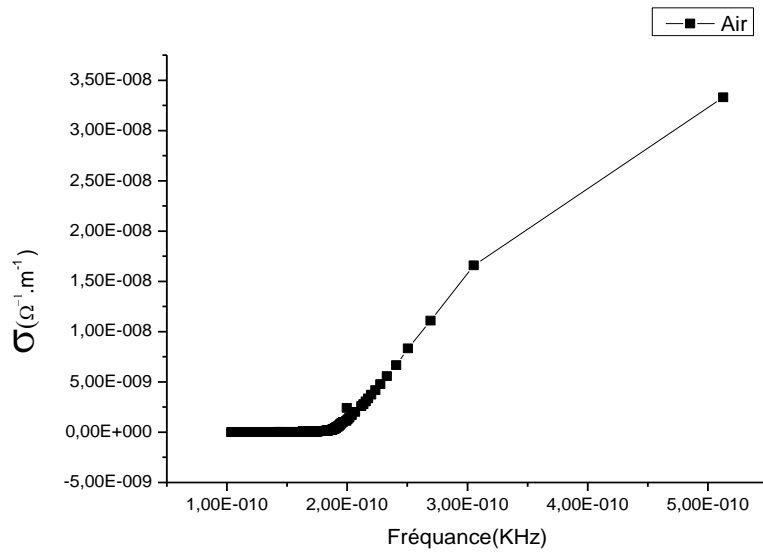


Figure VI.1-7: Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour PEBD traité sous l'air.

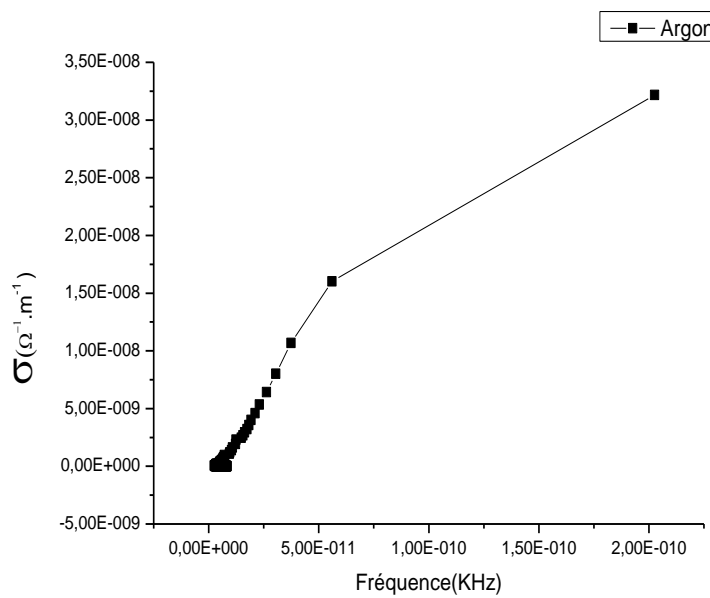


Figure VI.1-8: Variation de conductivité en fonction de fréquence pour PEBD traité sous l'argon.

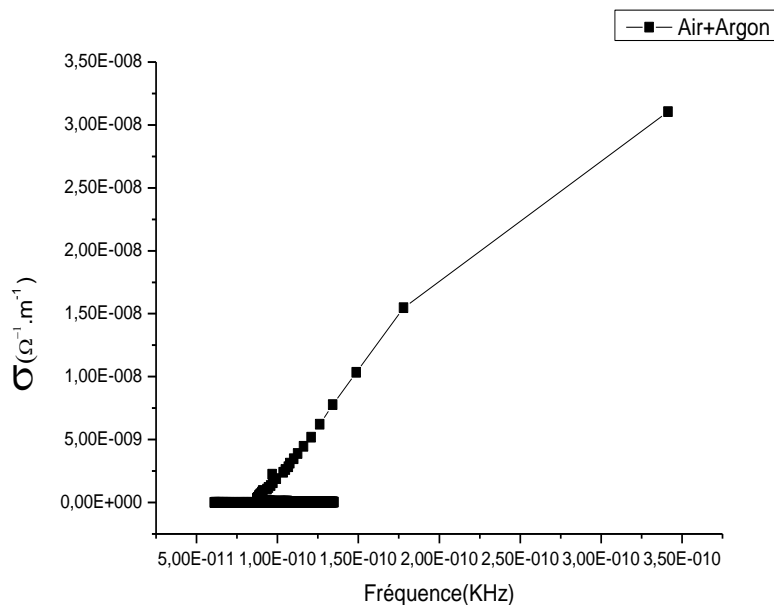


Figure VI.1-9: Variation de conductivité en fonction de fréquence pour PEBD traité sous ‘argon + air’ .

b) Fonction diélectrique :

Les figures suivantes illustrent les variations en fréquence des permittivités relatives réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r pour des échantillons traités sous différents gaz. D’une manière générale, on constate une diminution des permittivités quand la fréquence augmente.

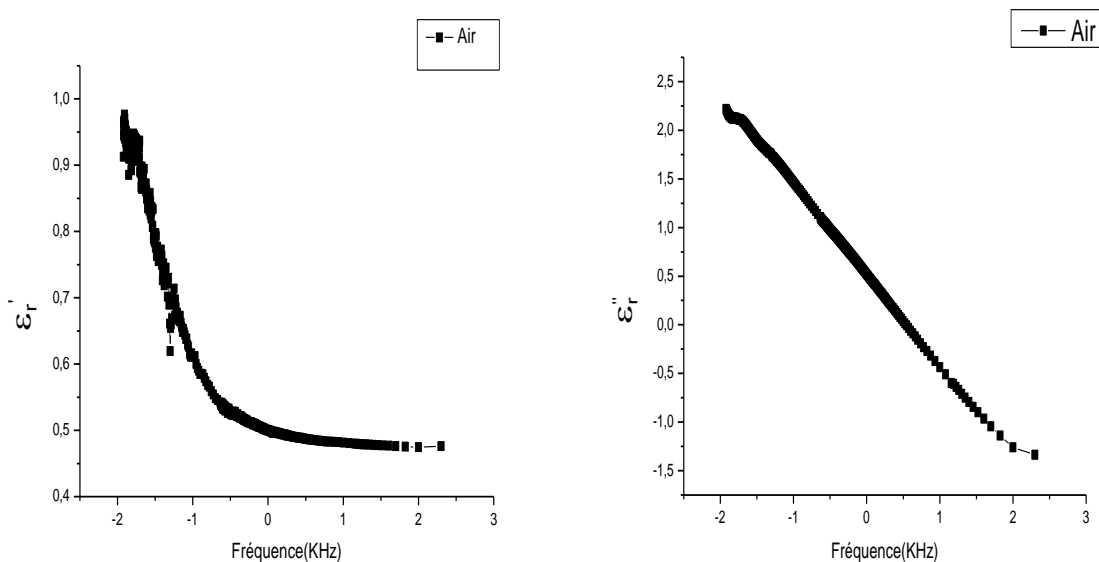


Figure VI.1-10 : Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r en fonction de la fréquence du PEBD traité sous l’air.

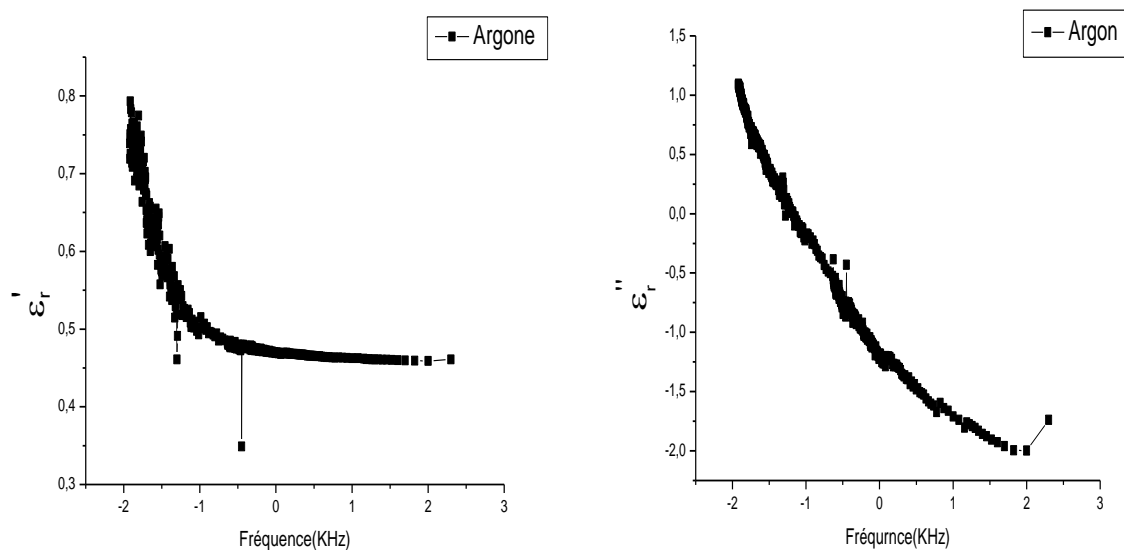


Figure VI.1-11 : Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r du PEBD en fonction de la fréquence du PEBD traité sous l'argon.

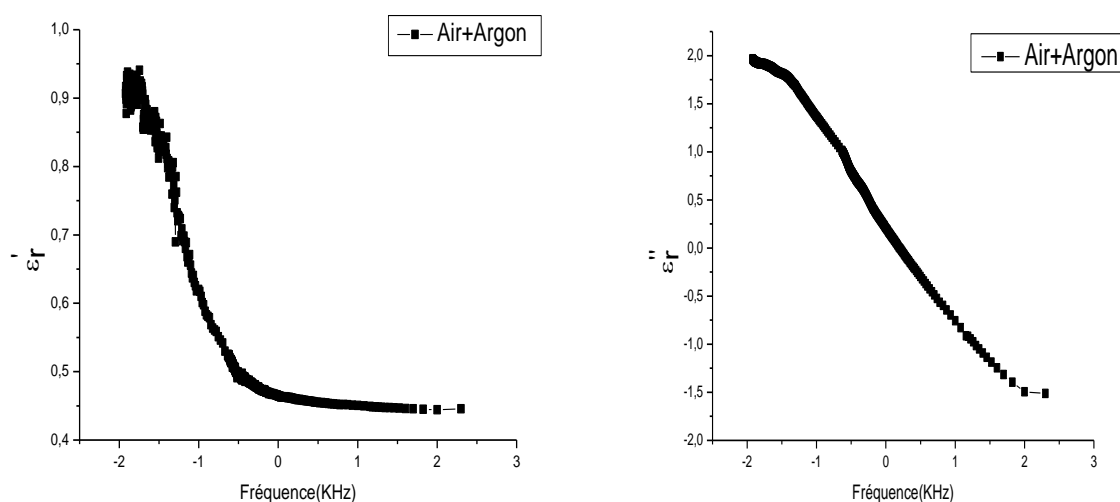


Figure VI.1-12 : Evolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r du PEBD en fonction de la fréquence du PEBD traité sous 'argon + air'.

L'évolution de la permittivité réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r du PEBD en fonction de la fréquence prend globalement la même allure d'une courbe décroissante. Cependant, pour les trois gaz et dans la même gamme de variation de la fréquence (de -2 à +2,5 KHz), la diminution de la permittivité réelle, dont les valeurs sont toujours positives, se fait dans une gamme moins importante que la diminution de la permittivité imaginaire où elle diminue jusqu'à des valeurs négatives. Néanmoins, le domaine de variation est presque le même pour les permittivités réelles

(diminution d'environ 0,9 à 0,45) d'une part, et pour les permittivités imaginaires (diminution d'environ 1.5 à -1,8) d'autre part, pour les trois gaz aussi.

IV-2) Spectre d'absorption :

L'absorption de la lumière est le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans une substance.

Elle résulte de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant une autre composition spectrale et autres directions de propagation (cas de la photoluminescence).

L'absorption de la lumière peut produire :

Le réchauffement de la substance,

L'ionisation des atomes et des molécules,

La création de porteurs de charges libres dans les matériaux semi-conducteurs...

Un spectre d'absorption est caractéristique de la substance traversée par le rayonnement lumineux [70].

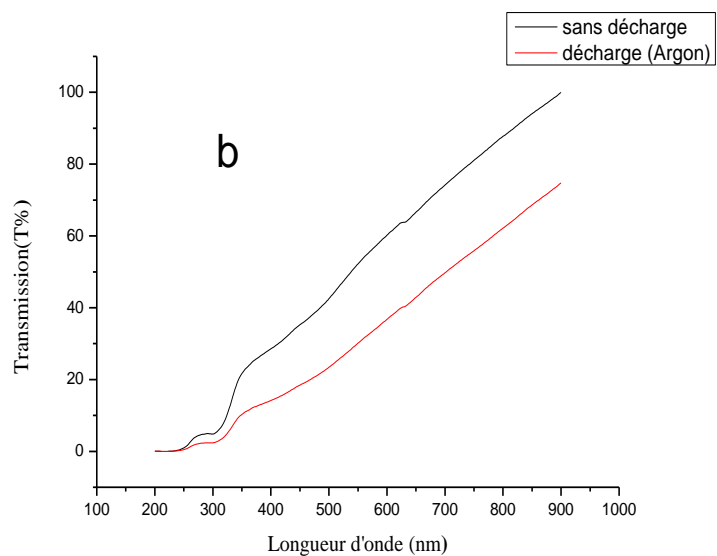
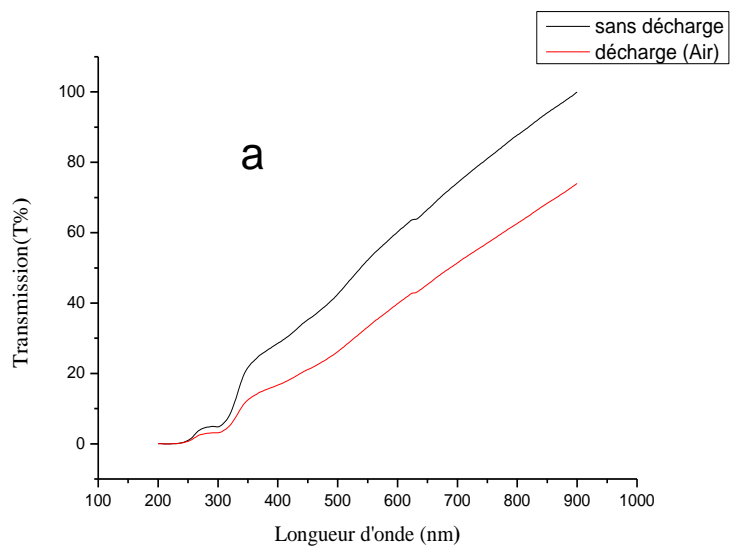
Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre UV-visible de marque Shimadzu UV-1650 PC à double faisceaux, les échantillons ont été soumis à un rayonnement de longueur d'onde de la gamme de 200 à 900 nm.



Figure IV.2-1 : le montage expérimental de mesure.

IV-2.1) Effet de gaz de la décharge électrique :

Les spectres UV/Visible, du film du polyéthylène basse densité (PEBD) soumis au plasma créé par une décharge électrique couronne, dans les conditions du tableau IV-1 sont présentés sur la figure IV.4 a, b et c.



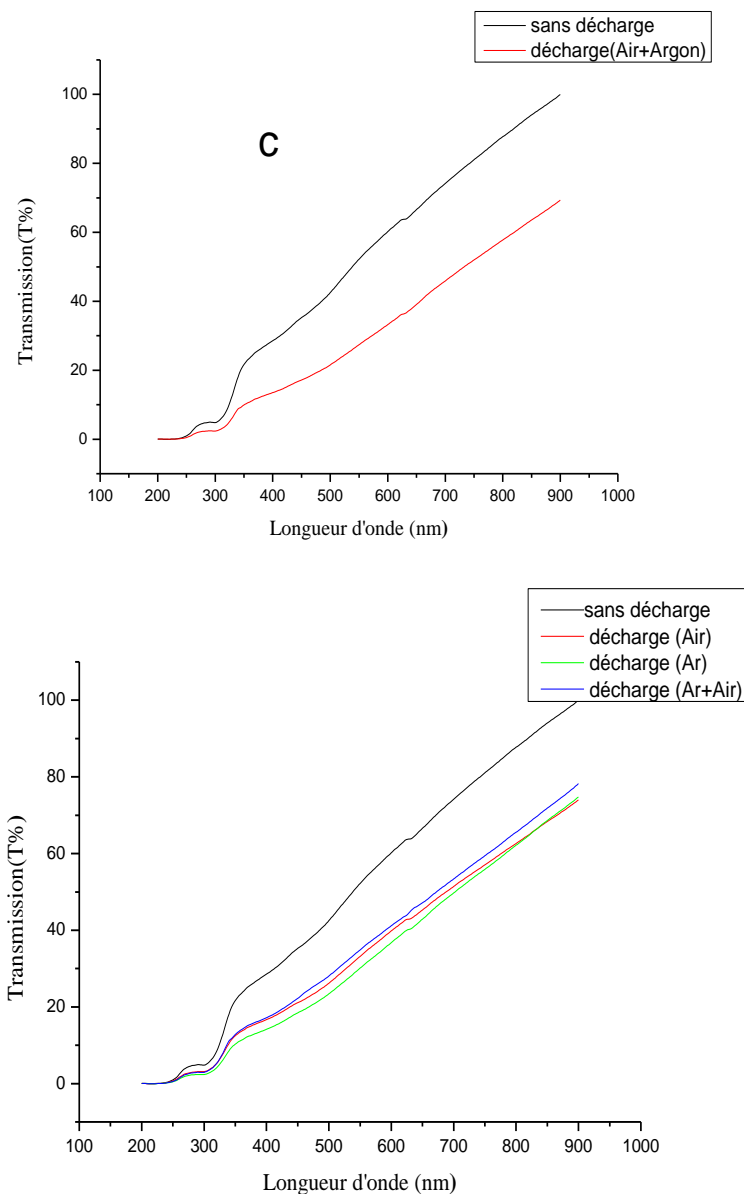


Figure VI.2-2 : Spectres UV/Visible de film PEBD avant (sans décharge) est après traitement par décharge couronne (sous un gaz **a** : air ou **b** : argon ou **c** : argon+air).

Le spectre UV/Visible du film de polyéthylène après la décharge montre un petit épaulement à environ 250 - 900 nm par rapport au spectre sans décharge. Pour les trois gaz, la transmission des rayonnements UV-Visible a diminué, après traitement, d'un maximum d'environ 20 % au niveau des radiations de longueur d'onde de 900 nm. Quoique qu'on constate, dans tout le spectre, une diminution de la transmission quand la longueur d'onde diminue, l'écart dans la transmission, entre l'échantillon traité et non traité, ne fait que diminué quand la longueur d'onde décroît de 900 à 250 nm.

L'épaulement dans cette gamme peut être dû à l'apparition de nouvelles liaisons chimiques multiples qui participent à l'absorption des photons, en l'augmentant ; ou que la compacité des lamelles est réduite par détachement des liaisons entre les chaînes macro moléculaires ; ce qui entraîne la diminution du flux de photons qui traverse le PEBD, ou bien encore le degré de cristallinité a changé et qui fait augmenter l'absorption. En général, l'effet de la décharge couronne sur l'augmentation de l'absorption du rayonnement UV/Visible à travers le PEBD accroît de la même manière en changeant le gaz dans lequel est effectuée la décharge (figure VI.2-2).

IV-3) Spectroscopie Infrarouge :

Les caractérisations par Spectroscopie Infrarouge ont été effectuées dans un laboratoire des caractérisations physiques de l'université d'Es-Senia-Oran I.

Le Tableau IV.3-1 présente les fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques :

Composé	Vibrations Caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x <i>stretching</i>	2950-2850
	CH _x <i>deformation</i>	1500-1400
Insaturé	CH _x <i>stretching</i>	3050-3000
	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
Alcool	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
	C-O <i>stretching</i>	1050-1250
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>deformation</i>	950-900
Sel de l'acide	COO ⁻ <i>stretching</i>	1615-1650
	COO ⁻ <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	NH <i>deformation</i>	1650-1550 (1 ^{aire} >2 ^{aire} >Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1 ^{aire} <2 ^{aire} <Arom.)
Amide	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH <i>deformation</i>	1650-1515 (1 ^{aire} >2 ^{aire})
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1 ^{aire} <2 ^{aire})
Nitrile	CN	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000

	C-S stretching	740-690
	SO ₂	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Tableau IV.3-1 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

IV-3.1) Effet du gaz sur la décharge électrique :

a) Air :

Les spectres infrarouges, du film du PEBD traité par plasma dans les conditions du Tableau IV.3-2 sont présentés sur la figure IV.3-1

Figure	Tension	Température	Gaz	Fréquence	temps
IV.4	6KV	Ambiante	Air	1.4 KHz	20 min

Tableau IV.3-2 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

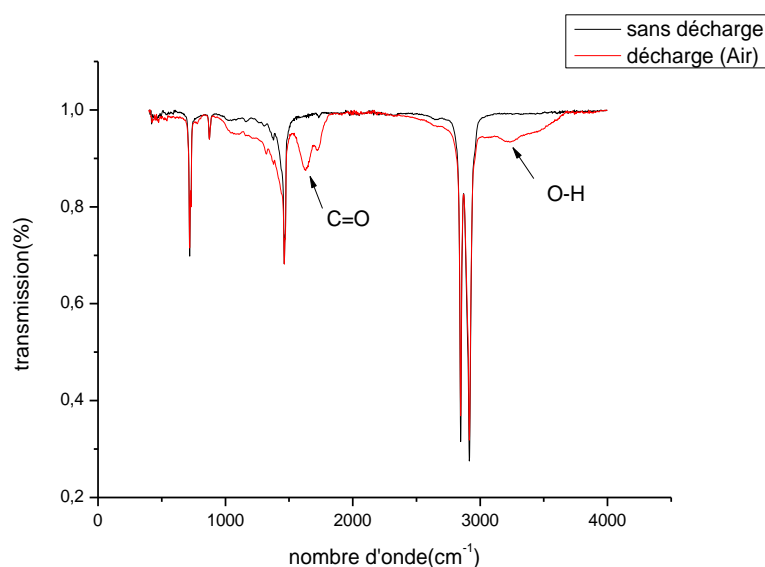


Figure IV.3-1: Spectres **FT-IR** de film du polyéthylène basse densité traité par plasma. La figure IV.4 illustre les bandes classiques du PEBD, à 3233.93 cm^{-1} . Elles correspondent, évidemment, aux liaisons respectives O-H, en mode de vibration, déformation et élongation. Nous observons d'autre part l'apparition d'un pic à 1721.21 cm^{-1} et un autre pic à 1630.81 cm^{-1} prématuré, correspondant à des liaisons C=O, pour Le PEBD traité pendant 20 min à l'air comme gaz de la décharge couronne.

a) Argon :

Les spectres infrarouges, du film du PEBD traité par plasma dans les conditions du Tableau IV.4 sont présentés sur la figure IV.5

Figure	Tension	Température	Gaz	Fréquence	Temps
IV.5	6 KV	Ambiante	Argon	1.4 KHz	20 min

Tableau IV.3-3 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

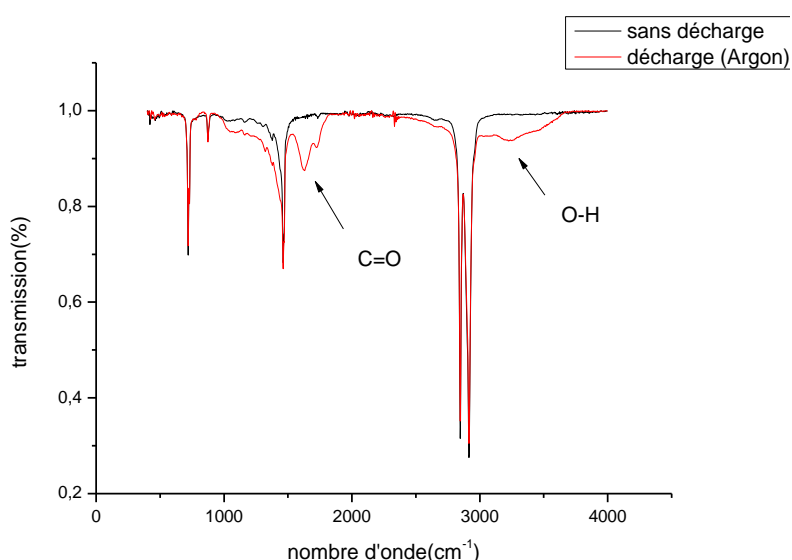


Figure IV.3-2 : Spectres FT-IR de film de polyéthylène basse densité traité par plasma

Les spectres illustrent les bandes classiques du PEBD, à 1629 cm^{-1} . Elles correspondent, évidemment, aux liaisons respectives C=O, en mode de vibration, déformation et élongation. Nous observons d'autre part l'apparition d'un pic précoce à 3223.59 cm^{-1} , qui correspond à des liaisons O-H.

a)Argon+Air :

Les spectres infrarouges, du film du PEBD traité par plasma dans les conditions du Tableau IV.3-4 sont présentés sur la figureIV.6

Figure	Tension	Température	Gaz	Fréquence	Temps
IV.6	6 KV	Ambiante	Argon+Air	1.4 KHz	20 min

Tableau IV.3-4 : les conditions de traitement du polyéthylène (PEBD)

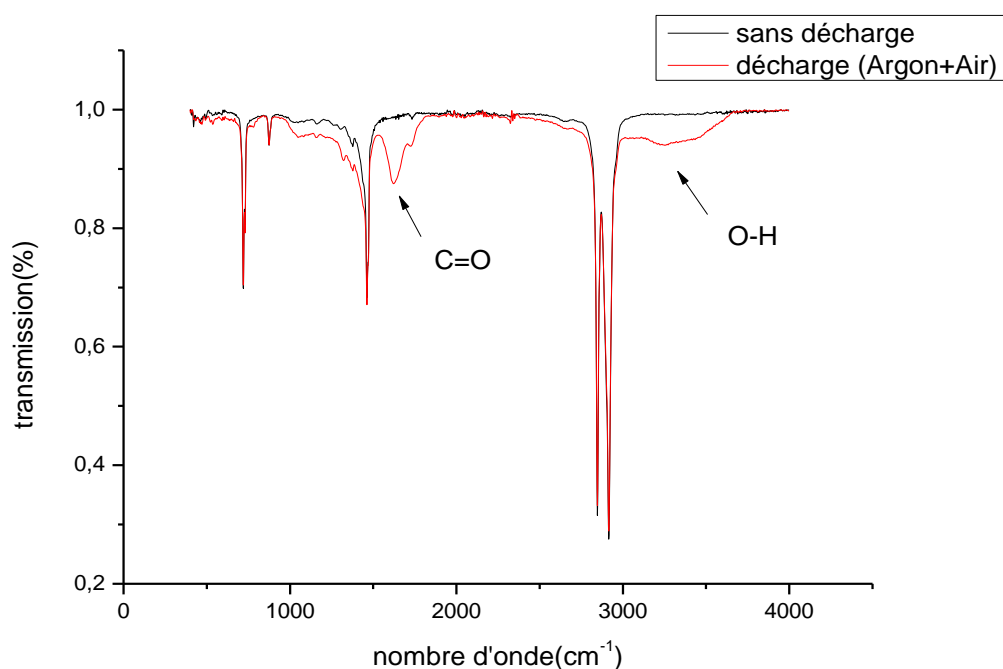


Figure IV.3-3 : Spectres FT-IR de film du polyéthylène basse densité traité par plasma

Dans le cas du PEBD traité par décharge couronne, les résultats de la transmission des spectres infrarouges sont présentés dans la figure IV.6. Le pic C=O qui apparaisse à 1622.31 cm^{-1} avec de faible intensité correspond respectivement au groupement carboxyles qui apparait également avec une faible intensité correspond à la liaison O-H à 3250.37 cm^{-1}

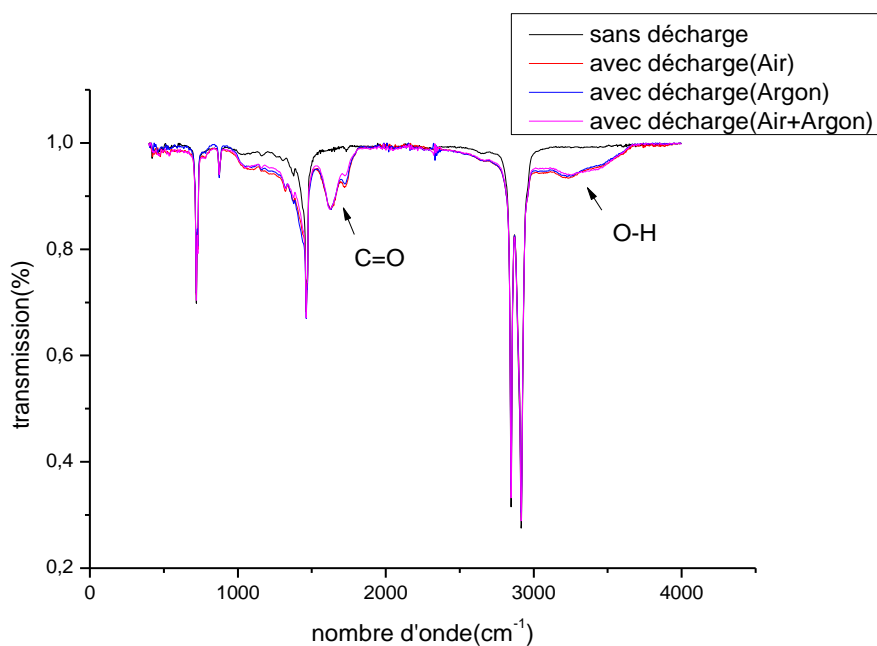


Figure IV.3-4: Spectres FT-IR de film du polyéthylène basse densité traité par plasma

IV-4) Angle de contact et travail d'adhésion :

Ce tableau présente les valeurs de l'énergie libre de surface et des composantes polaire et dispersive des liquides de référence.

	Diiodométhane	Eau
γ_p en mJ/m^2	1,3	51
γ_d en mJ/m^2	49,5	21,75
γ en mJ/m^2	50,8	72,75

Tableau.IV.4-1: Valeurs de l'énergie libre de surface et des composantes polaire et dispersive des liquides de référence.

La figure IV.4.1 montre clairement la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau sur un film de PEBD non traité et celle d'une goutte d'eau sur un film de PEBD traité pendant 20 minutes par décharge couronne. Toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées avant l'écoulement d'une durée de 50 minutes après le dépôt d'une goutte d'eau sur l'échantillon de polymère.



Figure IV.4-2: Allure d'une goutte d'eau sur un film de PEBD (a : hydrophobe) non traité, (b : hydrophile) traité par décharge couronne.

Les résultats de mesure de l'angle de contact de l'eau montrent que le film de PEBD non traité a une valeur relativement élevée de l'ordre de 73.2° ($\cos \theta = 0.289$) ce qui indique le caractère hydrophobe (grand angle de contact, faible énergie de surface) et la grande inertie chimique de ce matériau. En revanche, après traitement par décharge couronne à l'air atmosphérique cette valeur de l'angle de contact descend à $61.6^\circ \pm 2^\circ$, ce qui révèle le caractère hydrophile de la surface (petit angle, grande énergie de surface) et une petite inertie chimique.

L'augmentation de la mouillabilité (diminution de l'angle de contact) est expliquée par une modification de la surface du polymère PEBD sous l'action d'espèces neutres produites par la décharge couronne pour créer des entités chimiques fonctionnelles responsables de l'augmentation de la mouillabilité. La diminution de l'angle de contact θ implique

l'augmentation de $\cos \theta$, donc de l'énergie d'adhésion (d'après l'équation 3 citée auparavant). Le travail de l'équipe de Zisman [71,72] a montré que l'angle de contact d'un liquide sur un solide est influencé par la composition chimique de la surface. L'apparition des groupements à la surface des échantillons augmente la composante dipolaire γ_d des forces d'adhésion et explique l'augmentation de W_{SL} (énergie interfaciale solide-liquide).

Nous rappelons que cette mesure de l'angle de contact se fait généralement avec un appareil spécial (DROP SHAPE ANALYSER). Cependant, dans notre travail, nous avons utilisé un microscope optique ordinaire.

Nous notre travail, on a gardé la tension de décharge constante à 6 KV et pour les deux liquides l'énergie de surface a significativement augmenté quand on passe 0 KV (PEBD non traité) à 6 KV (PEBD traité). Pour les autres valeurs de la tension, elles nous ont été données par Mr OUTAYEB (Co-Encadreur) qui les a effectuées en dehors de ce travail.

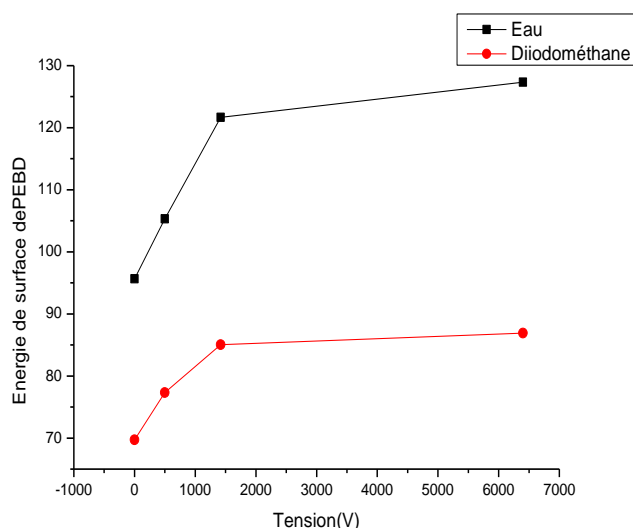


Figure IV.4-3 : l'effet de la tension appliquée sur l'énergie de surface de PEBD.

Cette figure montre l'effet de la tension appliquée, lors de la décharge électrique couronne, sur l'énergie de surface de notre PEBD. Pour différentes tensions, on constate que l'énergie de surface du polymère augmente chaque fois que la tension augmente. L'eau a une énergie de surface supérieure à celle du diiodométhane (**Figure IV.4-3**).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, à caractère expérimental, nous avons exposé la surface du film de PEBD (C_2H_4) à la décharge électrique couronne à tension alternative, sous pression atmosphérique, et nous avons étudié l'effet du gaz de la décharge (air, air+ argon et argon) dans la modification des caractéristiques optiques, électriques et d'hydrophobicité de cette surface.

En utilisant plusieurs techniques de caractérisation (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ; Spectroscopie d'Absorption Moléculaire UV-Visible ; Spectroscopie d'Impédance Complexe ; et Angle de Contact et Travail d'Adhésion), plusieurs changements ont été mis en relief, et qui révèlent, essentiellement, que :

- 1) la décharge couronne fait subir à la surface du PEBD des modifications qui résident dans l'apparition de nouvelles liaisons chimiques (C=O, O-H et peut être C-O) qui sont détectables grâce aux variations de l'absorption et la transmission des rayonnements IR et UV/V. L'apparition de ces fonctionnalités polaires provient, probablement, de l'interaction des atomes de carbone de la surface du PEBD avec les espèces neutres du plasma, puis de la réaction de ces atomes avec les atomes de l'oxygène de l'air ou de l'ozone (O_3) [4,73]. Puisque le PEBD est semi-cristallin à 60% (et amorphe à 40%), la modification serait dominante dans les régions qui sont amorphes [74,75].

La nature du gaz agit, très probablement, sur les changements du pourcentage de la transmission des rayonnements UV/Visible, et sur le nombre de liaisons C=O, O-H et C-O.

- 2) l'augmentation de la mouillabilité (diminution de l'angle de contact) est expliquée par la formation de ces liaisons polaires dont l'apparition à la surface du PEBD augmente la composante dipolaire des forces d'adhésion. Ces entités chimiques fonctionnelles sont créées à la surface du PEBD sous l'action d'espèces neutres produites par la décharge couronne [76, 77, 78].
- 3) concernant les propriétés électriques, l'énergie d'activation du PEBD diminue après la décharge couronne, ce qui pourrait indiquer que le matériau a un comportement qui s'approche de celui d'un semi-conducteur. En outre, le PEBD traité sous l'argon apparaît plus conducteur que celui traité sous ' l'argon + l'air ', et encore plus conducteur que celui traité sous l'air seul. Il est peut être probable que plus que la quantité d'oxygène augmente dans le gaz de la décharge, plus que cet oxygène capte les électrons libres pour former des entités polaires négatives et diminuer ainsi la

Conclusion générale

conduction de la surface traitée par plasma. Ou, d'autre part, plus la quantité des espèces neutres augmente dans le gaz de la décharge (cette quantité est la plus grande dans le cas de l'argon seul), plus la libération des électrons (à partir de la surface du PEBD ou des groupements polaires) augmente dans le plasma ; ce qui fait augmenter la conduction. Ou encore, l'augmentation du nombre de groupements polaires, quand la quantité d'oxygène augmente dans le gaz, exige plus d'énergie pour libérer des électrons de ces groupements ; ce qui pourrait diminuer la conductivité électrique.

Il est à noter que même si la conductibilité électrique augmente dans tous les cas après décharge, l'aboutissement à sa valeur maximale exige une fréquence moins importante après décharge sous 'air+argon' par rapport à l'air, et une valeur maximale encore moins importante sous l'argon seul. Cela pourrait être dû à ce que l'augmentation du nombre de groupes polaires quand la quantité d'oxygène augmente, exige plus d'énergie pour libérer des électrons de ces groupements et/ou pour donner plus d'énergie aux électrons, déjà libérés par la décharge, pour qu'ils ne soient pas captés par les groupements polaires créés à la surface du PEBD, et participent donc à la conduction.

- 4) la diminution de la constante électrique et des pertes électriques, quel que soit le gaz de la décharge, pourrait confirmer, éventuellement, le passage de la surface traitée du PEBD à la catégorie des semi-conducteurs.
- 5) Puisque le PEBD est apolaire (il ne contient que les groupements C-C et C-H), l'apparition des groupements polaires oxygénés, donc plus massiques, pourrait expliquer, en partie, la diminution des permittivités réelles et imaginaires. En outre, cette diminution serait expliquée, probablement, par la diminution de la transparence et/ou la création d'une certaine rugosité de surface, ou encore l'apparition de nouvelles liaisons chimiques multiples qui absorbent davantage les photons.

Il faut noter que vu le temps limité octroyé à la préparation de ce mémoire de Master, il nous n'a pas été possible de faire plus de mesures reproductibles et de s'appuyer suffisamment sur la comparaison avec les données ayant trait dans la littérature, éventuellement, concernant le changement des propriétés électriques après la décharge couronne. C'est donc sous toutes réserves que nous avons essayé de suggérer quelques interprétations et/ou extrapoler certaines données.

Cependant, les résultats, même très limités et partiels, sont encourageants et nous invitent vivement à poursuivre, améliorer, élargir et approfondir le travail entamé.

Références Bibliographiques

- [1] lachimie.fr © 2008-2017 | CGU | Contact | Plan
- [2] F.Reniers, J.P.Lickes, Y.Geerts, “Cours de chimie générale“ ; 1^{ère} candidature 2002-2003.
- [3] A.Kahlouche, “Contribution à la modélisation des mécanismes de transport de charges électriques dans les polyéthylènes “Thèse de magister, université de Constanine (2000).
- [4] A.Dehti « Etude du vieillissement naturel et artificiel des films multicouches utilisés comme couverture de serre agricole », thèse de doctorat soutenue le 12/10/2008.
- [5] E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process. 1999, 19, 1.
- [6] Cours de chimie, « Généralités sur les polymères », sur : www.chimie-sup.fr Accueil <http://www.xiti.com/xiti.asp?s=164084>.
- [7] H. Conrads, M. Schmidt, Plasma Sources Sci. Technol. 2000, 9, 441.
- [8] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, IEEE Trans. Plasma Sci. 1998, 26, 1685.
- [9] P. Fauchais, Journal of Physics D (Applied Physics) 2004, 37, 86.
- [10] E. Pfender, Plasma Chem. Plasma Process. 1999, 19, 1.
- [11] M. I. Boulos, IEEE Trans. Plasma Sci. 1991, 19, 1078.
- [12] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen, Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy 2002 , 57B, 609.
- [13] A.-M. Pointu, J. Perrin, J. Jolly, Techniques de l'ingénieur .
- [14] Francis F.Chen, Jane P. Chang « Principles of Plasma Processing », university of California, Los Angeles, pp (1, 4, 16-18), 2002.
- [15] Claire Tendero « Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques », Thèse de doctorat de l'université de Limoges (2005).
- [16] Pierre Fauchais «Gaz ionisés et plasmas», Technique de l'ingénieur, AF 3 560, pp (3, 6, 15).
- [17] Saida Rebiai « Étude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosiliciés déposés par plasmas froids », Thèse de doctorat de l'université de Mentouri de Constantine(2003).

Références Bibliographiques

- [18] Christian Sarra-Bournet « Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux », Thèse pour l'obtention du grade de maîtreès sciences de l'université de Laval (2007).
- [19] Anne-Marie Pointu, Jérôme Perrin, Jacques Jolly
« Plasmas froids de décharge », Technique de l'ingénieur, D 2830, pp (4, 6-8).
- [20] Vikas Midha, Badri Ramamurthi, Demetre J. Economou
«Time evolution of an ion-ion plasma after the application of a direct current bias voltage», Journal of Applied Physics, vol 91, NO 10, (6282- 6287), University of Houston 2002.
- [21] Shahid Rauf, Mark J. Kushnerb
«The effect of radio frequency plasma processing reactor circuitry on plasma characteristics», Journal of applied physics vol 83, NO 10, (5087-5094), 15 May 1998.
- [22] M Yan, W J Goedheer « A PIC–MC simulation of the effect of frequency on the characteristics of VHF SiH₄/H₂ discharges», Plasma Sources Sci. Technol. 8, pp (349–354), 1999.
- [23] S.Sahli, S.Rebiai, P.Raynaud, Y.Segui, A.Zenasni, S.Mouissat «Plasmas and polymers», 7, 327, 2002.
- [24] Y. Arnal, S. Béchu, A. Lacoste, O. Maulat, J. Pelletier « Plasma micro-onde basse pression excités à la résonance cyclotronique électronique », publications de l'université de Saint-Étienne, pp (324-352), 2004.
- [25] Paul M. Bellan «Fundamentals of Plasma Physics», editor California, pp (17-19), 2004.
- [26] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, IEEE Trans. Plasma Sci. 1998 , 26, 1685.
- [27] P. Verdonck, Plasma Etching.
- [28] Akihiro Kono «Negative ions in processing plasmas and their effect on the plasma structure», Applied Surface Science 192, pp (115–134), Japan 2002.
- [29] Jérôme JOLIBOIS, Etude et développement d'un actionneur plasma a décharge à barrière diélectrique –Application au contrôle d'écoulement sur profil d'aile, Thèse de doctorat de l'université de potier, décembre 2008
- [30] A. Alyen, « Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz »,Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2009.
- [31] A. Lacoste, D. Pai, C. Laux, « Ion wind effect in a positive DC corona discharge in atmospheric pressure air », AIAA, PP, 354, Reno, 2004.
- [32] G. Hartmann, « Spectrographie de la décharge couronne : étude des mécanismes de collisions dans le dard », Thèse doctorat de l'université de Paris XI, 1977.

Références Bibliographiques

- [33] Y. Zebboudj, G. Hartmann, « Current and electric field measurements in coaxial system during the positive DC corona in humid air », Eur. Phys. J. AP 7, pp, 167-176, 1999.
- [34] M. Goldman, R.S. Sigmond, « Corona insulation », IEEE Trans. Elec. Ins. EI. 12/2, PP, 90 – 105, 1982.
- [35] L. Dascalescu, « An introduction to ionized gases, theory and applications », Toyohashi University of Technology, 1993.
- [36] A. Kasdi, « Etude théorique et expérimentale de la décharge couronne bipolaire », Thèse de doctorat de l'université de Bejaia, Algérie, 2007.
- [37] Introduction aux matériaux polymères, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris (1997).
- [38] C. Oudet, «Polymères-Structures et Propriétés-Introduction», Masson, Paris (1994).
- [39] POLYETHYLENE [archive], fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques [archive], consultée(s) le 9 mai 2009
- [40] Nom et abréviation selon la norme EN ISO 1043-1, Plastiques - Symboles et termes abrégés - Partie 1 : polymères de base et leurs caractéristiques spéciales.
- [41] James E. Mark, Physical Properties of Polymer Handbook, Springer, 2007, 2^e éd., 1076 p. (ISBN 0387690026, lire en ligne [archive]), p. 294
- [42] « Polyethylene » [archive], sur plasticmoulding.ca (consulté le 8 juillet 2015)
- [43] A. Belaid, Thèse de Magister, UHFR, Algérie (2006).
- [44] M. Venugopalan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B23 1987 , 405.
- [45] J. W. Coburn, IEEE Trans. Plasma Sci. 1991 , 19, 1048.
- [46] E. R. Fisher, Plasma Sources Sci. Technol. 2002 , 11, A105.
- [47] J. W. Coburn, H. F. Winters, Journal of Applied Physics 1979 , 50, 3189.
- [48] C. I. Butoi, N. M. Mackie, P. R. McCurdy, J. R. D. Peers, E. R. Fisher, Plasmas Polym. 1999 , 4, 77.
- [49] Vasilets V. N., Hirata I., Iwata H., I. Y., J. Polym. Sci. A 1997 , 36, 2215.
- [50] M. R. Wertheimer, A. C. Fozza, A. Hollander, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 1999 , 151, 65.

Références Bibliographiques

- [51] C. Liu, N. Cui, N. M. D. Brown, B. J. Meenan, *Surface and Coatings Technology* 2004 , 185, 311.
- [52] X. Xie, T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992 , 6, 1411.
- [53] T. R. Gengenbach, X. Ximming, R. C. Chatelier, H. J. Griesser, *J. Adhes. Sci. Technol.* 1994 , 8, 305.
- [54] R. G. Nuzzo, G. Smolinsky, *Macromolecules* 1984 , 17, 1013.
- [55] E. Croquesel, Thesis, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001.
- [56] J. F. Friedrich, R. Mix, G. Kuhn, *Surface and Coatings Technology* 2003 , 174-175, 811.
- [57] F. Arefi-Khonsari, M. Tatoulian, N. Shahidzadeh, J. Amouroux, in: *Plasma Processing of Polymers* , R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1997, p. 165-207.
- [58] D. Mantovani, M. Castonguay, J. F. Pageau, M. Fiset, G. Laroche, *Plasmas Polym.* 1999, 4, 207.
- [59] V. Gauvreau, P. Chevallier, K. Vallières, E. Petitclerc, R. C.-Gaudreault, G. Laroche, *Bioconjugate Chem.* 2004, 15, 1146.
- [60] J. Friedrich, W. Unger, A. Lippitz, I. Koprinarov, A. Ghode, S. Geng, G. Kuehn, *Composite Interfaces* 2003, 10, 139.
- [61] F. D. Egitto, L. J. Matienzo, *IBM J. Res. Dev.* 1994, 38.
- [62] S. D. Pringle, V. S. Joss, C. Jones, *Surf. Interf. Anal.* 1996, 24, 821.
- [63] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Advances in Colloid and Interface Science* 1990, 32, 79.
- [64] G. Leonidopoulos, *polym.Test* 19 (2000) 813-820.
- [65] Mlle Dar Kebira Fatma" Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre" Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, année 2013.
- [66] W. BRÜGEL. *An Introduction to Infrared Spectroscopy.* Methuen & Co. Ltd., 1962.
- [67] R. T. CONLEY. *Infrared Spectroscopy.* Alin and Bacon Inc., 1966.
- [68] Philippe Galez" *Techniques spectroscopiques d'analyse Spectrophotométrie UV/visible*" année 2011.

Références Bibliographiques

- [69] F. Yakuphanoglu; Electrical conductivity, optical and metal-semiconductor contact properties of organic semiconductor based on MEH-PPV/fullerene blend; Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008) 949-954.
- [70] B. Balland ; Optique géométrique : Imagerie et instruments ; 1er édition 2007 ; PPUR presses polytechniques.
- [71] A.H. Ellison, H.W. Fox, W.A. Zisman, Wetting of fluorinated solids by hydrogen-bonding liquids, J. Phys. Chem., 57,7, 622-627, 1953. Letter Symbols for Quantities, ANSI Standard Y10.5-1968.
- [72] H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, Wetting properties of organic liquids on high-energy surfaces, J. Phys. Chem., 59, pp.1097-1106, 1955.
- [73] Outayab Mustafa (Etude par décharge électrique couronne positive adaptée au traitement de surface d'un polyéthylène basse densité PEBD). These de Magister soutenue le 19/06/2013.
- [74] N.V. Bhat, D.J. Upadhyay, "*Plasma-induced surface modification and adhesion enhancement of polypropylene surface*", J. Appl. Polym. Sci. Vol. 86 (4), (2002), pp. 925-536.
- [75] Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, "*Adhésion et adhérence*", Sciences et Techniques de l'ingénieur, CNRS EDITION, Paris, (2003), Chapitre 4, pp. 285-373.
- [76] Z.ZIARI " Étude de l'effet d'un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d'un film de polymère" THÈSE de Doctorat Soutenue 2008
- [77] N. Sellin, C. Campos, .Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge., Materials Research, Vol. 6, No 2, pp. 163-166. 2003.
- [78] M. Matsunaga, P.J. Whitney, .Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation., Polymer Degradation and Stability 70, pp. 325-332, 2000.