

UNIVERSITÉ D'OUM EL-BOUAGHI

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER en PHYSIQUE

Option : Physique de la Matière Condensée

THÈME :

Etude et conception d'un banc de décharge à barrière diélectrique (*DBD*). Application au traitement de la surface d'un film de Polypropylène.

Présenté par

Bachir BORDJI

Ingénieur d'Etat en Electronique, Université de Constantine

Soutenu le 04 03 2009

devant le jury composé de :

M. A.H MAHDJOUR	Professeur	CU Oum el-bouaghi	Président
M. S. SAHLI	Professeur	Université de Constantine	Rapporteur
M ^{me} C .AZIZI	Professeur	CU Oum el-bouaghi	Examineur
M. L. HADJIRIS	M.C	CU Oum el-bouaghi	Examineur

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur & de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ D'OUM EL-BOUAGHI

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER en PHYSIQUE

Option : Physique de la Matière Condensée

THÈME :

Etude et conception d'un banc de décharge à barrière diélectrique (*DBD*). Application au traitement de la surface d'un film de Polypropylène.

Présenté par

Bachir BORDJI

Ingénieur d'Etat en Electronique, Université de Constantine

Soutenu le 04 03 2009

devant le jury composé de :

M. A.H MAHDJOUB	Professeur	CU Oum el-bouaghi	Président
M. S. SAHLI	Professeur	Université de Constantine	Rapporteur
M ^{me} C .AZIZI	Professeur	CU Oum el-bouaghi	Examineur
M. L. HADJRI	M.C	CU Oum el-bouaghi	Examineur

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à monsieur Salah **SAHLI**, professeur à l'université de Constantine qui, m'a fait confiance en me confiant ce travail, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma recherche au sein du Groupe de Recherche du laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI), faculté des Sciences de l'Ingénieur, département d'Electronique, Université Mantouri Constantine. Ses encouragements, et ses précieux conseils, ainsi que sa compréhension et son aide moral m'ont permis de mener ce travail.

Je remercie beaucoup M. Abdelehakim **MAHDJOUR**, Professeur au centre universitaire Oum el-Bouaghi pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

J'exprime tous mes remerciements au professeur Cherifa **AZIZI**, et monsieur Lazhar **HADJRI** maître de conférence, du centre universitaire Oum el-Bouaghi pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de le juger.

Je tiens à remercier M^{lle}. Z. **ZIARI** chargée de cours à l'Université Constantine, et M. O. **BOULAGHLIMAT**, du *laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI)*, pour leur collaboration efficace dans la préparation des échantillons et leur caractérisation.

Mes vifs remerciements à messieurs A. **BENHAMMOUDA** chargé de cours à l'Université de Constantine et A. **GHEDIRI** maître assistant au centre universitaire Oum el-Bouaghi pour leurs conseils durant la réalisation pratique de ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à mes chers collègues du laboratoire d'électrotechnique et d'électronique: Saker Aissa, Sahraoui Lazhar, Chibani Samir, Zaamta Souad, Bougueddah Seloua, Alleg Fatiha, Cherifi Djouda, Merzoug Loubna qui m'ont beaucoup encouragés.

Enfin, je remercie extrêmement M. Abderrahmane **DIB** et M.Tahar **TOUAM** pour leurs encouragements.

A vous tous Merci !

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma **femme**,

Rima

Qui m'a soutenue, encouragée, aimée, aidée, pendant toute cette année.

Sommaire du Mémoire

Introduction générale	01
Chapitre 1: Caractéristiques des Décharges Electriques	03
1.1. Généralités sur les décharges plasmas par barrière diélectrique (DBD)	03
1.1.1. Processus Physique Les décharges électriques dans les gaz	04
1.1.2. Obtention d'un plasma à pression atmosphérique	04
1.1.3. Caractéristique courant-tension et régimes de décharge électrique	05
1.2. Types de claquage et différents régimes de décharge	06
1.2.1. Claquage de type Townsend ou Décharge de Townsend	07
1.2.2. Claquage de type « streamer » et décharge filamentaire	08
1.3. Les décharges à barrière diélectrique	11
1.3.1. Définition et caractéristiques d'une DBD	11
1.3.2. Différents régimes de décharges à barrière diélectriques	12
1.3.2.1. Décharge filamentaire par barrière diélectrique (FDBD)	12
1.3.2.2. Décharge luminescente par barrière diélectrique (DLBD)	15
1.3.2.3. L'efficacité des deux modes sur les modifications de surfaces	16
1.3.3. les décharges à barrières diélectriques dans les applications industrielles	17
1.4. Modifications de surface de polymères par interactions plasma DBD	18
1.4.1. Interactions des ions positifs avec la surface	18
1.4.2. Interactions des radicaux et des neutres avec la surface	19
1.4.3. Interactions ions négatifs et électrons avec la surface	19
1.4.4. Interactions des photons avec la surface	19
1.4.5. Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD à pression atmosphérique	20
1.4.6. Fonctionnalisation de surface de polymère par plasma	20
1.5 Conclusion	21
Chapitre 2 :	
Mise en œuvre du banc de décharge DBD et méthodes expérimentales	
utilisées pour la caractérisation de la surface de film de polypropylène.	
2.1 Générateur Haute Tension (HT)	23
2.1.1 Présentation du système d'alimentation	23
2.1.2 Mesure du courant et de la tension de la décharge	24
2.2 Conception et réalisation du réacteur DBD	24
2.2.1 Électrodes et barrière diélectrique	24
2.2.2 Système d'espacement Micrométrique	25

2.3	Techniques de caractérisation de surface	26
2.3.1	Techniques d'analyse de surface utilisées	26
2.3.2	Banc de mesure de l'angle de contact	26
2.3.2.1	Energie de surface et angle de contact	26
2.3.2.2	Calcul de l'énergie de surface	27
2.3.2.3	Travail d'Adhésion	29
2.3.2.4	Détermination numérique de l'énergie de surface et ses composantes	29
2.3.2.5	Détermination graphique de l'énergie de surface et ses composantes	31
2.3.2.6	Dispositif expérimental pour la mesure de l'angle de contact	32
2.3.2.7	Conditions expérimentales	33
2.3.3	Caractérisation des films de polypropylène par spectroscopie FTIR-ATR	34
2.3.3.1	Principe de la spectroscopie infrarouge	34
2.3.3.2	Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée FTIR-ATR	35
2.3.3.3	Banc de caractérisation par FTIR-ATR	36
2.3.4	Matériau étudié : le polypropylène	37
2.3.4.1	Structure et tacticité de polypropylènes	37
2.3.4.2	Les propriétés des films de polypropylène	38
2.3.4.3	Préparation des échantillons de polypropylène	39
2.4	Conclusion	39

Chapitre 3 : Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène.

3.1	Mesures de l'angle de contact	41
3.1.1	Effet de la tension appliquée sur la variation de l'angle de contact	41
3.1.2	Effet de la distance interélectrodes sur la variation de l'angle de contact	42
3.1.3	Effet du temps de traitement sur la variation de l'angle de contact	44
3.1.4	Effet de changement des liquides test sur la variation de l'angle de contact	46
3.2	Travail d'adhésion	46
3.3	Energie de surface	47
3.3.1	Calcul numérique de l'énergie de surface et ses composantes	47
3.4	Caractérisation par FTIR-ATR des films de polypropylène	50
3.4.1	Caractérisation des films de polypropylène avant traitement	50
3.4.2	Caractérisation des films de polypropylène après traitement	51
3.5	Conclusion	54
	Conclusion générale	55
	Bibliographie	56
	Annexe	58

Introduction Générale :

Les applications des polymères couvrent pratiquement tous les domaines industriels, On les trouve ainsi dans la fabrication des isolations électriques, des électrets, les polymères conducteurs, les emballages, les prothèses médicales. Les propriétés électriques, thermiques et mécaniques de ces matériaux ainsi que leur facilité d'obtention et leur légèreté sont les atouts qui ont contribué à leur succès. Cependant, beaucoup de polymères présentent des propriétés de mouillabilité très faibles, ce qui limite leur adhésion à d'autres matériaux tel que les métaux de métallisation.

Pour surmonter cet handicap, la modification de leur surface pour améliorer leurs propriétés d'adhésion s'est imposée comme une solution qui développerait davantage leurs domaines d'utilisation. A cet effet, des techniques de traitement de surface de polymères ont été développées pour les polymères. Récemment, un intérêt sans cesse croissant est porté à l'utilisation des décharges à barrière diélectrique (DBD pour *Dielectric Barrier Discharge*) et beaucoup de travaux de recherche sont développés dans ce contexte. En effet cette technique présente l'avantage de travailler sous atmosphère normale ou contrôlée et de traiter de grandes surfaces de matériaux, ce qui la rend très économique et très attractive.

Notre travail s'intéresse à la modification des surfaces par décharge à barrière diélectrique (DBD). Pour ce faire, nous sommes amenés à mettre en œuvre un banc de décharge DBD et l'utiliser pour la mise au point d'un générateur haute tension, et d'autre part par la conception et la réalisation d'un réacteur DBD pour la modification des surfaces d'un film de polypropylène.

Notre mémoire est divisé en trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre nous donnerons un aperçu sur les différents types de décharges à barrière diélectriques. Nous décrirons ensuite les principes fondamentaux d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique, les conditions de son obtention et entretien, les différents régimes de décharge et leurs transitions.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du matériel expérimental utilisé c'est-à-dire à la réalisation pratique du banc de décharge à barrière diélectrique, et les techniques de caractérisation des surfaces des films de polypropylène.

Enfin, dans le troisième chapitre nous donnerons les résultats de caractérisation physico-chimiques obtenus à partir des mesures de l'angle de contact et par spectroscopie FTIR-ATR.

Chapitre 1 :

Caractéristiques des Décharges Electriques

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons quelques généralités sur les conditions pour l'obtention d'un plasma froid à pression atmosphérique et nous décrirons ensuite les principes fondamentaux d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique, les conditions de son obtention et son entretien ainsi que les différents régimes de décharge et leurs transitions. Les phénomènes physiques responsables de l'établissement des régimes de décharge filamentaire et luminescents seront précisés en décrivant leurs caractéristiques et leurs différences. Enfin, les interactions possibles entre le plasma et la surface et certaines de leurs effets seront détaillées.

1.1 Généralités sur les décharges à barrières diélectriques (DBD) :

Une décharge à barrière diélectrique est un plasma froid hors équilibre généré à la pression atmosphérique entre deux électrodes dont une est recouverte d'un diélectrique. Ce plasma faiblement ionisé (n_e : 10^8 à 10^9 cm^{-3}) est caractérisé par une température électronique de quelques électron-volts (eV) bien supérieure à celle des espèces neutres (~ 300 K) qui sont majoritaires. Les décharges à barrières diélectriques (DBD), également appelées décharges silencieuses, permettent de générer un plasma hors équilibre thermodynamique à des pressions proches de la pression atmosphérique [01].

Au départ, leurs applications principales étaient la production d'ozone [02]. Plus récemment, beaucoup de travaux ont été développés pour élargir leur champ d'application à la modification de surface, aux dépôts de couches minces assistées par plasma, aux lasers puis, plus tard, aux écrans plats, et au traitement d'effluents gazeux. Il faut attendre 1988 pour découvrir l'existence d'un régime de DBD homogène à la pression atmosphérique grâce aux recherches des japonais Kanazawa *et al* [03]. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre les phénomènes physiques régissant les DBD [04,09].

1.1.1 Processus physiques des décharges électriques dans les gaz :

Un électron placé dans un champ électrique uniforme est accéléré et peut ioniser des atomes ou des molécules. L'ionisation d'une espèce conduit donc à la formation d'une particule chargée et à la libération d'un électron supplémentaire, qui à son tour va être accéléré et acquiert une énergie suffisante pour ioniser une seconde particule. Ce mécanisme d'ionisation successive est connu sous le nom « d'avalanche électronique » ou « décharge de Townsend ». [02]

Pour que la décharge soit auto-entretenu, il est nécessaire que tout électron qui quitte la zone d'ionisation soit remplacé. Chaque électron doit créer suffisamment d'ions positifs, de photons et d'espèces métastables pour qu'au moins l'un d'eux puisse produire un nouvel électron. Sous l'influence du champ électrique appliqué, toutes les particules ainsi créées vont se déplacer dans l'espace interélectrodes et générer un courant électrique (le courant de décharge).

1.1.2 Obtention d'un plasma à pression atmosphérique :

Les plasmas à pression atmosphérique permettent de s'affranchir des inconvénients des opérations sous vide. Cependant, la difficulté de maintenir une décharge luminescente sous ces conditions est grande, mais des tensions très élevées sont requises pour obtenir une décharge du gaz induisant souvent 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 interélectrodes et de la pression dans l'espace interélectrodes . Elle est décrite par la loi de Paschen [10] :

$$V_b = \frac{B(p.d)}{\ln[A(p.d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (1.1)$$

où A et B sont des constantes expérimentales et γ_{se} le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. Les courbes de Paschen montrent la dépendance de cette tension de claquage en fonction de l'espacement interélectrodes et de la pression pour certains gaz. Nous observons sur la figure 1.1 qu'une augmentation du produit (pd) au-delà de 1 à 10 Torr.cm implique une augmentation très rapide du champ électrique minimum pour obtenir l'ignition de la décharge. Par exemple, la tension de claquage pour l'argon est estimée à 2500 V à 760 Torr avec une distance inter-électrodes de 5mm.

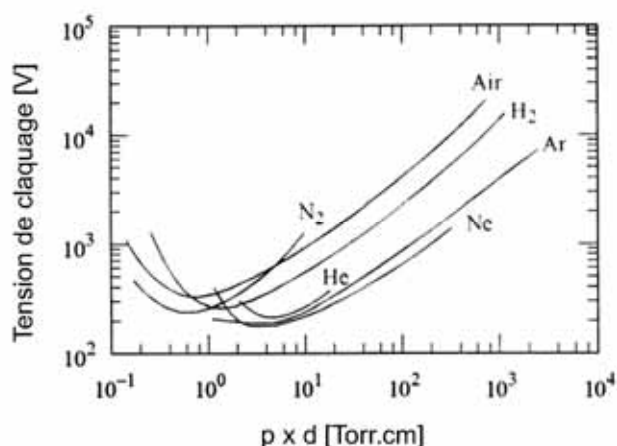


Figure 1.1 : Variation de la tension de claquage de différents gaz en fonction du produit pression- distance interélectrodes [10]

1.1.3 Caractéristique courant-tension et régimes de décharge électrique :

En fonction de la pression du gaz (air), de la distance interélectrodes et du matériau des électrodes, différents types de décharges peuvent être distingués. Celles-ci sont classifiées par rapport à leurs caractéristiques courant-tension. Cette relation entre le courant et la tension de la décharge est illustrée dans la figure 1.2 (a).

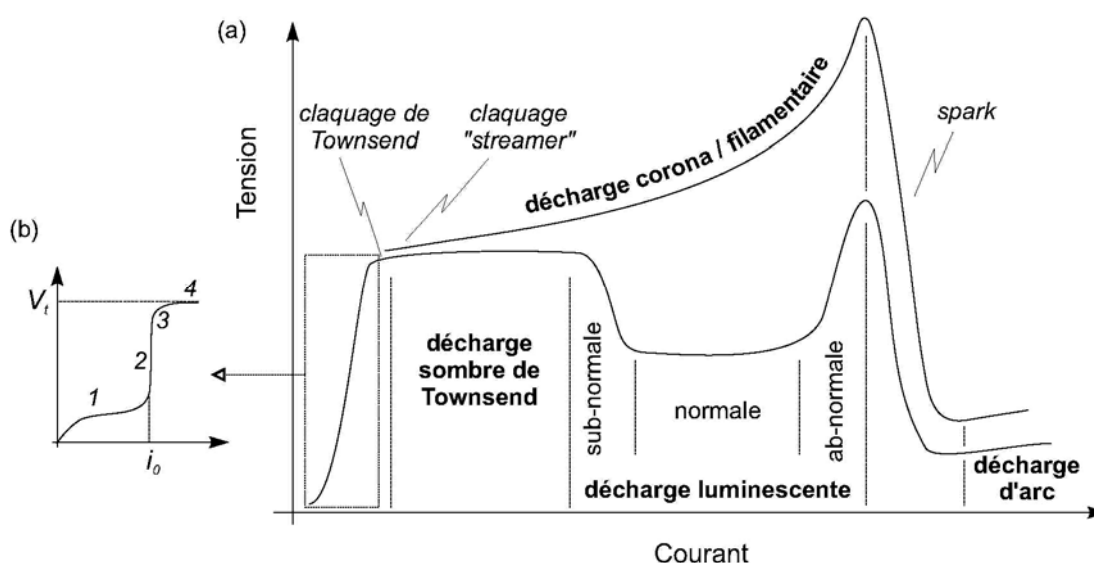


Figure 1.2: (a) Caractéristiques courant-tension de différents types de décharges dans les gaz
(b) zoom sur la caractéristique de la décharge non-entretenu [01].

La courbe supérieure correspond aux décharges observées à haute pression (autour de la pression atmosphérique) et la courbe inférieure aux décharges à basse pression (< 1 mbar). A haute pression, la décharge est donc de type filamentaire. Cependant, sous certaines conditions, énoncées dans la section suivante, il est possible d'obtenir une décharge luminescente à la pression atmosphérique.

On distingue quatre catégories de décharges stables ou quasi-stables (Figure 1.2 (a)) :

1. **la décharge sombre de Townsend**, caractérisée par un courant très faible ($\sim 10^{-8}$ A).
2. **la décharge luminescente** (glow), largement utilisée dans les procédés industriels, principalement à basse pression ($< \text{mbar}$) à faible courant ($\sim 10^{-2}$ A). C'est un plasma faiblement ionisé et hors équilibre.
3. **la décharge filamentaire** que l'on rencontre généralement à la pression atmosphérique. Courant faible ($\sim 10^{-6}$ A),
4. **la décharge d'arc**, caractérisée par un fort courant (> 100 A), une faible tension (< 100 V) et une émission lumineuse très intense. Le plasma d'arc haute pression peut être considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique.

Les traitements de surface effectués à basse pression se retrouvent dans la deuxième catégorie (décharge luminescente) où la décharge est uniforme et diffuse. Il faut surtout éviter la quatrième catégorie (la décharge d'arc) où on assiste à une chute de tension et une montée importante du courant. Le plasma se transforme en arc électrique, ce qui rend très difficile l'obtention d'un plasma stable à pression atmosphérique [02].

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.

1.2 Types de claquage et différents régimes de décharge électrique :

On peut définir le claquage d'un gaz comme le passage du gaz d'un état isolant à un état conducteur ou comme le seuil de tension au delà duquel la décharge est autoentretenu par les processus secondaires.

A l'enclenchement des décharges, on distingue deux, ou trois types de claquage (figure 1.2) (a) :

- 1- le claquage de type Townsend,
- 2- le claquage de type streamer
- 3- le claquage de type « spark » [02].

Pour une décharge à barrière diélectrique, on rencontre les deux premiers types de claquage qui sont présentés ci-après. Ces deux claquages résultent en deux décharges différentes : la décharge de Townsend et la décharge filamentaire.

Quel que soit son type, le procédé de claquage est l'origine d'une avalanche électronique qui se développe dans le gaz lorsqu'un champ électrique suffisamment intense est appliqué. La distinction entre le claquage de Townsend et le claquage streamer vient des différents processus secondaires - issus de l'avalanche primaire- qui vont gérer la décharge.

1.2.1 Claquage de type Townsend ou décharge de Townsend :

Le claquage de Townsend s'établit dans des situations où le produit pd (pression \times distance interélectrodes) est suffisamment petit, c'est à dire inférieur à quelques dizaines de Torr.cm. Le claquage du gaz se produit quand un électron perdu à l'anode est remplacé en moyenne dans le temps par un électron secondaire émis à la cathode par bombardement ionique. On peut définir ainsi ce que l'on appelle le critère de claquage ou d'auto-entretien de Townsend qui relie la multiplication électronique M (dans l'espace interélectrodes) au coefficient d'émission secondaire par la relation [11] :

$$M = 1 + \frac{1}{\gamma_{se}} \quad (1.2)$$

Le courant électronique i à une distance x de la cathode est lié au courant i_0 à la cathode par la relation suivante :

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha x}}{1 - \gamma_{se}(e^{\alpha x} - 1)} \quad (1.3)$$

où α : le premier coefficient de Townsend correspondant au taux d'ionisation par impact électronique sur les molécules de gaz.

γ_{se} : le second coefficient de Townsend correspondant au taux d'extraction d'un électron de la surface.

Cette formule montre que la décharge dépend du bombardement ionique sur la cathode et du matériau constituant la cathode à travers le coefficient (γ_{se}), elle traduit le fait que les électrons créés par une avalanche sur la distance interélectrode doivent permettre, une fois collectés à l'anode, de générer un bombardement suffisant pour extraire au moins un électron de la surface afin de recréer une avalanche. Ce mécanisme ne se vérifie que pour des valeurs du produit (pd) suffisamment petits.

Une fois la tension de claquage atteinte et la condition d'auto-entretien est remplie, un premier type de décharge s'établit : la décharge de Townsend (décharge sombre de Townsend). Pour l'établissement de cette décharge, le courant de décharge doit être limité à une valeur suffisamment faible pour que la charge d'espace positive qui s'accumule entre les électrodes ne déforme pas le champ électrique appliqué [02]

1.2.1.1 : Décharge lumineuse :

Si le courant augmente, le champ devient spatialement inhomogène et la décharge de Townsend transite en décharge lumineuse. Le champ de charges d'espace deviendra plus important, la tension nécessaire pour maintenir la décharge diminue. Une chute cathodique se forme, caractérisée par une région de charges d'espace positives autour de la cathode avec des champs électriques élevés. Une colonne positive de plasma quasi-neutre se crée entre l'anode et la cathode. Durant le processus de claquage, chaque avalanche s'étend généralement transversalement à cause de la diffusion des électrons. D'autre part, un processus ne débute pas nécessairement avec un seul électron, plusieurs peuvent être émis simultanément à des endroits différents.

Ainsi, le claquage de Townsend occupe le plus souvent tout le volume interélectrodes par diffusion, il en va de même pour les décharges résultantes, dites homogènes: décharge de Townsend ou décharge lumineuse. Ceci constitue une différence importante par rapport aux décharges filamenteuses issues d'un claquage de type streamer, qui sont très localisées.

1.2.2 Claquage de type streamer et décharge filamenteuse :

A pression atmosphérique comme à basse pression, l'amorçage du plasma débute par une avalanche électronique. La plupart des décharges que l'on rencontre à la pression atmosphérique (corona, arc) sont initiées par un claquage de type streamer. Dans l'air, lorsque le produit pd (pression x distance interélectrodes) devient supérieur à 1000 Torr.cm, il s'agit d'un claquage de type streamer, et un claquage de type Townsend si le produit pd est inférieur à 1000 Torr.cm [02]. Une surtension trop importante résulte aussi en un claquage de type streamer.

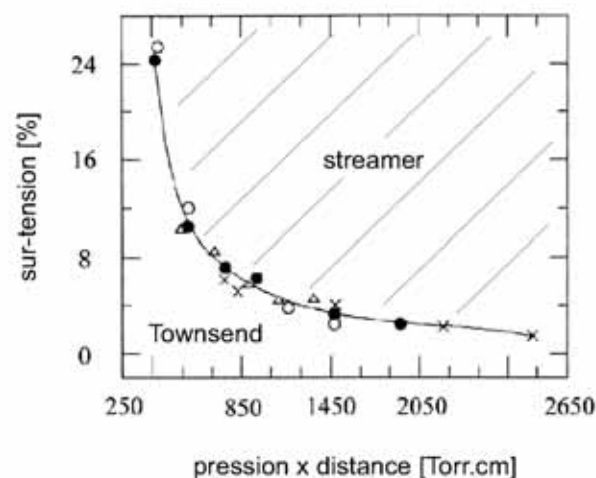


Fig. 1.3: Courbe séparant les conditions en air d'un claquage de Townsend (région inférieure) d'un claquage de type streamer (région supérieure) [02].

La courbe de la figure 1.3 propose une limite entre le claquage de type Townsend et streamer dans l'air en fonction de la surtension appliquée et du produit pd .

Dans ces conditions ($pd > 1000$ Torr.cm ou sur-tension élevés), le processus de claquage observé est trop rapide pour être expliqué par un mécanisme d'avalanches électroniques successives assistées par l'émission d'électrons secondaires à la cathode. D'autre part, une des caractéristiques essentielles du claquage de Townsend est que le champ de charges d'espace d'une seule avalanche électronique ne modifie pas le champ électrique appliqué dans l'espace inter-électrodes [10].

Cependant, quand le nombre d'électrons dans l'avalanche dépasse un seuil critique ($N \sim 10^8$) avant d'atteindre l'anode, l'accumulation de charges d'espaces locales engendre un mécanisme de claquage complètement différent, on parle alors de claquage de type streamer [01]. Le claquage de type streamer est beaucoup plus rapide ($\sim 10^{-9}$ s) que le claquage de Townsend et résulte par un canal de décharge très fin, constituant un filament.

Le mécanisme de claquage de type streamer se décompose en plusieurs phases (figure 1.4) :

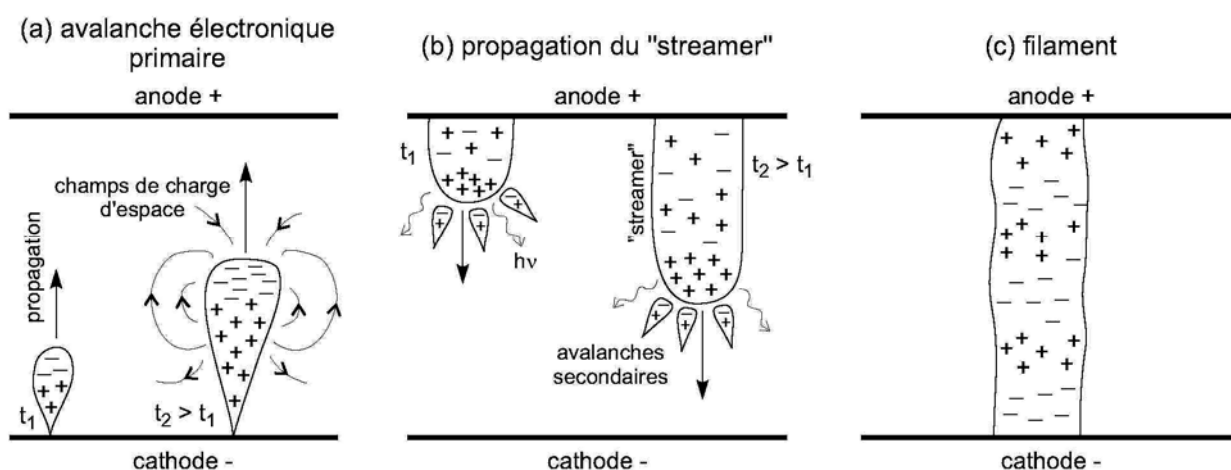


Fig. 1.4: Mécanisme de claquage de type streamer. Propagation de :
(a) l'avalanche primaire ; (b) du streamer (c) filament [08].

a) Avalanche primaire : (figure 1.4 (a))

Une avalanche intense se forme et croît très rapidement de la cathode vers l'anode, les électrons sont en tête d'avalanche alors que les ions positifs restent en queue. Le champ de charges d'espace résultant va distordre localement le champ appliqué. Puis, la croissance rapide de l'avalanche et son amplification lui permet d'atteindre une taille telle que le champ de ces charges d'espace va devenir aussi important que le champ appliqué, à ce moment, le nombre d'électrons atteint son seuil critique. Ce champ s'additionne au champ appliqué et une zone faiblement ionisée peut alors se créer [02].

Lorsque l'avalanche atteint l'anode, il ne reste plus que les charges d'espace positives de la queue de l'avalanche dans l'espace inter-électrodes. Pour que l'avalanche primaire se transforme en streamer, il faut qu'elle atteigne un niveau d'amplification très élevé, et le champ de charges d'espace doit atteindre la valeur du champ appliqué. C'est ce point qui permet de distinguer la transition de l'avalanche primaire vers le streamer et distinguer le claquage de type streamer du claquage de type Townsend.

b) Transition avalanche – streamer et propagation : (figure 1.4 (b))

Lorsque l'avalanche primaire rejoint l'anode, au moment où son amplification est maximum le streamer va se former. Il va ensuite se propager et croître de l'anode vers la cathode. Cette croissance est causée par des avalanches secondaires qui se créent au voisinage de la tête du streamer. Elles sont initiées par des électrons émis par photo-ionisation. Les ions de l'avalanche secondaire, se déplaçant plus lentement que les électrons, sont à leur tour intégrés à la tête du streamer en formant une nouvelle tête, chargée positivement. Ces charges attirent à leur tour les électrons issus d'une deuxième génération d'avalanche secondaire jusqu'à rejoindre la cathode [02].

Cette description correspond à la propagation d'un streamer positif observé, avec une distance interélectrodes faible et une surtension peu élevée, c'est le cas pour les décharges DBD. Lorsque la distance inter-électrodes est grande et que la surtension appliquée est importante, un streamer négatif peut se propager. Dans ce cas, le champ de charge d'espace de l'avalanche primaire peut être suffisamment grand pour initier un streamer avant d'atteindre l'anode et la transition avalanche - streamer a lieu dans l'espace inter-électrodes.

c) Etablissement d'un canal de décharge : (figure 1.4(c))

Une fois que le streamer a rejoint l'anode, la phase de claquage est terminée et un filament, mince canal de décharge partiellement ionisé, se forme.

Dans une décharge DBD, la présence du diélectrique empêche la transition du filament à l'arc (canal hautement ionisé), figure 1.2 (a), et limite sa durée de vie à une dizaine de nanosecondes. Une décharge filamentaire est par définition composée d'une multitude de filaments, initiés par un claquage de type streamer, apparaissant de manière aléatoire et indépendante dans l'espace interélectrodes. Suivant la densité d'avalanches primaires simultanées, ce type de claquage peut aussi conduire à une décharge homogène dite « par couplage de streamer » [12].

1.3 Les décharges à barrière diélectrique :

Les décharges électriques sont des plasmas froids et sont générées par l'application d'une différence de potentiel électrique. Cependant, dans la plupart des cas, les décharges électriques sont établies à basse pression (tube à néon par exemple) car elles sont plus faciles à obtenir et plus stables qu'à la pression atmosphérique. Parmi les décharges électriques créées à pression atmosphérique, on trouve la décharge couronne et la décharge à barrière diélectrique.

1.3.1 Définition et caractéristiques d'une DBD :

Le terme décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) regroupe les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par une couche d'un matériau isolant (diélectrique) dont son rôle est d'éviter la formation d'un arc électrique qui se produit entre électrodes métalliques. Des configurations de DBD sont représentées à la figure 1.5.

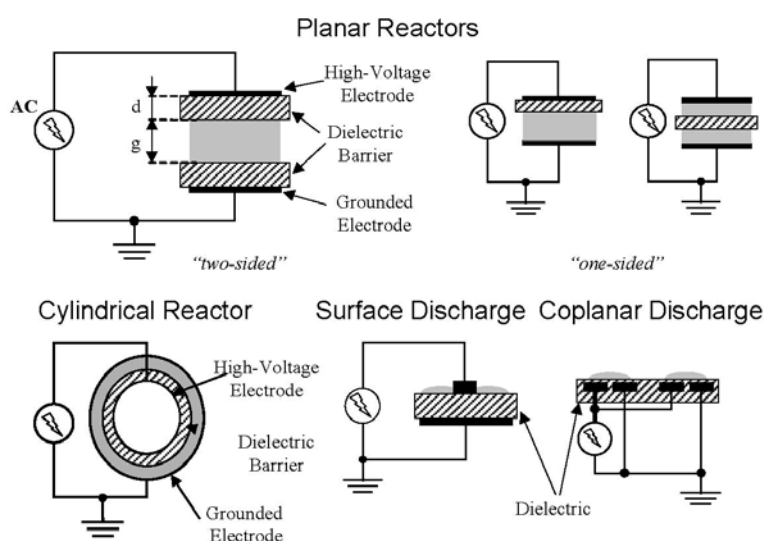


Figure 1.5 : Types de configuration de barrière diélectrique [13]

Pour transporter un courant dans l'espace de la décharge, il faut un champ électrique assez intense. Or, comme nous l'avons rappelé précédemment, pour des valeurs élevées de pression (et de distance interélectrodes), l'augmentation du courant entre deux électrodes métalliques entraîne généralement le passage vers un régime d'arc [05], synonyme de plasma à haute température et donc des dommages à la surface.

La présence d'un diélectrique entre les électrodes peut être considérée comme un condensateur en série avec l'espace de gaz. Il limite la tension appliquée et évite la transition vers un arc. L'accumulation de charges issues du plasma sur le diélectrique solide entraîne une chute du potentiel et du champ appliqué sur le gaz conduisant à l'extinction de la décharge si l'excitation est continu (DC).

Le diélectrique étant un isolant sa constante diélectrique et son épaisseur, en combinaison avec la tension appliquée, détermine la quantité de courant qui peut passer à travers le diélectrique. Les matériaux couramment utilisés comme barrière diélectrique sont le verre, le quartz, l'alumine, des couches de polymères et certaines céramiques particulières. Des différences de potentiel de l'ordre de dizaines de kV sont nécessaires pour allumer les décharges dans un espace interélectrodes de quelques millimètres. Puisque à haute fréquence, la limitation du courant par la barrière diélectrique devient de moins en moins efficace, la décharge DBD est normalement utilisés entre des fréquences de 50 Hz à 10 MHz [08] [09].

1.3.2 Différents régimes de décharges à barrière diélectriques :

Les décharges à barrières diélectriques fonctionnant à haute pression peuvent être classées en deux grandes familles selon leurs mécanismes de claquage : décharge filamentaire ou décharge luminescente.

1.3.2.1 : Décharge filamentaire par barrière diélectrique (FDBD) :

La décharge filamentaire est le premier mode de décharge par barrière diélectrique découvert et le plus facile à obtenir. Il est extensivement décrit et étudié dans la littérature [09][13]. Dans le mode filamentaire, la formation du plasma résulte en la formation d'une multitude de micro-décharges qui sont distribués aléatoirement dans le temps et l'espace.

Nous pouvons voir à la figure 1.6 une photographie de l'espace inter-électrodes présentant la présence des ces micro-décharges.

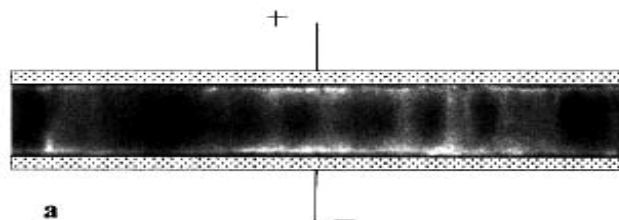


Figure 1.6 : Photographie de 10ns de la zone inter-électrodes d'une FDBD au maximum de courant de décharge [14]

La figure 1.7 montre un cliché d'une plaque photographique qui a été utilisée comme diélectrique qui démontre la distribution aléatoire et uniforme de ces micro-décharges.

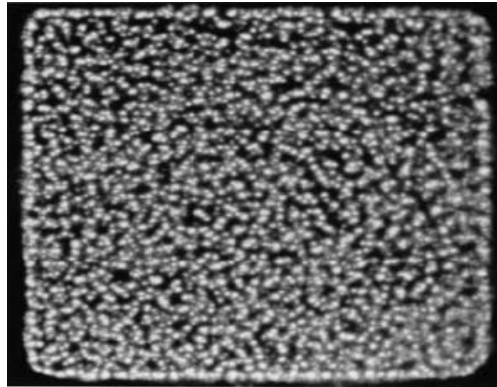


Figure 1.7 : Photographie des filaments obtenus avec des électrodes carrées (Dimensions : 6 x 6 cm²) [14]

La création de chaque micro-décharge est indépendante des autres et consiste en une avalanche unique d'électrons qui grandit très vite et devient suffisamment grande pour que le champ de charge d'espace devienne de l'ordre de grandeur du champ électrique appliqué [14]. En conséquence de la grande différence entre la vitesse des ions et électrons, un champ électrique intense apparaît à l'arrière de l'avalanche (du côté de la cathode) qui, si quelques électrons secondaires sont produits dans cette région, va initier la propagation d'une onde d'ionisation vers la cathode. Un canal ionisé très mince, appelé streamer, est ainsi produit avec un rayon de l'ordre de 100 μm . À pression atmosphérique, due aux haut taux de collisions, l'avalanche d'électrons croissante peut générer une densité de charge appréciable à sa pointe après avoir parcouru une très courte distance. L'ionisation collisionnelle dans la région de champ intense à la tête du filament mène à la propagation rapide du streamer et la formation d'un canal intense de plasma [10](Figure 1.8).

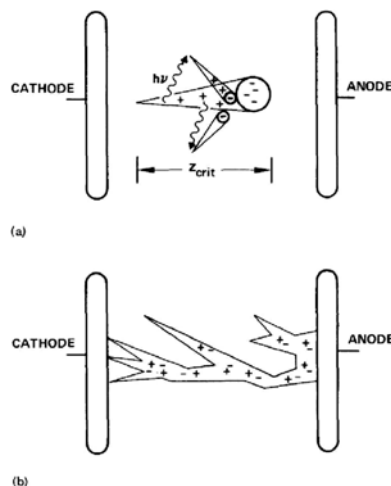


Figure 1.8 : Schéma de l'initiation d'un streamer entre 2 électrodes [09]

La vitesse de formation et le rayon du filament sont respectivement de l'ordre de 10^7 à 10^8 cm/s et 10^{-2} à 10^{-1} cm [14]. Cette avalanche qui s'amplifie très rapidement ne peut pas être observée normalement à basse pression car dans ce cas-ci, le libre parcours moyen est grand et la densité du gaz est faible, ce qui fait que les électrons ne subissent pas un nombre suffisant de collisions pour faire en sorte que l'avalanche d'électrons atteigne les dimensions suffisantes.

C'est pourquoi les décharges filamenteuses se produisent principalement plutôt à des pressions assez élevées.

Le développement d'un filament peut schématiquement comporter trois phases [15] illustrés sur la figure I-9,

- ✓ le claquage ou la formation de la décharge : elle est normalement achevée au bout de quelques dizaines de nanosecondes [16]
- ✓ le transport des charges dans l'espace inter-électrodes (l'impulsion de courant) : l'accumulation des charges au voisinage ou sur les diélectriques entraîne un courant impulsionnel. Le transport des charges dure de quelques nanosecondes à quelques centaines de nanosecondes, suivant la nature du gaz et les conditions de fonctionnement.
- ✓ la cinétique des réactions des espèces excitées (la chimie de la décharge) : [15].

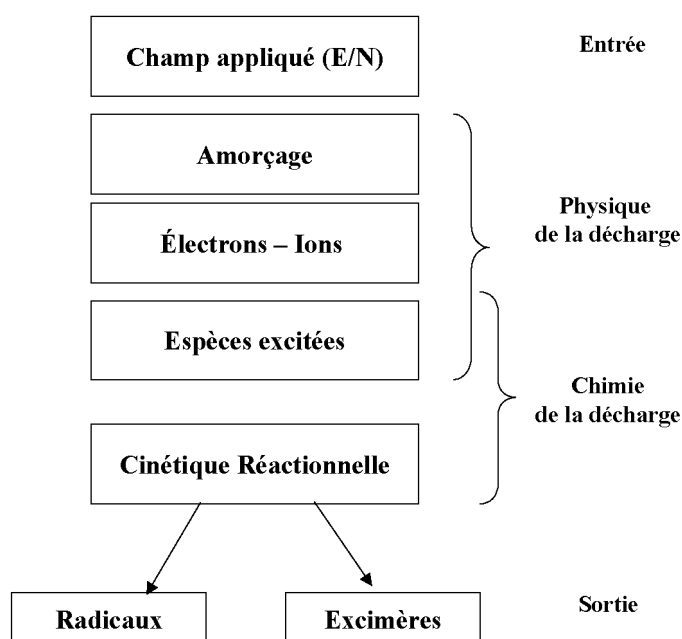


Figure I-7: Illustration schématique des phases de développement d'un filament DBD [15].

L'efficacité de production des densités des espèces excitées précurseurs dépend de l'énergie des électrons pendant la première phase. La durée de production des radicaux ou des excimères dépendra seulement des processus chimiques mis en jeu.

Le réamorçage de la décharge DBD est facilité par l'emploi d'une source de tension alternative qui permet de s'affranchir de l'effet de l'accumulation des charges sur les diélectriques [17]. Puisque les micro-décharges ont une durée de vie de l'ordre de dizaines de nanosecondes et que les cycles d'opérations de la plupart des applications sont beaucoup plus longs, la FDBD est normalement caractérisée par un grand nombre de micro-décharges par unité de surface et par cycle (une valeur typique est de 10^6 micro-décharges par cm^2 par seconde) [08]. Ce nombre dépend principalement de la densité de puissance injectée entre les électrodes.

1.3.2.2 : Décharge lumineuse par barrière diélectrique (DLBD) :

En 1988, Kanazawa *et al* [03] ont démontré qu'une décharge lumineuse homogène, contrôlée par l'émission secondaire d'électrons dû au bombardement ionique de la cathode (claquage Townsend) pouvait être obtenue sous des conditions très spécifiques :

- ✓ Fréquence d'excitation au dessus de 1 kHz,
- ✓ au moins un diélectrique entre deux électrodes de métal,
- ✓ Utilisation de l'hélium comme gaz porteur [03].

Cette décharge est caractérisée par une répartition spatiale de la lumière homogène radialement mais localisée près d'une électrode lorsque la décharge est établie (Figure 1.10), elle ne correspondait donc pas à une décharge filamentaire. Le terme de « décharge lumineuse » (glow discharge) a été utilisé par les auteurs en raison des similitudes observées entre le régime de DBD d'aspect homogène et la véritable décharge lumineuse obtenue à faible produit pression-distance (pd) [10].

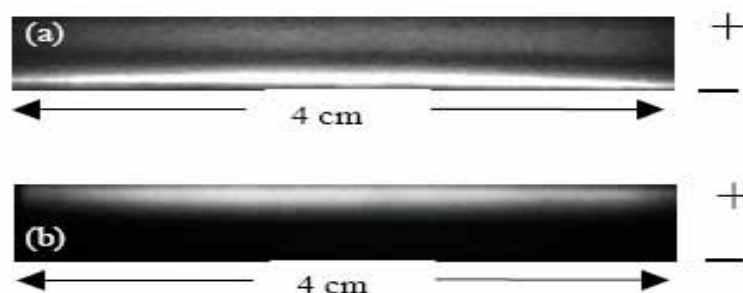


Figure 1.10 : Photographie de 10ns de la zone inter-électrodes d'une DLBD au maximum de courant de décharge (a) Hélium, (b) Azote [10]

Plusieurs études et travaux de recherche se sont beaucoup intéressés aux différents mécanismes physiques qui permettaient la création de ces décharges homogènes à pression atmosphérique [10]. La première étape pour obtenir une DLBD consiste à éviter la formation des streamers qui mène aux micro-décharges.

Comme il a été mentionné plus tôt, les streamers proviennent de grande avalanche d'électrons due au champ électrique très élevé qui crée assez d'ions pour avoir un champ électrique localisé. Ceci est observé quand la distance inter-électrodes devient grande comparé avec le libre parcours moyen des électrons. À la température de la pièce, la transition entre un claquage Townsend et streamer apparaît lorsque le produit pression-distance est autour de 100 Torr cm [12]. L'obtention d'une DLBD dépend de la concentration des électrons germes.

Cette concentration doit être assez élevée pour permettre la formation d'avalanches sous un faible champ électrique (claquage Townsend) au lieu du claquage streamers qui est plus souvent observée à pression atmosphérique [12]. Pour maintenir la décharge sous la forme homogène, la concentration de ces électrons germes doit être conservée d'un cycle à l'autre. Pour ce faire, le paramètre le plus important est le coefficient d'ionisation efficace, ou plus précisément sa dérivée en fonction du champ électrique. Ce paramètre est fortement affecté par les impuretés (additifs) dans le gaz ainsi que la présence de métastable ou d'ions résiduels [18].

Les différents mécanismes pouvant permettre cette création d'électrons germes dans le gaz sont à l'origine d'une séparation des DLBD en deux catégories [14] :

- ✓ Atmospheric Pressure Glow Discharge : (APGD)
- ✓ Atmospheric Pressure Townsend Discharge: (APTD).

1.3.2.3 : L'efficacité des deux modes sur les modifications de surfaces

La FDBD et DLBD présentent des particularités qui font en sorte que les modifications de surface obtenues avec ces deux modes soient souvent très différentes. Les différences entre les transformations de surface peuvent être corrélées avec les caractéristiques différentes des décharges. La nature même de la décharge FDBD, avec ses nombreux filaments de 100 μ m, provoque un manque d'uniformité au niveau du traitement de surface. Pourtant, le caractère aléatoire des micro-décharges sur la surface permettrait de croire que la surface serait traitée de façon uniforme après un certain temps de traitement.

Cependant, l'effet mémoire du diélectrique peut faire en sorte que seule une partie de la surface soit traitée ou bien que la surface soit traitée de façon inégale. Il existe des façons d'obtenir un traitement de surface uniforme avec un traitement FDBD. Salge et al. [19] ont montré la possibilité d'améliorer la distribution statistique des micro-décharges sur la surface, s'approchant d'un traitement uniforme, en utilisant une source d'alimentation spéciale pouvant générer des trains de pulses répétitifs. De plus, une décharge filamentaire crée des espèces actives dans tout le volume des micro-décharges de l'anode à la cathode, alors que la décharge lumineuse crée les espèces actives directement près de la cathode.

À pression atmosphérique, le libre parcours moyens des ions et des espèces métastables est si court que la distance entre l'endroit où ils sont créés et la surface que l'on désire traiter est un paramètre majeur. Puisque le film à traiter est mis sur une des électrodes, le pourcentage d'espèces actives du plasma à atteindre la surface est beaucoup plus grand dans le cas de la décharge luminescente que dans le cas de la décharge filamentaire et le traitement est donc beaucoup plus efficace [12,13].

1.3.3 les décharges à barrières diélectriques dans les applications industrielles :

Les premières expériences utilisant des décharges à barrières diélectriques à pression atmosphérique ont été appliquées pour la production d'ozone [17]. Au cours de ces dernières décennies, les applications des décharges à barrières diélectriques ont été diversifiées, selon l'objectif de recherche visé. A titre d'exemple, des études ont été développées dans l'azote pour le traitement des films de polymères [12]. Une autre application envisagée concerne des études sur la dépollution des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

La décharge à barrière diélectrique (DBD) est considérée comme un moyen idéal pour réaliser la lampe à excimères, car ce sont des décharges fonctionnant à haute pression, et dont les électrons très énergétiques évoluent dans un champ électrique élevé, proche de la tension d'amorçage [20]. Les lampes à excimères (et exciplexes) sont des sources intenses de rayonnement incohérent U.V. et U.V.L, et sont dotées d'une bonne efficacité (>10%). Ces rayonnements, de faibles largeurs spectrales (environ 10 à 15nm), sont émis dans des gammes de longueurs d'ondes intéressantes pour des applications industrielles. Ces radiations permettent d'initier des réactions chimiques, de briser des liaisons moléculaires, ou de modifier les propriétés de surface. Les applications concernées sont principalement :

- ✓ le dépôt de couches minces en micro-électronique [16],
- ✓ le traitement de surface [08],
- ✓ la photo-oxidation du silicium à basse température [17],
- ✓ la photo-dégradation de micropolluants [16],
- ✓ le traitement de l'eau et des gaz d'échappement [16].

Les écrans à plasmas utilisent le rayonnement des excimères pour exciter différents luminophores pour produire les trois couleurs fondamentales (rouge, vert et bleu) [17].

Enfin, les décharges à barrières diélectriques intéressent également les "éclairagistes" qui, pour des considérations environnementales (l'économie d'énergie et l'élimination du mercure), souhaiteraient remplacer les lampes à décharge d'arc à mercure par des lampes à excimères, ou à exciplexes.

1.4 Modifications de surface de polymères par interactions plasma DBD :

Les réactions élémentaires à la surface d'un matériau lors d'un traitement de surface ont fait l'objet de plusieurs études depuis des années et le sont encore aujourd'hui. Ces études nous montrent que les radicaux, les ions et les photons (figures 1.11) jouent un rôle important dans le transfert d'énergie du plasma vers la surface du matériau à traiter, et nous expliquent les différentes interactions de plasma avec la surface et leurs importances pour les traitements de surface des films de polymère [12].

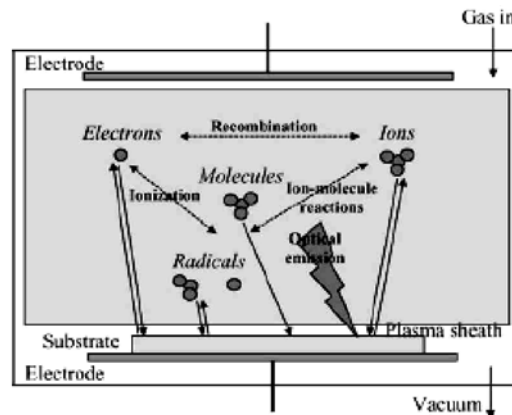


Figure 1.11 : Schéma des interactions plasma-surface [21]

1.4.1 Interactions des ions positifs avec la surface :

Plusieurs des méthodes utilisées pour le traitement de surface consistent en un bombardement de la surface du matériau par des ions positifs très énergétiques. Lors de la collision avec la surface solide, les ions peuvent causer des changements importants des propriétés de la surface. Lorsqu'un ion ayant une énergie élevée (10 et 1000eV) frappe la surface, il provoque une pulvérisation physique des atomes de la surface et produit des électrons secondaires; c'est le phénomène le plus fréquent lors des traitements de surface. (Figure 1.12).

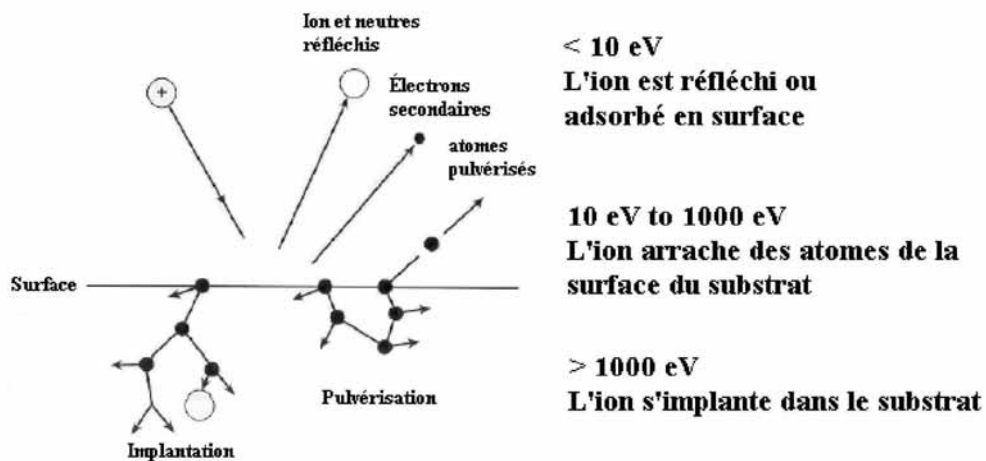


Figure 1.12 : Schéma des interactions ions positifs-surface [10]

L'énergie de l'ion est transférée aux atomes du réseau, créant une cascade de déplacement des atomes dans le réseau. La pulvérisation physique et l'implantation ionique dues aux ions énergétiques, sont probablement les deux conséquences les plus importantes pour les applications de traitements de surface par plasma. Ces mouvements successifs des atomes dans le réseau peuvent engendrer des réactions chimiques que l'on n'aura pas produites dans des conditions normales à la température de la surface.

1.4.2 Interactions des radicaux et des neutres avec la surface :

Un plasma permet de générer uniformément des flux importants de neutres et de radicaux sur la surface. La proportion de neutres par rapport aux espèces, fait en sorte que les traitements de surface sont souvent dominés par l'effet des neutres et des radicaux [10]. Cet aspect des plasmas est aussi important pour le traitement de surface que le bombardement par des ions. Cela permet de modifier les propriétés de la surface d'une façon contrôlée.

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.

1.4.3 Interactions ions négatifs et électrons avec la surface :

Lorsque on parle de traitements de surface par plasma, on néglige souvent l'impact des ions négatifs et les électrons puisque le potentiel de la décharge électrique 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 toujours correcte puisque l'effet des ions négatifs est observé dans certaines décharges à basse fréquence dans des gaz électronégatifs [10]. En général, l'effet des ions négatifs et des électrons est considéré négligeable et il n'y aura pas des impacts sur les traitements de surface.

1.4.4 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 à l'infrarouge lointain [10]. Pour certains matériaux solides, les photons ayant cette gamme d'énergie n'interagissent pas significativement avec leurs surfaces et donc leurs impacts sont négligés.

Pour les polymères, par contre, des effets importants peuvent se produire selon la longueur d'onde des photons qui interagissent avec la surface. Par exemple, les radiations infrarouges ne modifient pas la surface du polymère mais peuvent être absorbées et dissipées sous forme de chaleur dans le polymère. Les radiations dans le visible ne sont que faiblement absorbées et ne produisent pas de réactions chimiques intéressantes. Par contre, les radiations VUV peuvent être fortement absorbées par les polymères et provoquer la scission des liens chimiques dans le polymère.

1.4.5 Caractéristiques des interactions plasma-surface pour les DBD à pression atmosphérique :

Tous les phénomènes décrits plus haut sont présents dans une décharge à barrière diélectrique (DBD). Les ions qui tentent de traverser la gaine sont donc ralentis ou sont tout simplement neutralisés par de nombreuses collisions avec les neutres dans la gaine. Le bombardement ionique est 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, on entend parler d'une chimie de plasma assistée par les neutres, radicaux et espèces excitées. 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 [23].

1.4.6 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 disant contrôlées sans altérer ses propriétés de volume. En ne modifiant que les propriétés de surface du matériau, les interactions entre le matériau et l'environnement sont observées au niveau de la surface du matériau, il devient donc intéressant d'améliorer les propriétés de cette surface telles que : la résistance à la corrosion, la dureté, la mouillabilité, l'adhésion etc.....

Des surfaces hydrophobes et hydrophiles peuvent être créées par le biais d'un traitement plasma après un changement de la mouillabilité. Cependant, les groupes fonctionnels existants à la surface sont instables et il s'agit donc d'une modification de surface temporaire qui subit un effet de vieillissement dans le temps [24].

La génération d'un plasma contenant les espèces excitées, ionisées qui interagissent avec la surface du polymère, brisent des liens dans les chaînes polymériques et activent la surface pour permettre un changement approprié (Figure 1.13). Un second mécanisme est aussi présent et consiste en la formation de radicaux, de trous, sur la surface capables de réagir avec les espèces neutres du plasma contenant les groupements fonctionnels désirés [24]. Ce dernier mécanisme également observé en dehors du plasma lorsque la surface traitée est exposée à l'oxygène de l'air, conduisant ainsi à un processus d'oxydation [25].

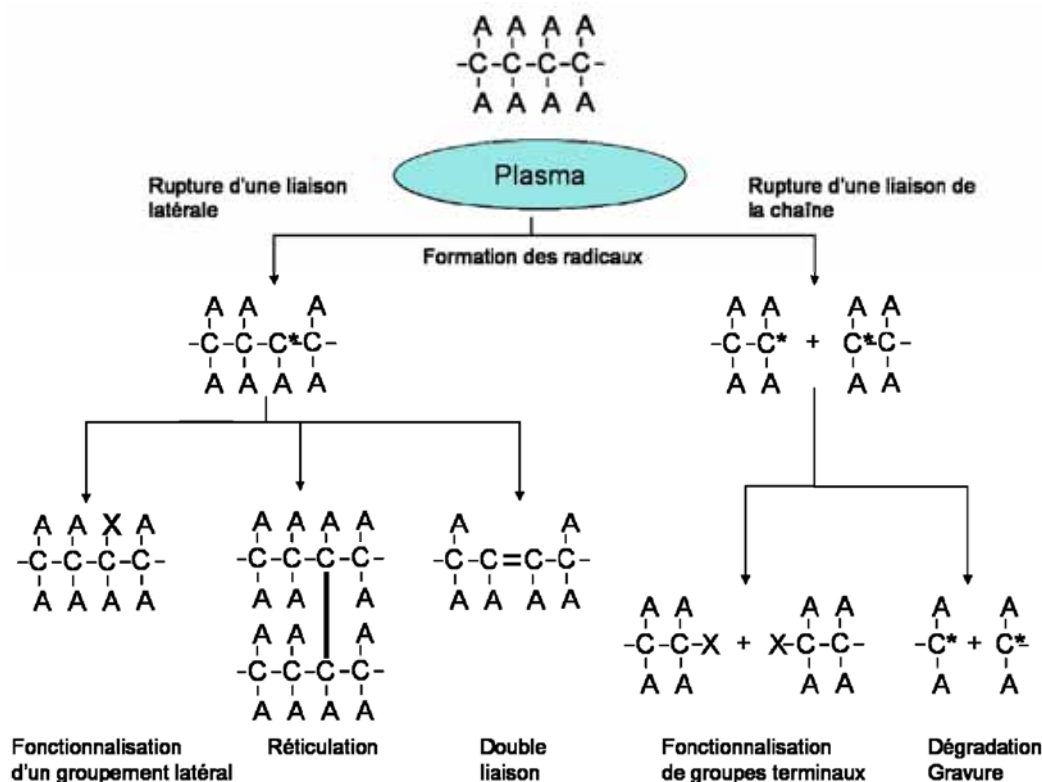


Figure 1.13 : Schéma des réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère [25]

Conclusion :

Dans ce chapitre, Nous avons présenté les procédés de décharges électriques à pression atmosphérique, et nous décrivons ensuite les décharges à barrière diélectrique qui font parties des plasmas froids, et sont caractérisées par la présence d'un diélectrique (isolant) déposé sur l'une des électrodes formant l'espace de la décharge . Ainsi, Nous donnons les différents régimes de décharge filamentaire et luminescente.

Enfin, les interactions entre le plasma DBD et la surface des films de polypropylène seront détaillées, et nous terminerons avec une section qui va décrire la fonctionnalisation de surface de polymères après le traitement DBD.

Chapitre 2 :

Mise en œuvre du banc de décharge DBD et méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation de la surface de film de polypropylène.

Introduction :

Comme nous l'avons rappelé au premier chapitre, une décharge à barrière diélectrique DBD à pression atmosphérique est obtenue en appliquant une haute tension (de l'ordre de quelques kilovolts) entre deux électrodes distantes de quelques millimètres et dont l'une est recouverte d'un matériau diélectrique (isolant).

Pour cela, le banc de décharge électrique que nous devons concevoir sera composé de deux parties :

- ✓ le générateur haute tension
- ✓ l'enceinte de traitement (réacteur)

Nous avons conçu et développé le banc de décharge DBD au sein du laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (*LMI*).

Nous allons décrire dans les sections qui viennent les caractéristiques de chacune de ces parties utilisées et présenter ensuite la configuration privilégiée du banc de la décharge à barrière diélectrique.

2.1 Générateur Haute Tension (HT) :

2.1.1 Présentation du système d'alimentation

Le système d'alimentation électrique d'une décharge à barrière diélectrique (DBD) est l'élément clé pour le contrôle et la stabilité de la décharge. Un soin particulier doit être apporté à sa construction et son fonctionnement afin d'éviter les problèmes de claquage et d'arc, mais également pour garantir aussi la sécurité de l'expérimentateur.

Nous avons conçu un générateur HT (figure 2.1) conjointement avec un autre travail de magister [26].

Le circuit électrique utilisé est schématisé sur la figure 2.1, il est composé essentiellement de cinq (05) parties regroupées en trois éléments distincts :

- Etage de commande (un générateur de fonction basse fréquence)
- Etage de puissance (un amplificateur de puissance)
- Un transformateur THT (une série de transformateurs éleveurs de tension)

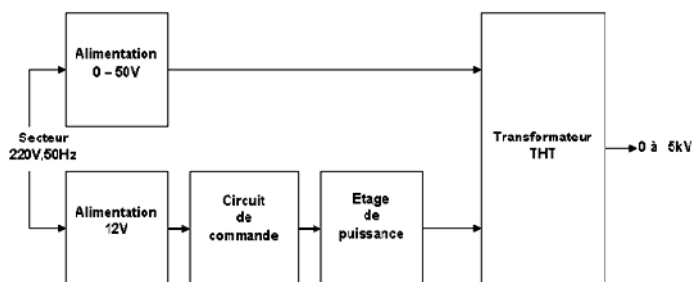


Figure 2.1 : Schéma synoptique et pratique du générateur HT

Le générateur de fonction est placé à l'entrée de l'amplificateur et permet de choisir la forme de l'onde générée, la tension injectée et la fréquence de répétition du signal. Le générateur HT délivre une très haute tension (THT) sinusoïdale, réglable de 0 à 4kV entre deux électrodes distantes de quelques millimètres (figure 2.2).



Figure 2.2 : Photographie des électrodes utilisées dans le montage expérimental

2.1.2 Mesure du courant et de la tension de la décharge

Un diviseur de tension permet de lire la tension THT à l'aide d'un voltmètre. Une résistance de 20 ohm, placée en série dans le circuit de charge permet de mesurer le courant de décharge (figure 2.3).

La lecture simultanée du courant et de la tension permet, dans les mêmes conditions expérimentales, de contrôler l'apport d'énergie. [10]

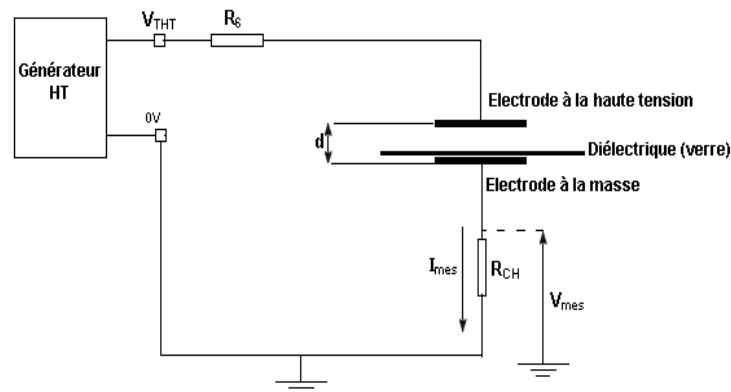


Figure.2.3 : Méthode expérimentale utilisée pour le calcul du courant.

2.2 Conception et réalisation du réacteur DBD

Le réacteur plasma que nous avons conçu et réalisé comprend deux parties :

- les électrodes
- le système de déplacement micrométrique.

Puisque le traitement plasma est effectué à pression atmosphérique, les contraintes au niveau du choix des matériaux pour fabriquer les différents éléments de notre réacteur sont beaucoup moindres qu'à basse pression. C'est pourquoi nous avons choisi l'Aluminium pour fabriquer les électrodes, ce choix a été également dicté par le fait que ce matériau est disponible, et facilement usinable.

2.2.1 Électrodes et barrière diélectrique

Une géométrie cylindrique des électrodes a été choisie (Figure 2.4), mais une géométrie carré ou rectangulaire aurait été convenable, puisque la forme n'a aucun effet sur la décharge [10]. Le diamètre de chacune des électrodes est de 10cm alors que l'épaisseur est de 1cm. Les surfaces des électrodes ont été choisies importantes en vue de traiter des films de dimensions appréciables (quelques cm de côté) assez grand surtout pour les analyses de surface (FTIR-ATR).

Un soin particulier a été porté à l'état de surface des électrodes, et ce, pour éviter tout effet de pointe au cas où il y aurait des aspérités.



Figure 2.4 : les électrodes usinés sont montés avec les autres éléments du réacteur

Nous avons fixé les deux électrodes au châssis (socle) du réacteur (métallique) par l'intermédiaire de deux disques en téflon que nous avons usinés (figure 2.5).

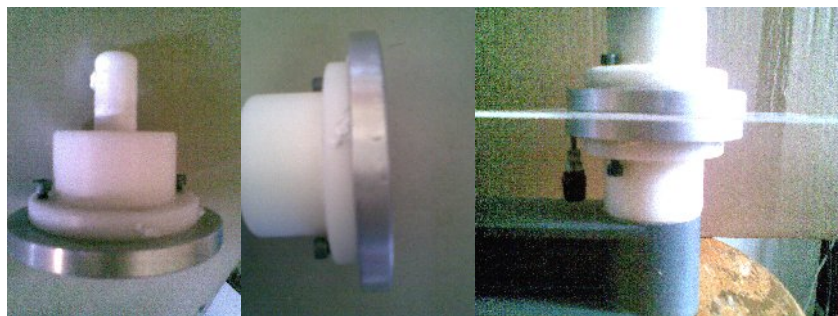


Figure 2.5 : L'électrode avec le support en téflon (à droite), le diélectrique entre les électrodes (à gauche)

Ces derniers disques assurent une bonne isolation électrique des électrodes du châssis. En effet la haute résistivité du téflon ($10^{18} - 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$) a fait que ce matériau est l'un des meilleurs isolants solides dans l'industrie électrique.

2.2.2 Système d'espacement Micrométrique :

Pour contrôler la distance entre les deux électrodes où nous devons enclencher la décharge, une vis micrométrique permet de déplacer l'électrode du haut pendant que l'électrode inférieure reste immobile.

On peut ainsi contrôler la distance inter-électrodes (entre 0 et 20mm). L'électrode inférieure est placée sur un support ajustable pour s'assurer du parallélisme des deux électrodes.

Les films de polypropylène de géométrie rectangulaire (3cm x 5cm) et de 50 μ m d'épaisseur sont déposés soigneusement sur un diélectrique (lame de verre) placée sur l'électrode inférieure tout en évitant un éventuel contact du film avec l'électrode supérieure, la lame de verre d'épaisseur 1.3mm est de géométrie carré de 15cm de coté.

Au moment d'utilisation du banc de décharge pour le traitement des surfaces de polymère, les bancs de caractérisation (banc de l'angle de contact, et le banc de spectroscopie FTIR-ATR) sont prêts à l'utilisation immédiate. Ceci nous permettra d'analyser les films de polypropylène juste après le traitement par décharge électrique pour qu'il n'y ait pas d'effets indésirables sur les films.

2.3 Techniques de caractérisation de surface :

2.3.1 Techniques d'analyse de surface utilisées

Nous décrivons dans cette section les deux techniques d'analyse que nous avons utilisées pour la caractérisation des surfaces traitées des films de polypropène traitées par décharge DBD en tenant compte les paramètres appropriés à chaque méthode d'analyse, ces deux techniques sont :

- ✓ la mesure de l'angle de contact.
- ✓ La spectroscopie FTIR-ATR.

Toutes les mesures ont été effectuées au *laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI), faculté des Sciences de l'Ingénieur, département d'Electronique, Université Mantouri Constantine.*

2.3.2 Banc de mesure de l'angle de contact

2.3.2.1 Energie de surface et angle de contact :

La mesure d'angle de contact est une technique expérimentale permettant l'analyse de surface des matériaux solides (sur une profondeur de quelques Å). C'est le diagnostic le plus facile, le plus simple et le moins coûteux à mettre en œuvre pour obtenir des informations sur les transformations physiques et chimiques des premières couches de la surface.

Cette technique d'analyse rend compte sur l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité, elle permet de mesurer la tension interfaciale solide-liquide aussi appelée : **l'énergie de surface** du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre de la surface de nombreux matériaux [27].

Lorsque une goutte d'un liquide assez petite est déposée sur une surface, elle prend la forme d'une calotte sphérique. La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres : (Figure 2.8)

- ✓ La tension interfaciale solide-liquide (γ_{SL}),
- ✓ la tension interfaciale solide-vapeur (γ_{SV}) (γ_s),
- ✓ la tension interfaciale liquide-vapeur (γ_{LV}) (γ_l).

Ces trois tensions de surface sont des propriétés thermodynamiques du liquide et du solide en contact, elles fournissent donc un seul et unique angle de contact.

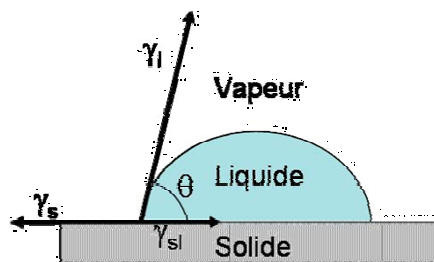


Figure 2.8 : Schéma des forces régissant l'équilibre entre une goutte liquide posée sur une surface [27]

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide est relié à l'énergie libre de surface (γ_s) par l'équation de Young Dupré :

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta - \pi_e \quad (2.1)$$

où : γ_L , énergie libre de surface du liquide ;

θ , angle de contact ;

γ_{SL} , énergie interfaciale entre le liquide et le solide ;

π_e , pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [30].

La validité de l'équation d'Young doit vérifier les conditions suivantes [31]:

- ✓ l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint,
- ✓ la surface du solide est lisse, rigide, uniforme et homogène,
- ✓ il n'y a pas de réorganisation conforme de la surface en contact avec le liquide,
- ✓ l'énergie de surface du liquide est constante et connue avec précision,
- ✓ il n'y a pas d'interaction "parasite" entre solide et liquide (gonflement, extraction).

2.3.2.3 Travail d'adhésion

Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre. Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion de Dupré entre un liquide et un solide est défini par [30] :

$$W_{adhésion} = W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

Cette énergie fait la différence entre la somme des énergies superficielles des deux constituants et l'énergie interfaciale [52].

En utilisant l'équation de Young (équation 2.1), le travail d'adhésion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

Nous sommes donc face à une expression qui donne une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion. Une meilleure mouillabilité correspond donc au maximum du travail d'adhésion.

2.3.2.4 Détermination numérique de l'énergie de surface et ses composantes

La détermination de l'énergie libre de surface (γ_s) s'effectue en suivant la méthode de moyenne géométrique appelée méthode de Kaelble [32]. Cette méthode est basée sur l'additivité des composantes apolaires ou dispersives (γ_s^d) et polaire (γ_s^p) de l'énergie de surface d'un liquide (γ_l) [33].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.4)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés, la composante polaire inclut les forces d'orientation et d'induction des dipôles [30].

Pour simplifier l'écriture nous avons désigné par (γ_l) l'énergie interfaciale γ_{lv} , les relations utilisées s'écrivent.

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (2.5)$$

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$Wa = \gamma_l(1 + \cos \theta) = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \quad (2.7)$$

où γ_l^d et γ_l^p sont respectivement la composante dispersive (apolaire) et la composante polaire de l'énergie libre de surface du liquide de test.

En combinant les équations précédentes, et en négligeant la pression d'étalement π_e , nous obtenons :

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_l}{2} = \frac{Wa}{2} = \left[(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.8)$$

Ce modèle dit de Owens et Wendt, permet de caractériser la surface et aussi sa polarité, il permet d'obtenir la composante polaire (γ_s^p) et la composante apolaire (γ_s^d) de l'énergie de surface ($\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$) en utilisant la méthode de moyenne géométrique de Kaeble et peut être résolu numériquement en mesurant les angles de contact obtenus sur le polypropylène à l'aide de deux liquides différents (θ_1, θ_2 pour le liquide 1 et le liquide 2 respectivement). Le nombre de liquides utilisés (voir tableau 2.1) nous permet de faire les calculs pour trois couples différents.

On résout alors le système suivant :

$$\frac{W_a}{2} = \left[(\gamma_l^d)_1^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^d)_1^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^p)_1^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^p)_1^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.9)$$

$$\frac{W_b}{2} = \left[(\gamma_l^d)_2^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^d)_2^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^p)_2^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^p)_2^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.10)$$

La résolution du système des deux équations exprimant les travaux d'adhésion de deux liquides sur le polypropylène sera possible pour une valeur non nulle du déterminant D :

$$D = (\gamma_{l1}^d \gamma_{l2}^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_{l1}^p \gamma_{l2}^d)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Nous aboutissons à des solutions du système d'équation précédent qui sont les suivantes :

$$X = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} = \frac{(W_a / 2)(\gamma_{i2}^p)^{\frac{1}{2}} - (W_b / 2)(\gamma_{i1}^p)^{\frac{1}{2}}}{D} \quad (2.12)$$

$$Y = (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} = \frac{(W_b / 2)(\gamma_{i1}^d)^{\frac{1}{2}} - (W_a / 2)(\gamma_{i2}^d)^{\frac{1}{2}}}{D} \quad (2.13)$$

Finalement :

$$\gamma_s^d = X^2 \quad \text{et} \quad \gamma_s^p = Y^2 \quad \text{d'où} \quad \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p ,$$

Les indices 1 et 2 désignent les liquides 1 et 2 utilisés respectivement.

2.3.2.5 Détermination graphique de l'énergie de surface et ses composantes

Nous pouvons également procéder à la résolution graphique du modèle de Owens et Wendt en se basant sur un changement de variable adéquat pour en déduire l'énergie de surface (γ_s).

Ce qui nous permet d'obtenir l'équation suivante : (l'équation 2.3 devient alors sous la forme) :

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} = (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right]^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

Cette équation peut être écrite sous une forme simplifiée :

$$\frac{W_a}{2\alpha_L} = \alpha_s + \beta_s \frac{\beta_L}{\alpha_L} \quad \text{ou} \quad \left[\frac{W_a}{2\alpha_L} \right] = f(\beta_L/\alpha_L) \quad (2.15)$$

où W_a est le travail d'adhésion d'un liquide test L sur une surface solide [$W_a = \gamma_l(1 + \cos \theta)$] et α_s et β_s sont la racine carré des composantes dispersive (γ_s^d) et polaire (γ_s^p) de l'énergie de surface, respectivement :

$$\alpha_s = \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{et} \quad \beta_s = \sqrt{\gamma_s^p} \quad (2.16)$$

L'équation 2.15 représente donc celle d'une droite de forme $y = \beta_s x + \alpha_s$ (de pente β_s et d'ordonnée à l'origine α_s)

Expérimentalement, cette méthode consiste à mesurer l'angle de contact θ de différents liquides bien caractérisés avec une surface, puis de tracer la droite de : $W_a/2\alpha_L = f(\beta_L/\alpha_L)$ qui relie les points, et d'en déduire γ_s^d et γ_s^p , ainsi que $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ [33].

Les liquides que nous avons utilisés dans ce travail sont :

- ✓ l'eau distillée,
- ✓ le formamide (de formule chimique HCONH₂),
- ✓ le diiodométhane (de formule chimique CH₂I₂).

Les énergies de surface de ces liquides et leurs composantes sont reportées sur le tableau 2.1 [30].

Liquides	γ_i^d (mJ.m ⁻²)	γ_i^p (mJ.m ⁻²)	γ_i (mJ.m ⁻²)	$(\gamma_i^p / \gamma_i^d)^{\frac{1}{2}}$
Eau (H ₂ O)	21.8	51	72.8	1.53
Formamide (HCONH ₂)	39.5	18.7	58.2	0.56
Diiodométhane (CH ₂ I ₂)	50.42	0.38	50.8	0.09

Tableau 2.1 : Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisés dans ce travail [30].

2.3.2.6 Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'angle de contact :

Les méthodes utilisées pour mesurer les angles de contact sont très diverses, mais la technique la plus simple et la plus répandue consiste en la mesure directe des angles de contact grâce à un dispositif pratique monté au laboratoire (LMI) (figure 2.9). Ce dispositif est constitué de :

1. Système d'éclairage (lampe).
2. Un système optique (lunette)
3. Un plateau porte échantillon.
4. Une lentille de projection.
5. Micro seringue 25µl (graduation de 0,5µl),
6. Un écran translucide.

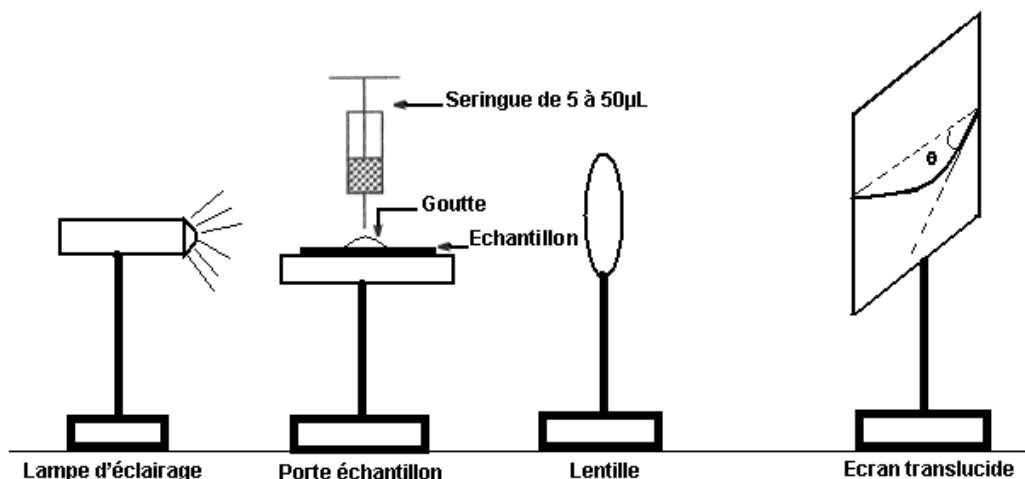


Figure 2.9 : Schéma synoptique du dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact.

2.3.2.7 Conditions expérimentales

Le système optique est constitué d'une lampe délivrant une lumière blanche qui sert à éclairer le plateau porte échantillon. L'échantillon de polypropylène (pp) traité est déposé sur ce plateau, et à l'aide d'une micro seringue (graduée de 0 à 25µl), une goutte d'eau de 5µl de volume (pour minimiser l'effet du poids de la goutte sur l'angle de contact), est déposée sur cet échantillon.

La lentille de projection est placée après le plateau porte échantillon pour permettre l'agrandissement de l'image de la goutte projetée sur l'écran translucide (figure 2.10). La micro seringue utilisée permet de déposer sur la surface traité des gouttes de liquide (eau) de volume et débit constants (5µl) fixés par l'expérimentateur.

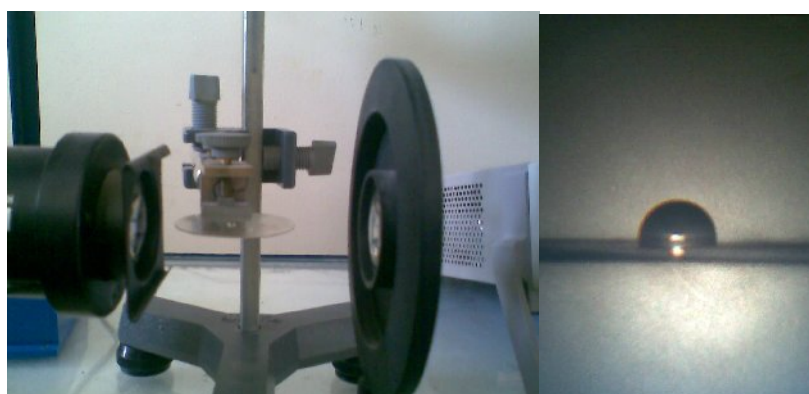
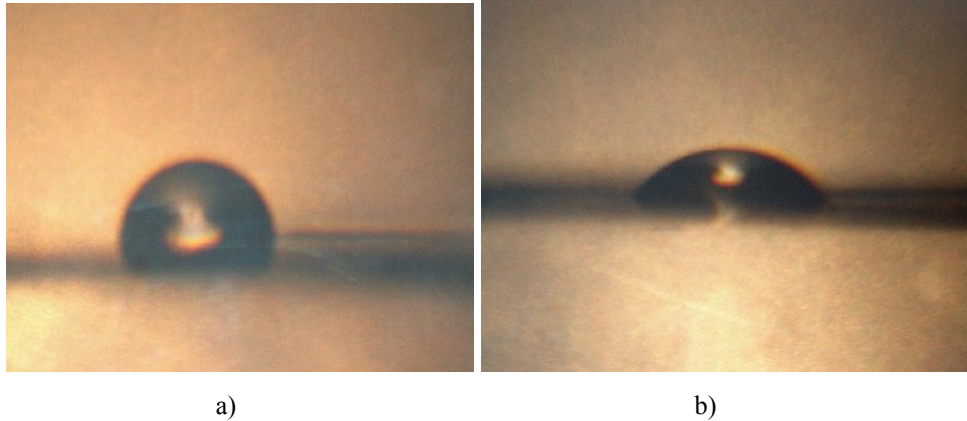


Figure 2.10 : Banc de mesure de l'angle de contact

Après avoir déposé la goutte, on procède à la mesure de l'angle de contact (l'angle de la tangente du profil de la goutte de l'eau avec la surface du film de polypropylène sur laquelle elle a été déposée).

A l'aide d'une caméra numérique, on prend ensuite une photo de la goutte en question pour qu'on puisse mesurer l'angle de contact d'une manière exacte en traçant le profil de la goutte à l'aide d'un logiciel spécifique.



*Figure 2.11 : Photographies réelles de deux échantillons d'une surface de polypropylène :
a) surface non traitée, b) surface traitée*

On peut observer sur la figure 2.11 une photographie de cette goutte sur un film de polypropylène non traité et traité. La mesure de l'angle de contact doit être effectuée rapidement avant qu'il y ait d'éventuels changements sur la goutte du liquide dus aux : [33]

- 1) réactions liquides substrat,
- 2) l'absorption de l'humidité atmosphérique ;
- 3) l'évaporation du liquide.

2.3.3 Caractérisation des films de polypropylène par spectroscopie FTIR-ATR :

L'analyse par spectroscopie IR à réflexion totalement atténuée (FTIR-ATR) est une technique analytique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet d'identifier les nouveaux groupements fonctionnels de molécules organiques chimiques créés à la surface des films analysés.

2.3.3.1 Principe de la spectroscopie infrarouge :

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie vers un autre état d'énergie supérieure. Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des molécules.

2.3.3.2 Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totalement Atténué (FTIR-ATR) :

L'ATR, une des techniques de caractérisation qui a subi la plus forte évolution ces dernières années, permet d'analyser spécifiquement la surface des matériaux. Le principe consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si le plus souvent) avec l'échantillon à analyser (figure 2.12), et le soumettre à un rayonnement infrarouge puis à analyser le rayonnement réfléchi. La pénétration du faisceau dépend de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction des deux matériaux et de l'angle d'incidence [34].

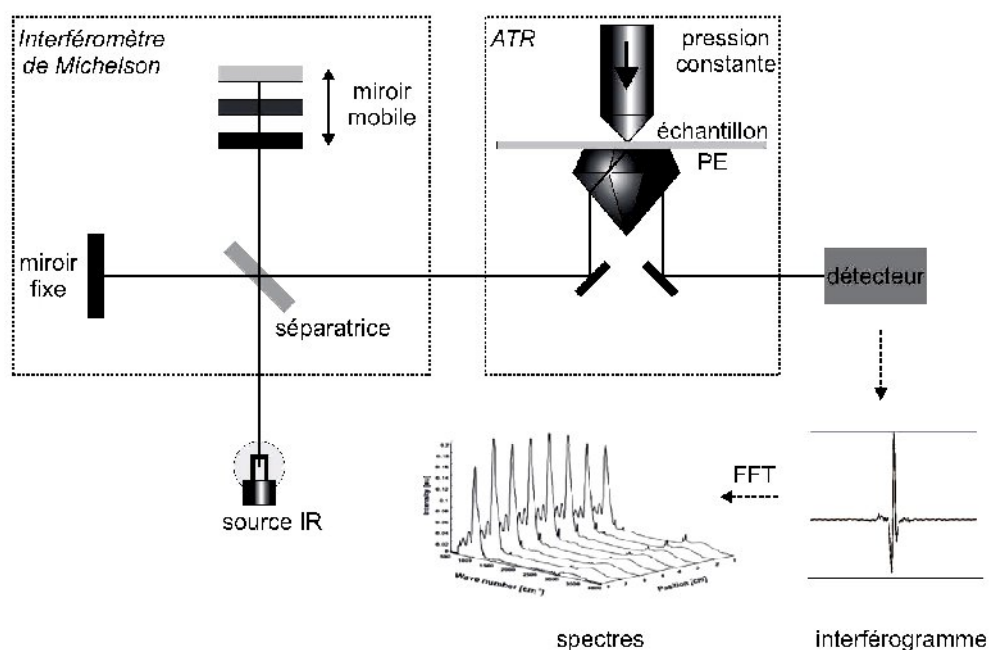


Fig. 2.12: Spectromètre IR à transformée de Fourier, avec module ATR.[02]

En pratique une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. Ce système permet d'amplifier l'intensité du signal transmis et d'obtenir des spectres d'absorption de la surface sur une profondeur qui dépend du cristal, de l'angle d'incidence et du matériau [07]. La profondeur analysée par ATR est de l'ordre de 1 à $2\mu\text{m}$.

Cependant, on doit noter que l'ATR nécessite un contact intime entre le matériau et le cristal. Des modifications de la rugosité et/ou de la structure du polymère induisent une variation de l'épaisseur analysée, donc l'intensité du signal. C'est pourquoi la sensibilité des spectres obtenus par ATR est généralement plus faible que celle des spectres par transmission classique [35].

Les informations tirées des spectres infrarouges sont de deux sortes:

- **Informations qualitatives** : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau en annexe 1 présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

- **Informations quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

2.3.3.3 Banc de caractérisation par FTIR-ATR

Dans notre travail, les spectres infrarouges ATR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de fourier de type Thermo Nicolet Avatar 360 (figure 2.13), qui permet de relever des spectres IR dans la gamme 4000- 400 cm^{-1} .



Figure 2.13 Spectromètre Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR

Nous avons choisi la réflexion interne multiple (HATR, Horizontal Attenuated Total Reflectance) qui permet d'analyser spécifiquement la surface des matériaux, nous avons utilisé le cristal ZnSe avec un angle d'incidence 45° . La profondeur analysée par ATR sur un cristal de ZnSe est de l'ordre de $2\mu\text{m}$. Lors de l'enregistrement des spectres nous commençons par relever en premier lieu le spectre de référence (background), puis nous enregistrons ensuite le spectre relatif aux films traités. Les spectres obtenus finalement, ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages.

Dans certaines conditions climatiques, la présence d'eau dans l'atmosphère présente des problèmes, puisque l'eau absorbe fortement dans les régions 3500 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} . Ce problème peut être surmonté éventuellement en séchant auparavant les échantillons à 40°C et en purgeant la chambre du spectromètre par un flux d'air sec

2.3.4 Matériau étudié : le polypropylène

Nous avons choisi le polypropylène comme matériau pour les expériences présentées dans notre travail de traitement de surface. Le polypropylène occupe aujourd'hui une grande part de notre vie quotidienne, notamment dans l'emballage des produits alimentaires (pâtes, biscuits...), pharmaceutique, électronique ...etc.

Ce polymère présente l'avantage d'être rétractables à chaud, sa température de transition vitreuse (Tg) et celle de fusion (Tf) sont respectivement de -5°C et 145°C [36]. Le taux de cristallinité est estimé à 21% [36].

Le polypropylène fait partie des matériaux polyoléfines qui font partie des matériaux les plus utilisés dans l'industrie pour leur faible coût de mise en oeuvre et leurs propriétés mécaniques et chimiques (Figure 2.14).

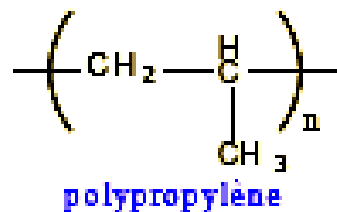


Figure 2.14 : La formule chimique du polypropylène.

La structure de polypropylène est totalement composée de carbone et d'hydrogène, seulement sur un carbone sur deux de la chaîne principale il y'a un groupe de méthyle attaché. Le polypropylène peut être fabriqué à partir du monomère propylène par polymérisation qui consiste à ouvrir la liaison des carbones pour provoquer un enchaînement de maillons [36].

2.3.4.1 Structure et tacticité du polypropylène :

En fonction de la position du groupe méthyle (CH₃) dans la chaîne polymérisée nous pouvons distinguer trois cas de figures (figure 2.15) [36].

- Un polymère **atactique** : la position des groupes méthyles est aléatoire par rapport au plan formé par les atomes du carbone. (Figure 2.15.a)

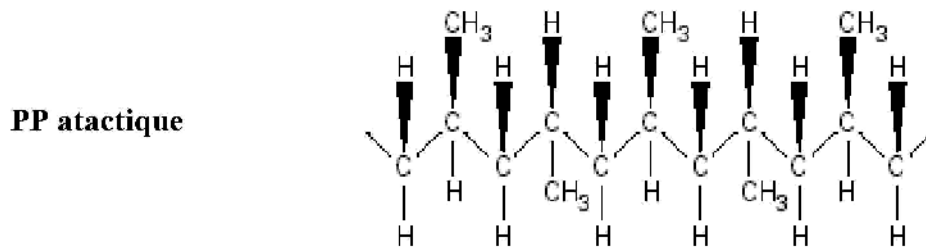


Figure 2.15.a : Polypropylène atactique

- Un polymère **syndiotactique** : les groupes méthyles sont alternés par rapport au plan formé par les atomes de carbone. (Figure 2.15.b)

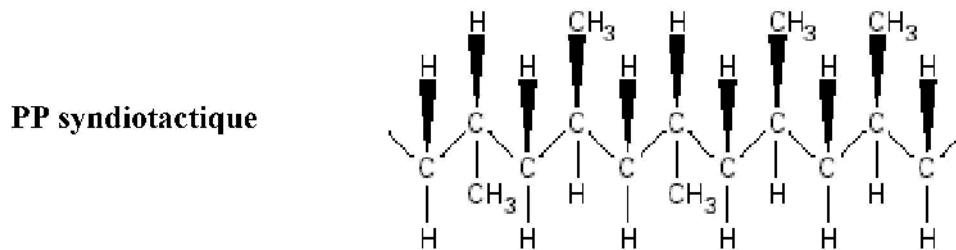


Figure 2.15.b : Polypropylène syndiotactique

- Un polymère **isotactique** : tous les groupes méthyles sont situés toujours du même coté du plan formé par les atomes carbonés. (Figure 2.15.c)

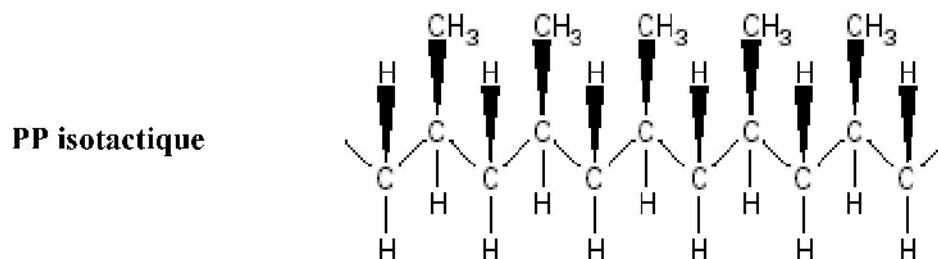


Figure 2.15.c : Polypropylène isotactique

2.3.4.2 Les propriétés du film de polypropylène :

Le polypropylène possède d'excellentes propriétés, citons :

- bonne rigidité et dureté ;
- grande résistance à la déformation à chaud ;
- excellente résistance aux agents chimiques ;
- faible perméabilité à la vapeur d'eau ;
- mise en œuvre aisée.

2.3.4.3 Préparation des échantillons de polypropylène :

Les films de polypropylène sont de type commercial provient de chez Goodfellow (Huntingdon, Angleterre) [39]. Nous avons découpés en échantillons de géométrie rectangulaire (5cm x 2cm), d'épaisseur 20 μ m, à partir d'un rouleau, avec un ciseau préalablement nettoyé avec de l'éthanol. Les échantillons sont placés sur l'électrode inférieure du réacteur de traitement que nous avons réalisés. Ils sont soumis à une tension de décharge à barrière diélectrique délivrée par un générateur haute tension sinusoïdale pendant des intervalles de temps séparés.

Conclusion :

Dans ce second chapitre, Nous présentons le banc de décharge DBD que nous avons conçu et développé au sein du laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (*LMI*). Nous décrivons ensuite les caractéristiques de chacune de ces parties utilisées (pièces utilisées) et présentons la configuration privilégiée du banc de la décharge à barrière diélectrique.

Nous réservons une description particulière au fonctionnement du réacteur et les bancs de caractérisation (banc de mesure de l'angle de contact, et le banc de spectroscopie FTIR-ATR), et nous présentons le polypropylène comme le matériau choisi pour les expériences présentées dans notre travail de traitement de surface.

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène.

Introduction :

Après avoir présenté dans le chapitre précédent le dispositif expérimental de traitement des films de polypropylène (PP) par décharge à barrière diélectrique (DBD), ainsi que, les moyens de caractérisation des surfaces des films de polypropylène traités par la mesure de l'angle de contact et par la spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR), nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus par ces moyens d'analyse, et l'étude de l'effet de la décharge DBD sur la mouillabilité des films de polypropylène PP.

Afin de mieux interpréter les résultats expérimentaux issus de l'étude des films de polypropylène, Nous nous sommes intéressés en première étape à la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une surface vierge de polypropylène, et puis sur des films de polypropylène traités mis en place dans le réacteur DBD. Pour toutes les mesures de l'angle de contact effectuées, les échantillons de polypropylène ont été soumis à des tensions variants de 1kV à 4kV pour différentes distances interélectrodes (2mm, 3mm, 4mm, 5mm,) et pendant des temps de traitement variable (1mn, 5mn, 10mn, et 20mn), et dans des conditions environnementales (température 40°C et un taux d'humidité de 33%).

3.1. Mesures de l'angle de contact :

3.1.1. Effet de la tension appliquée sur la variation de l'angle de contact :

La figure 3.1 illustre la variation de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée à des films de polypropylène, la distance interélectrodes a été fixée à 2mm et la durée de traitement à 60sec(1mn).

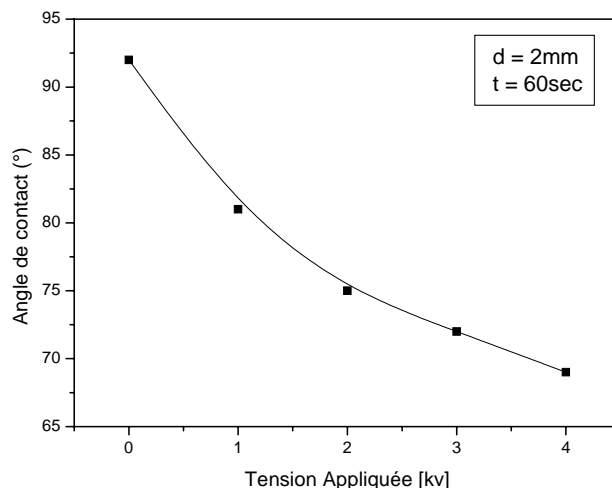


Figure 3.1 : Variation de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée pendant une durée de 1mn et d=2mm.

Nous observons une diminution de l'angle de contact des films de polypropylène PP passant de 92° à environ 65° lorsque la tension de la décharge DBD passe de 0 à 4kv (distance interélectrodes d=2mm et durée de traitement 1mn). Cette diminution de l'angle de contact est due à une modification de surface du film induite par plasma.

Le champ électrique intense appliqué entre les électrodes a transféré une énergie importante vers la surface du polypropylène. Une série de réactions chimiques induites par cette énergie provoque un changement de la fonctionnalisation de surface par des radicaux et des ions générés par plasma DBD en introduisant nouveaux groupes chimiques à la surface du film traité.

Une augmentation de la durée de traitement montre une diminution plus rapide de l'angle de contact, cependant, au delà de 2kv, il semble que nous atteignons un régime de saturation où la valeur de l'angle de contact est proche de 60° (figure 3.2).

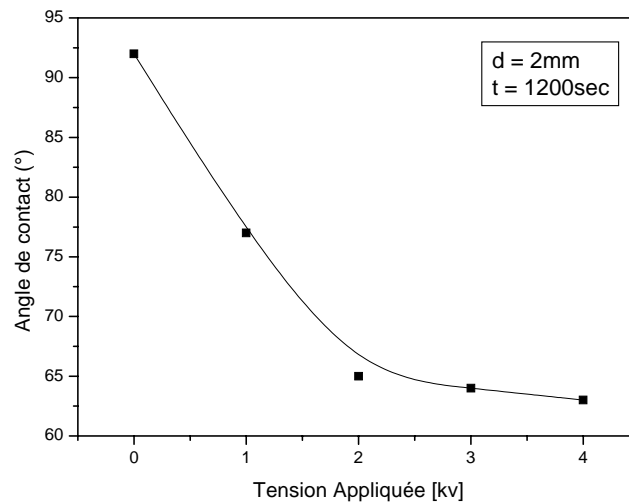


Figure 3.2 : Variation de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée pendant une durée de 20mn et $d=2mm$.

Zhi Fang suggère que l'amélioration des propriétés de la surface (mouillabilité, adhésion ...) dépend de la tension de décharge DBD et du temps de traitement [37], Il suggère l'existence d'un temps optimal pour certaines valeurs de tension de décharge qui favorise une meilleure interaction entre le plasma DBD et la surface traitée. Plus le taux de traitement (la tension de traitement multipliée par le temps de traitement) est élevé, plus le traitement est meilleur jusqu'à ce qu'un plasma DBD critique soit atteint [37].

3.1.2 Effet de la distance interélectrodes sur la variation de l'angle de contact :

L'étude de l'effet de la distance interélectrodes sur la variation de l'angle de contact a été faite en manipulant la mallette micrométrique qui permet de déplacer verticalement l'électrode supérieure du réacteur que nous avons mis en place. La figure 3.3 montre la variation de l'angle de contact lorsque la distance interélectrodes passe de 2 à 5mm. Nous remarquons que pour une tension appliquée entre les deux électrodes de 1kv et une durée de traitement de 1mn, l'angle de contact augmente de 83° à 87° lorsque la distance interélectrodes passe de 2 à 5mm.

Nous retrouvons que cette allure de variation de l'angle de contact est quasi-inversement proportionnelle à l'augmentation de l'espacement entre les électrodes. Lorsque nous augmentons le temps de traitement et la tension appliquée (figure 3.4). Ainsi, pour une tension de 4kv et un temps de traitement de 20mn, l'angle de contact d'une goutte d'eau de 5 μ l déposée sur la surface du film de polypropylène traité passe de 63° à 67°.

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

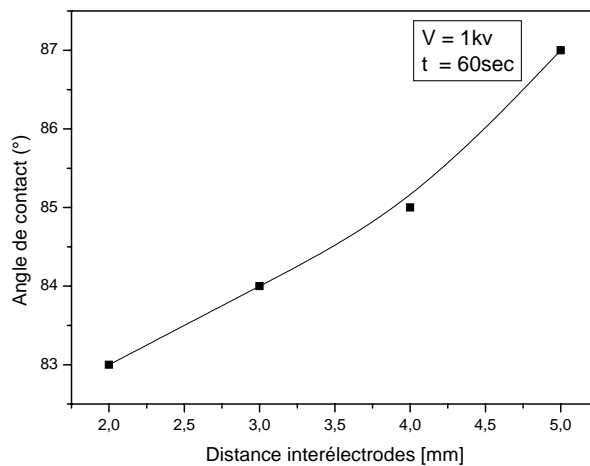


Figure.3.3: Variation de l'angle de contact en fonction de la distance inter électrode pour une tension appliquée de 1kv et $t=60\text{sec}$ (1mn).

Cette variation s'explique par le fait qu'une augmentation de la distance interélectrodes revient en réalité à diminuer le champ électrique appliqué et par conséquent la diminution de l'énergie transmise aux espèces présentes dans l'espace interélectrode. La diminution de cette énergie défavorise l'activation ou la fonctionnalisation de la surface du film de polypropylène traité.

Il apparaît ainsi, que la distance optimale entre les deux électrodes pour avoir un effet de traitement appréciable, doit être aux environs de 2mm. Signalons que si on diminue cette distance au delà de 2mm, on enregistre l'apparition d'amorçage d'arcs (vers 1mm) sur plusieurs endroits du diélectrique.

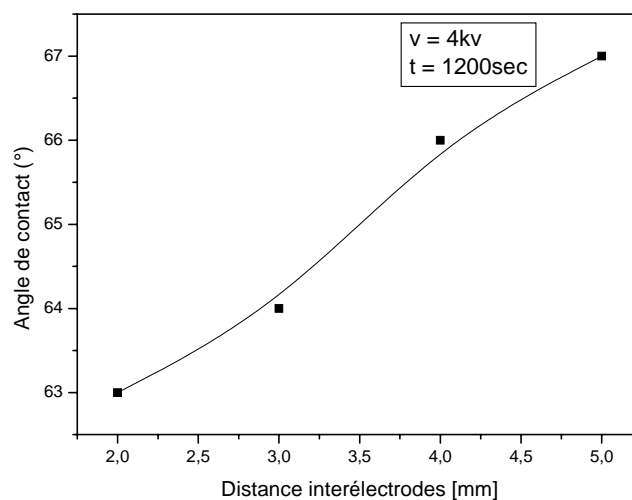


Figure 3.4 : Variation de l'angle de contact en fonction de la distance inter électrode pour une tension appliquée de 4kv et une durée de traitement de 20mn(1200sec)

3.1.3 Effet du temps de traitement sur la variation de l'angle de contact :

L'étude de l'effet de la durée de traitement sur l'évolution de l'angle de contact a été faite en gardant la distance interélectrode fixée à 2mm et en variant la tension appliquée de 1kv à 4kv.

La figure 3.5 correspondant à une tension de 1kv, montre que l'angle de contact chute significativement, lorsque le temps de traitement a été augmenté, de la valeur de 92° enregistré sur un film de pp non traité, l'angle de contact diminue à près de 74° lorsque le temps de traitement atteint 20min.

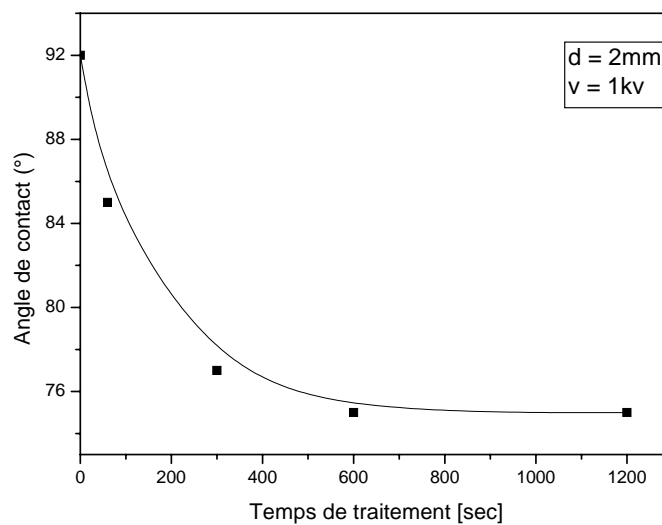


Figure.3.5: Variation de l'angle de contact en fonction du temps de traitement de DBD

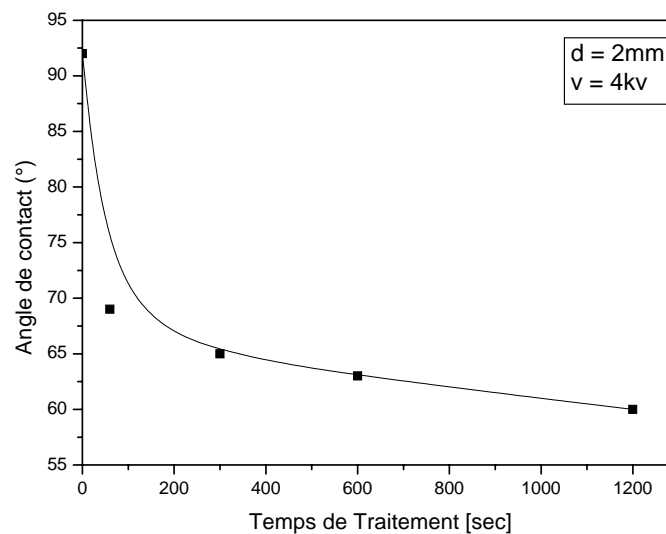


Figure.3.6: Variation de l'angle de contact en fonction du temps de traitement ($d=2mm$; $v=4kv$)

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

Cette chute de l'angle de contact est encore prononcée pour une tension appliquée entre les deux électrodes de l'ordre de 4kv (figure 3.6) pour une même durée de traitement (soit 20mn), l'angle de contact chute à environ 60° soit une diminution de près de 35% par rapport à un film de polypropylène non traité.

Les photos de la figure 3.7 illustre la variation de la forme de la goutte d'eau déposée sur un film de PP non traité et de celle déposée sur un film traité avec une tension de 4kv pendant 20mn.

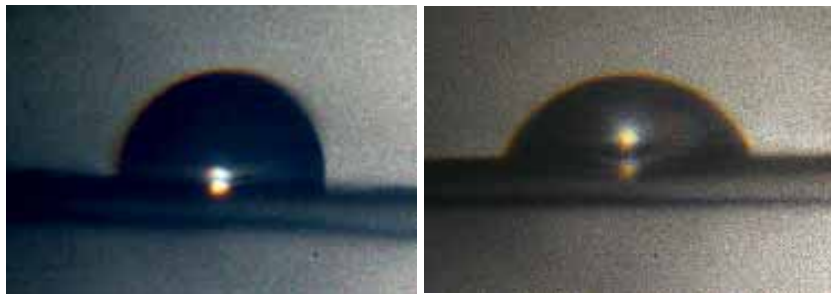


Figure 3.7 : Photographie d'une goutte d'eau sur un film de polypropylène non traité (à gauche) et un film traité (à droite) avec ($v=4kv$; $t=1200sec$; $d=2mm$)

Les courbes des figures 3.5 et 3.6 montrent l'existence de deux régimes d'évolution : pour les temps courts (inférieur à 4min), la décroissance de l'angle de contact est relativement rapide (passant de 92° à 65° pour une tension de 4kv, et de 92° à 72° pour une tension de 1kv). Pour les temps plus longs, on assiste à une décroissance lente de l'angle de contact (décroissance d'environ 4° sur un intervalle de temps de 15mn pour une tension appliquée de 4kv) tendant à atteindre une valeur de saturation (de l'ordre de 60° pour une tension de 4kv). L'existence de cette saturation montre que la mouillabilité ne peut être améliorée plus au delà d'un temps de traitement de l'ordre d'une dizaine de minutes.

Notre banc permet ainsi d'atteindre une mouillabilité avec un angle de 60° ou la distance interélectrode a été fixée à 2mm, la tension de décharge DBD à 4kv et la durée de traitement supérieure à une dizaine de minutes.

En Conclusion, l'interprétation des résultats obtenus et la discussion de l'effet des trois paramètres mis en jeu (distance interélectrodes, tension de traitement et le temps de traitement) nous amène à expliquer la diminution de l'angle de contact en fonction de l'augmentation de tension de décharge par le fait que le traitement par décharge à barrière diélectrique DBD induit une modification des surfaces traitées des films de polypropylène par la création des groupements fonctionnels responsables de l'amélioration de la mouillabilité des surfaces des films traités, c'est-à-dire une augmentation des propriétés hydrophiles des films de polypropylène.

3.1.4 Effet du changement des liquides test sur la variation de l'angle de contact:

Dans cette section nous allons mettre en évidence la variation des angles de contact mesurés en utilisant différents liquides test (Eau, Formamide, et Diiodométhane), sur la surface de polypropène traitée par décharge à barrière diélectrique en fonction du temps de traitement avec une tension appliquée de 4kv et un espace interélectrode de 3mm (figure 3.8).

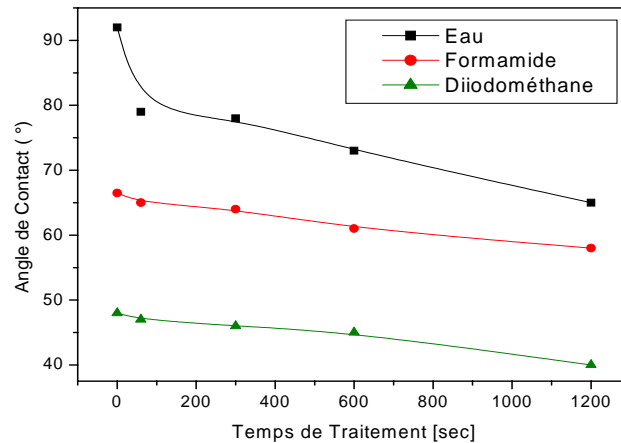


Figure.3.8: Variation de l'angle de contact en fonction du temps de traitement ($d=3mm$; $v=4kv$)

La figure 3.8 nous montre clairement la forte décroissance de l'angle de l'eau qui passe de 92° sur un film non traité à 79° après 200sec de traitement avec une tension de 4kv. Lorsque le temps de traitement augmente, l'angle de contact diminue pour les trois liquides de test (plus importante pour l'eau) et se sature autour des valeurs 65° , 58° , et 40° pour l'eau, le Formamide et le Diiodométhane respectivement.

Ziari a enregistré pour les mêmes conditions de traitement par décharge corona, les valeurs suivantes 61° , 48° et 38° respectivement pour l'eau, le Formamide et le Diiodométhane [30].

3.2 Travail d'adhésion

La figure 3.9 illustre la variation du travail d'adhésion en fonction du temps de traitement pour les trois liquides de test utilisés. (Le travail d'adhésion est calculé en utilisant le modèle de Young (équation 2.3 chapitre 2)).

Nous constatons que pour un liquide apolaire (diiodométhane), le travail d'adhésion subit une variation assez légère (environ 5.80% après 10mn de traitement). Par contre, les variations du travail d'adhésion sont plus fortes pour des liquides présentant une composante polaire importante comme l'eau et le formamide (liquides polaires).

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

Nous enregistrons une variation du travail d'adhésion pour ces deux liquides de 34% et 10% respectivement après 10mn de traitement.

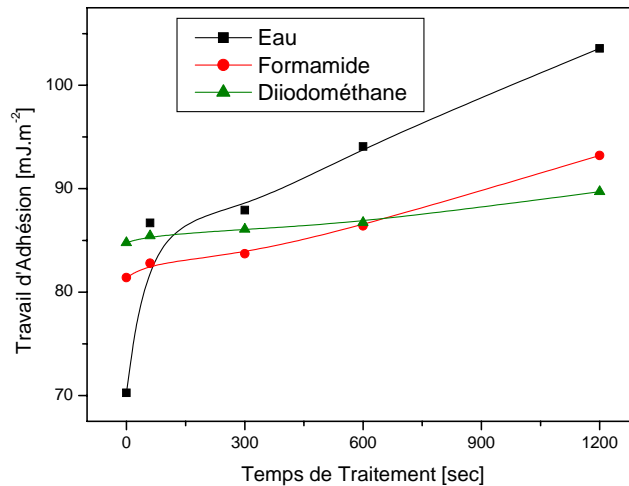


Figure 3.9 : variation du travail d'adhésion en fonction du temps de traitement des trois liquides test déposés sur un film de polypropylène ($V=4kv$, $d=3mm$)

Ces phénomènes sont par conséquent liés à l'apparition au cours du traitement d'une composante polaire que nous pouvons expliquer par la création des nouvelles espèces à la surface du matériau traité [30].

3.3 Energie de surface :

Nous avons vu dans le deuxième chapitre, que le modèle de Owens et Wendt utilisant la méthode de moyenne géométrique (Kaelble) peut être résolu numériquement et graphiquement pour déterminer l'énergie libre de surface et ses composantes.

3.3.1 Calcul numérique de l'énergie de surface et ses composantes :

Nous avons déterminé la valeur de l'énergie de surface de polypropylène avec le modèle de Owens et Wendt utilisant la méthode moyenne géométrique, ce qui exige le choix de trois liquides différents. Le nombre de liquides utilisés (Tableau 2.1) nous permet d'effectuer le calcul avec trois couples différents.

La figure 3.10, représente le modèle graphique de Owens et Wendt pour des films de polypropylène traités par décharge DBD ($V = 4 kV$, $d = 3 mm$), pendant des durées de temps variables.

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

En utilisant ce tracé et à partir de fitage linéaire, nous pouvons estimer les valeurs des composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface.

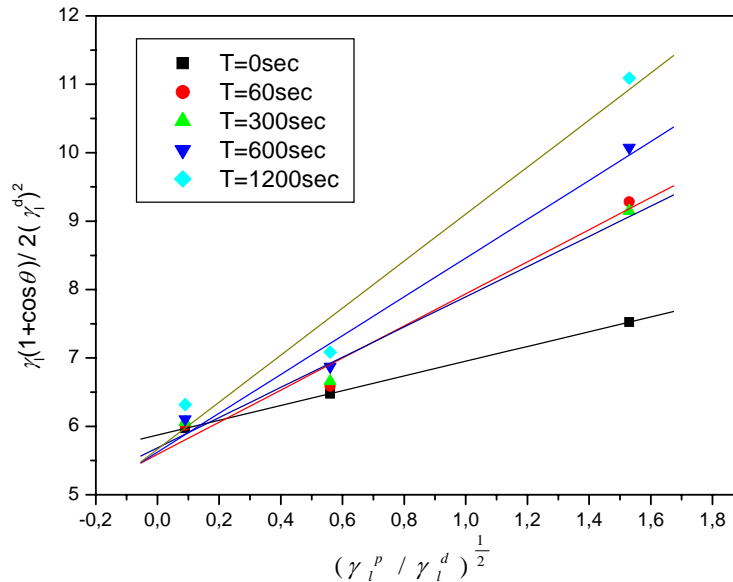


Figure 3.10 : Tracé de la courbe $y(x)$ issu du modèle de Owens et Wendt.

Les résultats reportés dans le tableaux 3.1 montrent les variations de l'énergie de surface γ_s et ces composantes polaire γ_s^p et apolaire ou dispersive γ_s^d des films de polypropylène (pp) traités, ces valeurs sont calculés à partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de Owens et Wendt (figure 3.10).

Temps de traitement (sec)	Energie apolaire ($mJ.m^{-2}$)	Energie polaire ($mJ.m^{-2}$)	Energie de surface ($mJ.m^{-2}$)
0	34,49	1,16	35,66
60	31,26	5,50	36,76
300	32,33	4,87	37,21
600	31,62	8,052	39,68
1200	32,11	11,81	43,92

Tableau 3.1 : Valeurs calculés de l'énergie de surfaces et ses composantes pour des films de PP traités à des durées variables et à une tension appliquée de 4kv .

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

La valeur de l'énergie de surface (γ_s) du PP non traité est 35.65 mJ.m^{-2} avec une composante dispersive (γ_s^d) de 34.49 mJ.m^{-2} et une composante polaire (γ_s^p) de 1.16 mJ.m^{-2} . La valeur de la composante polaire montre la faible mouillabilité et la non polarité des films de PP non traités.

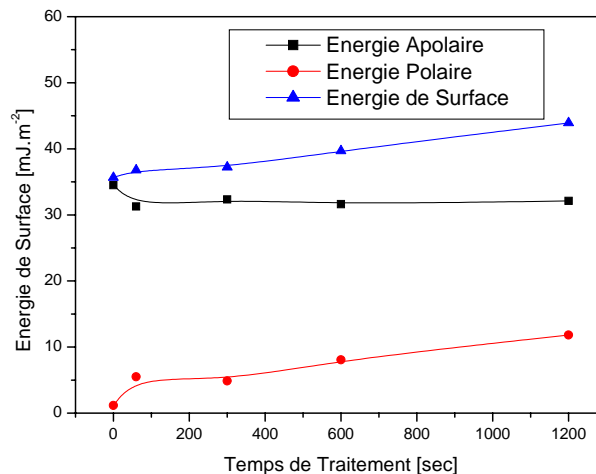


Figure 3.11 : Variation de l'énergie de surface et ses composantes (polaire et apolaire) en fonction du temps de traitement des films de PP.

Le traitement de ce matériau en utilisant notre banc de décharge DBD induit une modification de la surface traitée qui se manifeste par une augmentation remarquable de l'énergie de surface γ_s (43.92 mJ.m^{-2}) due à une augmentation de la composante polaire (γ_s^p) (celle-ci atteint une valeur maximale de 11.81 mJ.m^{-2} pour un temps de traitement d'environ 1200sec pour une tension de décharge égale à 4kv). La composante dispersive (apolaire) reste pratiquement constante (faible diminution).

Cette augmentation de l'énergie de surface due principalement à la montée de la composante polaire (γ_s^p) de l'énergie de surface induit une amélioration de mouillabilité des films de PP en lui affectant des propriétés hydrophiles.

Rajach Dorai, en utilisant une décharge DBD en régime filamentaire a enregistré une augmentation de l'énergie de surface (γ_s) à 62 mJ.m^{-2} [32]. Il a expliqué cette modification par l'introduction des atomes d'oxygène à la surface de PP par oxydation conduisant à la création des groupes fonctionnels tels que C-OH, C-O-O-H, H-C=O, C=O. Ziari, en utilisant une décharge couronne, a également enregistré une amélioration de l'énergie de surface atteignant une valeur de 46.6 mJ.m^{-2} [30].

La nature de la décharge DBD affecte également les propriétés des films de polymères. Sous des conditions opératoires contrôlées, stables et uniformes, la décharge lumineuse (non filamentaire) est souvent efficace pour la modification de surface des films de polypropylène par rapport à la décharge filamentaire [32]. Massines et al [22] montre que l'énergie de surface de film de polypropylène augmente à 62 mJm^{-2} en utilisant une décharge lumineuse (DLBD), mais avec des décharges filamentaires l'énergie de surface augmente seulement à 45 mJm^{-2} . Ce qui confirme tout ce qui a été énoncé par la littérature [12][13].

3.4 Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des films de polypropylène :

La spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) nous a permis de suivre la modification de la composition de la surface et de la structure locale du réseau polymérique d'un film de polypropylène sur une épaisseur de 1 à quelques μm selon la longueur d'onde (ou la fréquence).

3.4.1 Caractérisation des films de polypropylène avant traitement :

La figure 3.12 représente le spectre FTIR enregistré en mode d'absorption sur un film de polypropylène non traité.

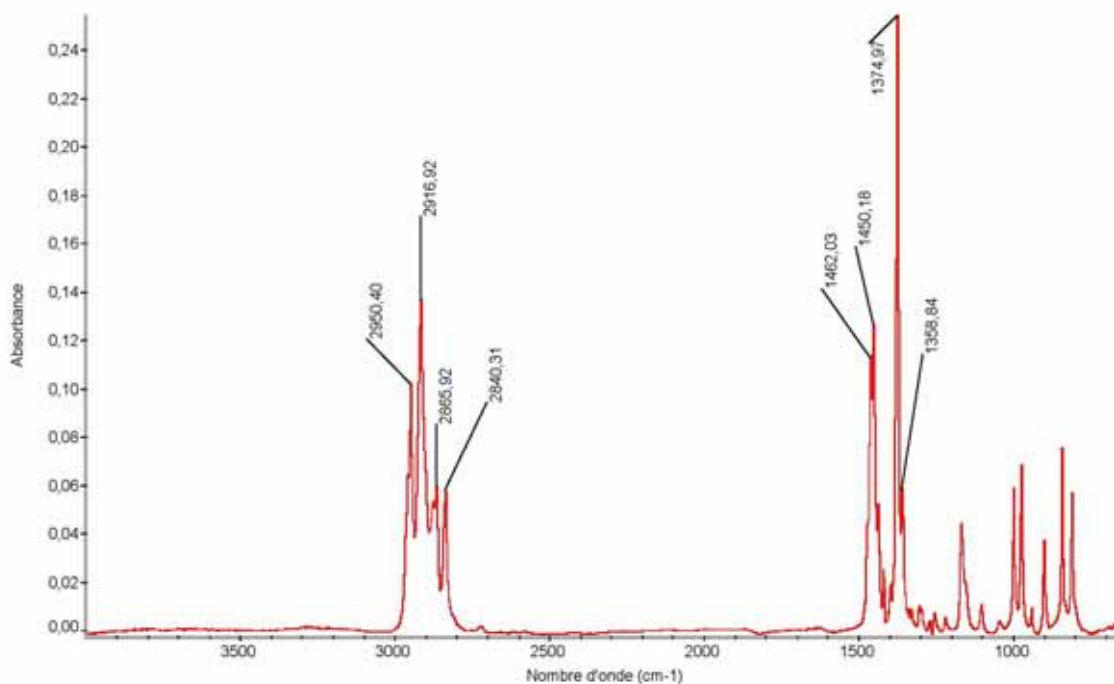


Figure 3.12 : spectrométrie FTIR d'un film de polypropylène non traité.

Nous remarquons la présence de nombreux pics de vibrations, quatre pics situés aux alentours de 2950.40, 2916.92, 2865.92, et 2840.31 cm^{-1} . Ces quatre pics sont attribués respectivement aux vibrations de groupements CH_3 et CH_2 en mode asymétrique, CH_3 et CH_2 en mode symétrique. Les deux pics situés à 1462.03 et 1450.18 cm^{-1} attribués aux vibrations de déformation de groupements CH_3 en mode asymétrique, deux pics relatifs aux vibrations de liaison symétrique du groupement CH_3 situés à 1374.97 et 1358.84 cm^{-1} . Une série de pics attribués aux vibrations des groupements méthyles CH_x avec $x = 1, 2$ et 3 , apparaît entre 600 à 1200 cm^{-1} [35].

3.4.2 Caractérisation des films de polypropylène après traitement :

Les films de polypropylène traités par DBD sont analysés juste après leur traitement par le spectromètre FTIR-ATR pour étudier les modifications apportées à la composition chimique de sa surface sous l'effet de la tension de décharge appliquée. La figure 3.13 représente les spectres FTIR-ATR de la surface de film de polypropylène traité avec différentes tensions DBD.

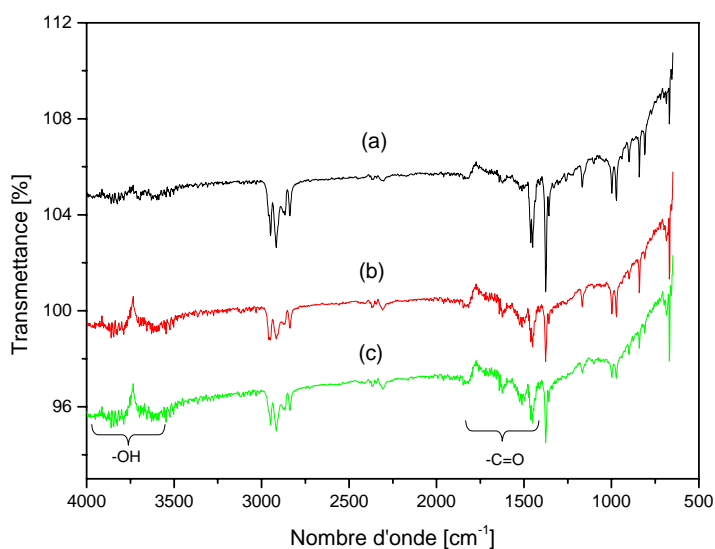


Figure 3.13: Spectres FTIR d'une surface d'un film PP traité avec une tension
(a) 1kv (b) 3kv (c) 4kv ($t=10\text{mn}$, $d = 2\text{ mm}$)

La comparaison du spectre FTIR-ATR relatif à un film de polypropylène non traité avec celui d'un film de PP traité pendant 10mn à une tension de décharge variant de 1 à 4kv dans un espace interélectrode de 2mm, montre clairement la modification de la structure chimique de la surface du polypropylène traité. Ceci se traduit par la génération de nouveaux groupements polaires situés à 1800-1600 cm^{-1} et 3900-3400 cm^{-1} .

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

La présence du groupement carbonyle C=O [38] est observée à travers la présence des deux pics successifs situés entre 1719.56 et 1635.11 cm^{-1} . Une large bande dans la région 3400 et 3900 cm^{-1} a été attribuée aux groupements hydroxyles (-OH) [30]. Ces groupements polaires, qui n'existent pas dans le film de polypropylène non traité, sont probablement dus à l'oxydation de la surface du film de polypropylène traité [38].

Nous remarquons également sur la figure 3.13 que lorsque la tension de décharge augmente les intensités des groupements carbonyles et hydroxyles augmentent, alors que celles des groupements méthyles CH_x avec ($x = 1, 2$ et 3) diminuent. La réactivité du groupe d'hydrogène dans la structure de polypropylène dépend de la nature des atomes C dont elles sont attachées.

La présence de ces groupement méthyles ($-\text{CH}_3$) est connue peut être responsable de la non mouillabilité de nombreux matériaux, ces groupes méthyles ($-\text{CH}_3$) sont typiquement configurées de manière à minimiser l'énergie de surface globale [32], et leur diminution causée par la décharge DBD amène à une amélioration de cette mouillabilité. Une augmentation des groupements carbonyles et hydroxyles dus à l'oxydation de la surface a également été observé par Z.Ziari [30].

L'augmentation de la tension de décharge induit une augmentation des espèces actives réagissant avec la surface du film de polypropylène. Et l'augmentation du temps de traitement permet à ces espèces de réagir plus avec la surface en fonction du temps du traitement, en observant les deux spectres (figures 3.13 et 3.14).

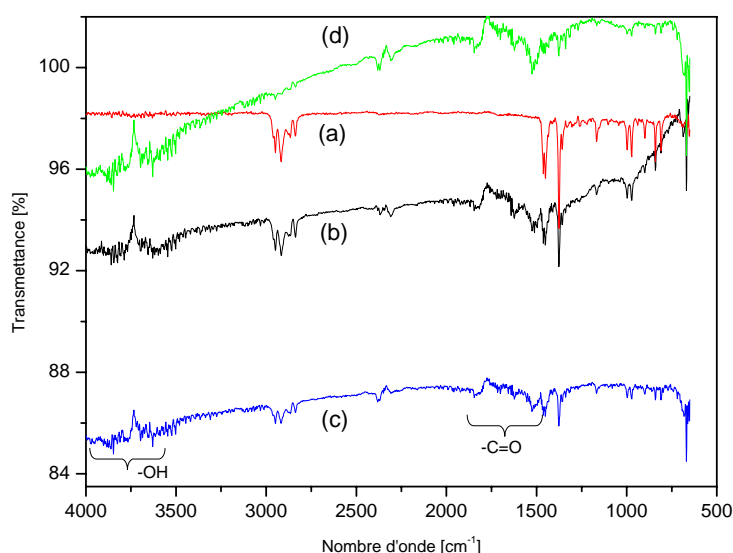


Figure 3.14 : Spectres FTIR d'une surface d'un film PP non traité (a), et un film PP traité avec une tension (b) 1kv (c) 3kv (d) 4kv ($t=20\text{mn}$, $d = 2\text{ mm}$)

Chapitre 3 :

Application du banc de DBD à la modification de la mouillabilité de films de polypropylène

Ceci est montré sur les spectres FTIR-ATR des films de polypropène PP traités pendant 20mn. Nous remarquons qu'une augmentation de la durée de traitement induit une augmentation les intensités des groupements oxydés (carbonyles et hydroxyles) et une plus forte diminution des groupements CH_3 (méthyles). Ces derniers disparaissent complètement à 4kv.

Ceci justifie les résultats déduits de la mesure de l'angle de contact, c'est-à-dire l'oxydation de la surface du film de polypropylène favorise la création des nouveaux groupements chimiques induisant une diminution considérable de l'angle de contact (figure 3.15).

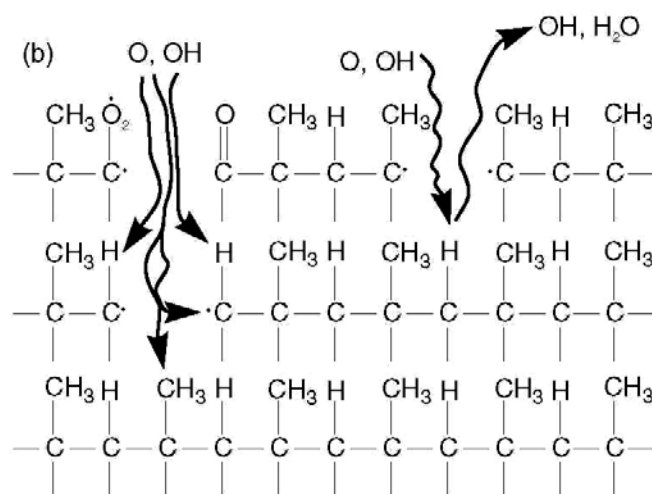


Figure 3.15 : Mécanisme réactionnelle de la surface d'un film de polypropène [32].

La formation des groupements carbonyles et hydroxyles s'explique par l'excitation par le champ électrique de la DBD des molécules d'Oxygène présents dans l'air. Il y aura création de l'oxygène élémentaire (O), de molécules d'Oxygène activées (O_2) et/ou d'ozone (O_3), en même temps que de radicaux libres créés en surface par la dissociation des molécules du polypropylène. Après une période très courte du temps, l'Oxygène activé présent dans l'espace interélectrodes réagit avec la surface activée pour former une surface oxydée et par conséquent une augmentation de l'énergie de surface.

3.5 Conclusion :

La synthèse des résultats expérimentaux montre que le traitement de polypropylène par plasma DBD dont le banc a été conçu et réalisée, conduit à l'amélioration de la mouillabilité de la surface du film traité.

- La diminution de l'angle de contact est induite par une augmentation de la tension appliquée et du temps de traitement, et par une diminution de la distance inter électrode.
- L'analyse FTIR-ATR de la surface du polypropylène traitée DBD et l'identification associée confirme l'existence d'un changement au niveau de la surface et justifie les résultats des mesures de l'angle de contact.

Conclusion Générale :

Le but du travail présenté dans ce mémoire consiste en la mise en œuvre d'un banc de décharge à barrière diélectrique (DBD) en vue de son application pour le traitement de surface des films de polypropylène (PP) et ainsi l'amélioration de leur mouillabilité.

Des mesures de l'angle de contact sur la surface de films de polypropylène ont été effectuées avec ce banc pour des temps de traitement variable de 1 à 20 mn et des tensions de décharge allant jusqu'à 4kV. De ces mesures, nous avons, calculé le travail d'adhésion et d'énergie de surface pour différents liquides de test (l'Eau, le Formamide, le Diiodométhane) et ce, afin de mieux connaître l'évolution de la mouillabilité des films de polypropylène traités et comprendre les mécanismes produisant les modifications de surfaces.

L'évolution de l'angle de contact de surface des films de polypropylène montre une diminution lorsque la tension appliquée et/ou le temps de traitement augmentent. Une diminution de la distance inter électrode induit également une diminution de l'angle de contact. Cette évolution de l'angle de contact en fonction des paramètres explorés montre l'existence d'une modification de la surface des films de PP traités.

L'analyse FTIR-ATR de la surface du polypropylène traitée par DBD a confirmé l'existence d'un changement de surface au niveau de leurs structures chimiques sous la forme de l'apparition de groupement chimiques hydroxyles et carbonyles (OH, et C=O). La présence de ces groupements est peut être due à une oxydation de la surface, activée par l'effet de la décharge DBD au niveau de la surface des films de polypropylène et explique les résultats des mesures de l'angle de contact.

L'analyse des résultats expérimentaux issus des deux méthodes de caractérisation montre que le traitement de polypropylène par décharge à barrière diélectrique (DBD) dont le banc a été conçu et réalisée, conduit à une augmentation de l'énergie de surface et en conséquence à l'amélioration de la mouillabilité de la surface du film traité.

Bibliographie

- [01] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*, Clarendon Press, Oxford (1953)
- [02] A. Sublet « *Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de Couches d'oxyde de silicium* », Thèse de doctorat de L'école polytechnique fédérale de Lausanne ,(2007)
- [03] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, « *Stable glow plasma at atmospheric pressure* » J. Phys. D: Appl. Phys, 21(5), (1988). 838-840
- [04] U. Kogelshatz, « *Atmospheric-pressure plasma technology* », Plasma Phys. Control. Fusion, 46(12B), (2004). B63-B75
- [05] J.P Salanne «*Contrôle du point de fonctionnement des décharges électriques par l'intermédiaire de leur alimentation*» Thèse de doctorat de L'Institut national Polytechnique de Toulouse, (2005)
- [06] U. Kogelshatz « *Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges*» HAKONE VII Int. Symposium On High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Greifswald, Sept 2000.
- [07] U. Kogelshatz, B. Eliasson, W. Egli « *From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges*» Pure Appl.Chem., vol 71, No 10, (1999). pp. 1819-1828
- [08] U. Kogelshatz, «*Dielectric-barrier Discharges : Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications* », Plasma Chem. Plasma Process., 33(1), (2003), 1-46
- [09] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol, “*Non-thermal atmospheric pressure discharges*”, J. Phys. D : Appl. Phys., 38(2), (2005), R1-R24
- [10] C. Sarra-Bournet «*Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux* » Thèse de doctorat de la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, Québec, (2007)
- [11] Y. Laghmich «*Diagnostic et Modélisation d'une décharge à barrière diélectrique pour le contrôle d'écoulement*» Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse,(2007)
- [12] N. Gherardi and F. Massines, « *Mechanisms Controlling the Transition from Glow Silent Discharge to Streamer Discharge in Nitrogen*”, IEEE Trans. Plasma Sci., 29(3), (2001). 536-544
- [13] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, B. J., *Vacuum* 71,(2003), , 417.
- [14] K. Hassouni , F. Massines and J M Pouvesle «*Plasma froids Génération, caractérisation et technologies* » Publication de l'université de Saint-Etienne France (2004) , 49-108
- [15] B. Eliasson and U. Kogelschatz *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (1991) , 309-23
- [16] U. Kogelschatz, B. Eliasson and W. Egli *Invited paper ICPIG*, Toulouse,France ; *J. Phys. IV, Colloque C4*, France C4 (1997) , 47-66
- [17] N. Merbahi «*Luminescence de l'argon et du xénon dans les décharges à barrières diélectriques mono-filamentaires* », Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, (2004)

- [18] U. Kogelschatz, *ABB corporate Research Ltd* (2000).pp 1-7
- [19] J. Salge, “*Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure*”, *Journal de Physique IV*, Editions de Physique, (1995).
- [20] U. Kogelschatz *10th Int. Conf. on Gas Disch. and Appl.* 2, Swansea, Wales, (1992), 972-80
- [21] F. S. Denes, *Progress in Polymer Science*,, 29, , (2004), 816
- [22] Massines F and Gouda G *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1998) 31 3411
- [23] C. Liu, N. Cui, N. M. D. Brown, B. J. Meenan, *Surface and Coatings Technology* (2004), 185, 311.
- [24] N. Y. Cui, N. M. D. Brown, *Appl. Surf. Sci.*, 189 (2002) 31
- [25] E. Croquesel, Thèse de doctorat de l’université Paul Sabatier, Toulouse, (2001)
- [26] O. Bouleghlimat , mémoire de magister à soutenir à l’université de Constantine ,(2009)
- [27] P. Roura, J. Fort, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 420 (2004)
- [28] Derrick O. Njobuenwu, Esio O. Oboho, H. Rhoda Gumus, Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies ISSN 1583-1078 Issue 10, p. 29-38, January-June 2007
- [29] F. Reniers - J.P. Lickes - Y. Geerts *Cours de Chimie des Polymères Chimie générale ; 2002-2003*
- [30] Z. Ziari “ Etude de l’effet d’un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d’un film de polymere” Thèse de doctorat de l’université Mantouri Constantine , (2008)
- [31] N. Delorme «*Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable* » Thèse de doctorat de l’université du MAINE, (2004)
- [32] Rajesh Dorai, Mark J Kushner « *A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges* » *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 - (2003) 666–685
- [33] S. Lerouge « *Stérilisation par plasma à basse pression : Mécanismes et effets sur les polymères biomédicaux* » Thèse de Philosophie Docteur (PhD) de l’université de Montréal , (2000)
- [34] W. Suëtaka, *Surface infrared and Raman spectroscopy : Methods and Applications*, Plenum Press, (1995).
- [35] N. Sellin , Ç. Campos « *Surface composition Analysis of PP Treated by Corona Discharge* » *Materials research* , vol .6, No.2. (2003)
- [36] *Techniques de l’Ingénieur*, Volume AM3320.
- [37] Zhi Fang, Xiangqun Qiu, Yuchang Qiu, «*Dielectric Barrier Discharge in Atmospheric Air for Glass-Surface Treatment to Enhance Hydrophobicity* » *IEEE Transactions on plasma science*, Vol. 34, N°. 4, August 2006
- [38] M.Matsunaga, P.J. Whitney “ *surface changes brought about by corona discharge treatment of polypropylene film and the effect on subsequent microbial colonisation*” *Polymer degradation and stability* 70, (2000) p 325-332
- [39] www.goodfellow.com

Tableau 1 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm-1)
Alcane	CHx <i>stretching</i>	2950-2850
	CHx <i>déformation</i>	1500-1400
	CHx <i>stretching</i>	3050-3000
Insaturé	C=C <i>stretching</i>	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique <i>bending</i>	800-750
	OH <i>stretching</i>	3400 (large)
Alcool	C-O <i>stretching</i> OH <i>déformation</i>	1050-1250 (1aire<2aire<3aire<Phénol)
Cétone	C=O <i>stretching</i>	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O <i>stretching</i>	1710-1700
	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
Acide	C=O <i>stretching</i>	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH <i>déformation</i>	950-900
	COO <i>stretching</i>	1615-1650
Sel de l'acide	<i>antisymétrique</i>	
	COO <i>stretching symétrique</i>	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
	NH <i>stretching</i>	3400-3300 (1aire>2aire)
Amine	NH <i>déformation</i>	1650-1550 (1aire>2aire>Arom.)
	C-N <i>stretching</i>	1350-1250 (1aire<2aire<Arom.)
	NH <i>stretching</i>	3350-3070 (1aire>2aire)
Amide	C=O	1680-1630
	NH <i>déformation</i>	1650-1515 (1aire>2aire)
	C-N <i>stretching</i>	1180-1040 (1aire<2aire)
Nitrile	C≡N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
	S=O	1100-1000
Sulfone	C-S <i>stretching</i>	740-690
	SO2	1380-1300
	C-F	1400-1000