

th. 2000 400

203-6  
1998  
LSS

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

U.F.R. DE CHIMIE

EXCLU DU  
PRÊT  
N° 2257



THESE



pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LILLE I**

*Discipline : Spectrochimie, molécules, solides et réactivité*

présentée par

**Jean-Denis QUENSIERRE**

**Modification de l'énergie libre de surface de corps poreux  
par traitement plasma froid  
Applications industrielles aux articles d'écriture.**

*Directeur de thèse : O. Dessaux*

Soutenue publiquement le xx ---- 1998 devant la commission d'examen :

Président du jury	P. Goudmand
Rapporteur	J. Amouroux
Rapporteur	G. Villoutreix
Examineur	J. Chapelle
Examineur	O. Dessaux
Examineur	B. Mutel
Examineur	F. Wallart
Membre invité	P. Chavatte
Membre invité	J. Duez

# Introduction

## Chapitre 1 : Présentation générale de l'étude

### 1. La porosité et la physico-chimie de surface

1.1. Texture poreuse.....	4
1.1.1. Milieux divisés	
1.1.2. Surface spécifique et porosité	
1.2. Méthodes de caractérisation physico-chimique .....	5
1.2.1. Porosimètre à mercure	
1.2.2. Adsorption gazeuse	
1.2.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	

### 2. L'énergie libre de surface

2.1. Rappels théoriques.....	11
2.1.1. Notions de tension superficielle	
① Condition de stabilité d'une interface	
② Définition	
③ Expressions thermodynamiques	
④ Composantes de la tension superficielle	
2.1.2. Phénomène de mouillabilité	
① Equation de Young	
② Relation de Dupré	
2.2. Mesure de la tension superficielle des liquides.....	15
2.2.1. Détermination de la tension superficielle des liquides	
① Méthode par immersion d'une lame	
② Méthode de l'arrachement de l'anneau	
2.2.2. Détermination des composantes dispersive et polaire	
2.2.3. Influence de la température	
2.3. Angles de contact sur des solides.....	18
2.3.1. Mesures de l'angle de contact sur les solides	
① Mesures goniométriques	
② Mesures tensiométriques	
2.3.2. Hystérésis	
2.3.3. Vieillessement	
2.3.4. Cas des poudres et des solides poreux	

2.4. Calculs de l'énergie libre de surface.....	25
2.4.1. Méthode de la tension de surface critique de Zisman	
2.4.2. Méthode d'état de Good	
2.4.3. Méthode de la moyenne géométrique de Owens, Wendt et Kaelble,	
2.4.4. Méthode de la moyenne harmonique de Wu	
2.4.5. Théorie acide-base	

### 3. Traitements physico-chimiques modifiant l'énergie libre de surface

3.1. Sulfonation.....	31
3.2. Rayonnement ultraviolet.....	32
3.3. Flammage.....	32
3.4. Traitement Corona.....	32

### 4. Traitements plasmas basse pression modifiant l'énergie libre de surface

4.1. Plasma thermique et plasma froid.....	33
4.2. Le plasma de décharge de composés fluorocarbonés appliqué au traitement hydrophobe de polymère.....	34
4.2.1. Les constituants	
① Particules chargées	
② Fluor atomique	
③ Radicaux $CF_x$	
4.2.2. Les paramètres	
① Rapport Puissance / ( Débit x Masse moléculaire), $P_1 / DM$	
② Rapport atomique Fluor /Carbone du monomère	
③ Rapport des densités $CF_x / F$ de la phase gaz	
4.2.3. Effets de l'addition d'un gaz réducteur	
4.2.4. Applications aux matériaux poreux	
4.3. Post-décharge lointaine d'un plasma d'azote appliquée au traitement hydrophile de polymère.....	40
4.3.1. Les espèces prédominantes	
① $N(^4S)$	
② $N_2(B^3\Pi_g)$	
③ $N_2(A^3\Sigma_u^+)$	
④ $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	
4.3.2. Effet de l'addition d'oxygène sur la PDL	
4.3.3. Applications aux matériaux poreux	

## Chapitre 2 : Les articles d'écriture, comment ça marche ?

### 1. Les principes de fonctionnement

1.1. Description des différents organes.....	46
1.2. La capillarité, principe moteur.....	47
1.2.1. La capillarité statique	
1.2.2. La capillarité dynamique	
1.2.3. Le problème de la coulure	
1.3. Les objectifs.....	51

### 2. Le substrat

2.1. Méthodes de caractérisation.....	53
2.1.1. Microscopie électronique à balayage	
2.1.2. Porosimétrie à mercure	
2.1.3. Adsorption gazeuse	
2.1.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	
2.1.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	
2.1.6. Tensiométrie	
2.2. Le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire.....	57
2.3. Caractérisations physico-chimiques des substrats plans.....	58
2.4. Caractérisations des poudres et des matériaux frittés.....	62
2.4.1. Les poudres	
2.4.2. Les pointes	
2.4.3. Les manchons	
2.4.4. L'homogénéité du facteur de tortuosité	

### 3. Techniques de validation industrielle

3.1. Mesure de la longueur d'écriture.....	79
3.2. Test d'encrage.....	79
3.3. Test de coulure, tenue en température.....	80

## Chapitre 3 : Traitements hydrophobes appliqués aux manchons

<b>1. Dispositif expérimental</b>	
1.1. Monomères fluorés et gaz porteur.....	81
1.2. Réacteur de décharge.....	82
1.2.1. Dispositif commun au traitement des plaques et des poudres	
1.2.2. Dispositif spécifique au traitement des poudres	
1.3. Conditions expérimentales.....	85
<b>2. Etude paramétrée de la fluoration</b>	
2.1. Nature du monomère.....	86
2.1.1. Spectrométrie IRTF	
2.1.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par RX	
2.1.3. Tensiométrie	
2.2. Puissance.....	91
2.3. Débit de monomère.....	93
2.4. Taux d'hydrogène additionné.....	94
<b>3. Etude sur les matériaux poreux utilisé industriellement</b>	
3.1. Traitement de pièces poreuses.....	98
3.2. Traitement de poudres.....	99
3.2.1. Conditions de traitement	
3.2.2. Effet du chauffage sur la surface du matériau	
① Etude XPS	
② Evolution des énergie libres de surface	
③ Interprétation des résultats	
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>107</b>

## Chapitre 4 : Traitements hydrophiles appliqués aux pointes

<b>1. Etude préliminaire de faisabilité.....</b>	<b>108</b>
<b>2. Réacteur industriel</b>	
2.1. Caractéristiques.....	113
2.2. Déroulement d'un cycle de traitement.....	115
2.3. Contrôle qualité.....	115
<b>3. Etude paramétrée en vue d'optimiser le traitement</b>	
3.1. Taux d'oxygène.....	116
3.2. Puissance micro-onde .....	118
3.3. Débit d'azote.....	121
3.4. Temps de traitement.....	122
3.5. Bilan.....	123
<b>4. Mise au point d'un réacteur en 915 MHz</b>	
4.1. Cavité micro-onde.....	124
4.2. Dispositif expérimental.....	126
4.2.1. Sources plasmas	
4.2.2. Diagnostiques spectroscopiques	
4.3. Etude de la décharge 915 MHz.....	131
4.3.1. Puissance thermique globale	
4.3.2. Spectroscopie d'émission dans la décharge 915 MHz	
4.4. Performances comparées des deux sources plasma.....	134
4.4.1. Post-décharge d'azote pur	
① Densité d'azote atomique	
② Excitation vibrationnelle	
4.4.2. Effet de l'addition d'oxygène	
① Etablissement des lois de variation de $[N(^4S)]$	
② Décroissance de $[N(^4S)]$	
③ Croissance de $[N(^4S)]$	
④ Incidence de la source plasma sur $[N(^4S)]$	
4.5. Comparaison de l'efficacité des traitements hydrophiles.....	142
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>143</b>

<b>Conclusion</b>	<b>145</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>148</b>
<b>Annexe I : Calcul de la température vibrationnelle</b>	<b>157</b>
<b>Annexe II : Calcul de la température rotationnelle</b>	<b>162</b>
<b>Annexe III : Evolution de la densité électronique</b>	<b>164</b>
<b>Brevets, articles et communications personnels</b>	<b>167</b>

## Introduction

L'essor actuel des technologies de traitement de surface de polymère correspond à une attente industrielle croissante dans de nombreux secteurs d'activité tels que l'automobile, le textile, les télécommunications, l'optique, la décoration, les biomatériaux, etc ... En termes économiques et environnementaux, les plasmas basse pression se positionnent favorablement par rapport aux techniques traditionnelles par voie humide ou par abrasion mécanique. Les traitements plasma sont une solution adaptée pour résoudre des problèmes variés parmi lesquels nous pouvons citer la perméabilité membranaire, l'adhésion, le mouillage ou la compatibilité biologique des plastiques. Par ces procédés, même sur des pièces en volume de géométrie complexe, une bonne homogénéité de traitement peut être obtenue. Aussi, concernant notre projet industriel de traitement en grand nombre de petites pièces poreuses en polyéthylène notre choix s'est naturellement porté sur les plasmas froids en basse pression.

Notre domaine d'application porte sur les articles d'écriture de grande série. L'objectif de ce travail est de substituer à deux éléments préexistants, la pointe et les chicanes, des pièces poreuses assurant une fonction équivalente dans le transport et la régulation de l'encre. Ce projet est lié à une double volonté de la société CONTE, premièrement diminuer le prix de revient de ces pièces, tout en assurant, deuxièmement l'intégration des procédés de fabrication de ces éléments pour asseoir l'autonomie de production de l'entreprise pour l'ensemble de l'article d'écriture. Ceci n'était pas le cas antérieurement, en effet, les pièces substituées étaient fournies par des entreprises extérieures au groupe industriel BIC.

Le frittage de pièces macroporeuses à partir de différentes poudres de polyéthylène à ultra haut poids moléculaire, permet la substitution :

- d'une part, des pointes préexistantes constituées de fibres textiles encollées par une pièce poreuse de forme identique, de mouillabilité importante vis à vis des encres d'écriture.

- d'autre part, des chicanes composées de petites lames parallèles (ces pièces réalisées en injection sont délicates et coûteuses de fabrication) par des manchons poreux. Ces manchons doivent être caractérisés par un gradient radial d'énergie libre de surface décroissant du centre à la périphérie du cylindre pour annuler les augmentations du débit d'encre et éviter ainsi la coulure de l'article d'écriture.

Le premier chapitre situe le cadre général de l'étude. La notion de porosité et les méthodes de caractérisation physico-chimique qui lui sont liées sont définies. Notre principal souci étant de quantifier et de modifier la mouillabilité de nos matériaux poreux vis à vis d'encres d'écriture, une attention toute particulière est accordée à l'énergie libre de surface, quantité étroitement liée aux propriétés de mouillage. Elle est abordée aussi bien d'un point de vue théorique qu'analytique.

Pour positionner nos procédés nous rappelons brièvement quelques techniques conventionnelles de modification de l'énergie libre de surface. Une présentation des deux types de plasma froid utilisés dans ce travail, à savoir la décharge de composés

organo-fluorés et la post-décharge lointaine d'azote, clôt ce chapitre bibliographique. Nous nous attachons à présenter les espèces prédominantes de la phase gaz ainsi que l'effet sur la répartition de celles-ci de l'ajout, avec le gaz plasmagène, de gaz réducteur dans une décharge fluorée ou d'oxygène dans une post-décharge lointaine d'azote et nous indiquons des applications dans le domaine des matériaux poreux..

Le second chapitre est consacré à notre domaine d'application, les articles d'écriture. Nous décomposons un feutre en ces différents organes pour en comprendre son fonctionnement, où le principe moteur est la capillarité. En préambule à l'étude du substrat, les différentes techniques expérimentales d'analyse utilisées sont présentées. Tour à tour sont développées les caractéristiques physico-chimiques des matériaux plan, des pointes et des manchons ainsi que celles des poudres utilisées dans la fabrication par frittage de ces pièces industrielles. Après traitement, les pointes et les manchons sont montés sur des articles d'écriture dont les performances sont appréciées par différents tests d'encre et de mesure de longueur d'écriture que nous présentons en fin de chapitre.

Le traitement hydrophobe des manchons est développé dans le troisième chapitre. Dans un premier temps, nous décrivons le dispositif expérimental de décharge capacitive utilisé avec des composés fluorés pour abaisser la mouillabilité des échantillons (plaques, manchons poreux et poudre). L'évolution de l'énergie libre de surface est étudiée sur des plaques en fonction de différents paramètres de traitement (nature du monomère, puissance, débit et taux de gaz réducteur additionné). Cette étude nous permet de définir qualitativement les conditions de traitement des manchons susceptibles de répondre aux propriétés de régulation de l'encre recherchées industriellement, un ajustement de ces paramètres est effectué au regard des résultats obtenus par les tests d'écriture. Le traitement a par ailleurs été envisagé directement sur les poudres, en amont de la fabrication des manchons. Le traitement hydrophobe des poudres engendre des difficultés de frittage (nécessité d'augmenter la température et le temps de cuisson par rapport aux poudres non-traitées) et le manchon ainsi moulé présente une énergie libre de surface élevée. Ces résultats nous ont conduits à étudier l'effet du chauffage sur la surface du matériau.

Le dernier chapitre a trait aux traitements hydrophiles effectués sur les pointes. Lors de l'étude préliminaire de faisabilité, l'augmentation de la mouillabilité des pièces industrielles par un traitement en post-décharge lointaine d'azote présente d'excellents résultats qui nous ont incités à réaliser personnellement un dispositif industriel. Les caractéristiques du réacteur industriel sont présentées ainsi que le déroulement détaillé d'un cycle de traitement qui est utilisé en production sur le site industriel. Dans l'optique de connaître l'évolution de l'énergie libre de surface du matériau et de ses composantes, en fonction des paramètres de traitement, une étude est effectuée avec cette enceinte de production. La synthèse de ces résultats permet d'optimiser le cycle de traitement.

Pour élargir les capacités de traitement en volume, une nouvelle source micro-onde, caractérisée par une section importante de la décharge (100 mm) et par une fréquence d'excitation plus faible (915 Mhz au lieu de 2450 MHz), est mise au point. Un bilan thermique et une étude en spectroscopie d'émission sont effectués dans une décharge

d'azote. Ils sont complétés par un suivi spectroscopique de la post-décharge lointaine d'azote, où une attention particulière est portée sur l'effet de l'addition de débits croissant d'oxygène. Enfin, l'efficacité des traitements hydrophiles est testée pour différentes conditions avec cette source en comparaison avec une autre précédemment utilisée au laboratoire.

Et maintenant que la trame est posée,  
nous pouvons commencer à tisser l'histoire...

## Chapitre 1: Présentation générale de l'étude

*Avant d'aborder l'étude des modifications de l'énergie libre de surface de corps poreux par plasma froid, il convient de préciser les différentes notions abordées par ce travail.*

*En premier lieu, il apparaît nécessaire pour définir le matériau de développer les méthodes de caractérisation qui nous permettent d'accéder à sa structure physique et la nature chimique de sa surface. Dans notre application, pour caractériser l'affinité du matériau vis à vis de différentes encres industrielles, nous faisons appel à la notion d'énergie libre de surface. Cette dernière fait l'objet d'un développement propre tant du point de vue théorique que du point de vue des méthodes d'acquisition et de calculs. Les différents procédés de traitements physico-chimique permettant la modification de l'énergie libre de surface sont rappelés ainsi que des exemples appliqués aux matériaux poreux. Les plasmas froids semblent pouvoir répondre au double objectif industriel de ce projet : d'une part, par un traitement en post-décharge d'azote, augmenter la mouillabilité de pièces poreuses en polyéthylène vis à vis d'une encre à base d'eau, d'autre part, moduler l'affinité de pièces poreuses comparables par rapport à une encre à base d'alcool, par un traitement fluoré en décharge. Les principales espèces actives et réactions prédominantes mises en jeu dans ces deux types de procédé sont discuté*

### 1. La porosité et la physico-chimie de surface

La présent travail bibliographique concerne l'analyse de solides poreux issus de poudres faiblement divisées (taille de grains de 10 à 10<sup>2</sup> µm). La connaissance de la texture poreuse (surface spécifique, porosité, rayon des pores, distribution de la taille des pores, forme des pores) est souhaitable d'une part pour la connaissance des phénomènes liés à la diffusion (ou à la rétention) par capillarité du solvant dans les pièces poreuses, d'autre part pour quantifier les éventuelles modifications des caractéristiques physiques des matériaux poreux par le ou les traitements gazeux.

#### 1.1. Texture poreuse

##### 1.1.1. Milieux divisés

Pour se rendre compte de l'état de division et de la petitesse de la texture, imaginons un cube de 1 cm<sup>3</sup>, en coupant les arêtes en 10 parties égales on obtient 1000 petits cubes, la surface du produit est passée de 6 cm<sup>2</sup> à 60 cm<sup>2</sup>. Nous pouvons renouveler l'opération plusieurs fois (Tab.1-1).

Arête élémentaire $\mu\text{m}$	Nombre de parties pour $1 \text{ cm}^3$	Surface volumique $\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$
$10^4$	1	0,0006
$10^3$	$10^3$	0,006
$10^2$	$10^6$	0,06
10	$10^9$	0,6
1	$10^{12}$	6
$10^{-1}$	$10^{15}$	60

Tableau 1-1 : surface volumique d'un cube n fois divisé.

En première approximation, les grains de poudre sont assimilables à des sphères de diamètre  $d$ . Soit  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon. Nous avons  $n$  particules de masse  $\frac{n\pi d^3 \rho}{6}$  qui ont une surface externe de  $n\pi d^2$ .

### 1.1.2. Surface spécifique et porosité

Nous distinguons la surface spécifique  $s_p$  (ou aire massique) de la surface apparente, liée aux dimensions extérieures de l'échantillon. Dans notre application, elle correspond à la surface de contact "réelle" avec le liquide. Un ordre de grandeur de la surface spécifique de nos matériaux est donné par le rapport de la surface externe sur la masse :

$$s_p = \frac{6}{\rho d} \quad \text{Soit } s_p = 0,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{avec } r = 20 \mu\text{m} \text{ et } \rho = 0,94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Ces surfaces spécifiques sont très faibles comparées à celles rencontrées en catalyse qui sont de l'ordre de la centaine de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Généralement on définit un matériau comme *microporeux* lorsqu'il est constitué de pores ayant un rayon inférieur à 2,5 nm, *macroporeux* pour un rayon supérieur à 50 nm, et *mésoporeux* pour un rayon intermédiaire. La porosité  $\varepsilon$  est le volume poreux  $V$  divisé par le volume total. Soit, en désignant  $V_{\text{mat}}$  le volume de matière :

$$\varepsilon = \frac{V}{V + V_{\text{mat}}} \quad \text{où} \quad V_{\text{mat}} = \frac{\text{masse}}{\rho}$$

Nous distinguons une porosité ouverte c'est à dire facilement accessible aux molécules et une porosité fermée inaccessible. Seule la porosité ouverte est mesurée par les méthodes décrites ci-après. Elle pourra être comparée avec la porosité totale obtenue après mesure de la densité apparente.

## 1.2. Méthodes de caractérisation physico-chimique

Différentes méthodes de caractérisation physiques (porosimétrie, adsorption gazeuse) et physico-chimiques (spectroscopie de photoélectrons) sont abordées, un développement propre faisant suite à ce paragraphe est consacré à la tensiométrie qui permet d'accéder à l'énergie libre de surface.

### 1.2.1. Porosimétrie à mercure

La technique est basée sur le principe que tout liquide non-mouillant (on utilise généralement le mercure) peut pénétrer dans les pores d'un corps poreux sous l'effet d'une pression  $p$  exercée sur le liquide,  $p$  est d'autant plus grande que le rayon de pore  $r$  est petit.

On définit :  $\gamma_L$  tension superficielle du liquide ( $\approx 484 \text{ mN.m}^{-1}$  pour le mercure).

$\theta$  angle de contact du liquide avec le matériau. Cet angle doit être déterminé, il est en général compris entre  $130$  et  $155^\circ$  pour le mercure.

L'équation de Washburn et Jurin [Wash1] donne le rayon de pore:

$$p r = - 2 \gamma_L \cos\theta \quad (1-1)$$

Pour une pression donnée, donc une taille de pore, il suffit de mesurer la quantité de liquide (mercure) disparue pour obtenir le volume cumulé des pores d'une taille donnée. En faisant varier la pression, on obtient ainsi la distribution en volume en fonction du rayon de pore. Le porosimètre est constitué d'un capillaire dont une des extrémités est reliée au matériau baignant dans le mercure. Le volume pénétré dans les pores est mesuré par la variation de la capacité du condensateur formé par le mercure dans le capillaire et l'extérieur du capillaire enduit d'un dépôt métallique.

La précision de la mesure dépend de la bonne connaissance de l'angle de contact, de l'exactitude de la mesure de la pression, du dégazage complet du matériau avant mesure et de la pureté du mercure (présence de graisse, d'eau, d'oxyde de mercure).

L'hystérésis de la courbe intrusion et extrusion du mercure en fonction de la pression apporte éventuellement des informations sur la forme des pores. Il peut révéler des problèmes de compressibilité du solide analysé (écrasement), qui seront croissants avec l'augmentation de la pression. Le coefficient  $\beta$  de compressibilité du solide (et du mercure) varie linéairement avec la pression [With1] :  $\beta = \beta_0 + \beta_1 p$ .

Si on imagine un modèle de pores en forme de fioles (Fig.1-1), en intrusion, la pression de mercure correspond à la section étroite d'entrée. Par contre en extrusion, cette pression correspond à la section la plus importante du corps, les courbes dans ce cas présentent une hystérésis.

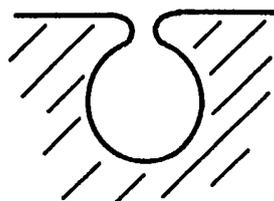


Figure 1-1 : Pore en forme de fiole, goulot étroit et corps de large section

La détermination de la surface s'effectuera selon la forme théorique choisie. Ce choix peut s'orienter par microscopie électronique à balayage. Nous pouvons distinguer deux formes :

- La sphère parfaite  $S = (\text{volume} \times 6) / \text{section}$
- Le cylindre (d'élongation deux)  $S = (\text{volume} \times 4) / \text{section}$

Par une mesure hydrostatique, le porosimètre au mercure détermine le volume "extérieur" de l'échantillon poreux, connaissant sa masse, la densité apparente est calculée. Cette densité rapportée à la densité réelle (massique) du matériau nous permet d'accéder à la porosité. D'un point de vue pratique, un appareil pouvant travailler au-dessous de la pression atmosphérique est nécessaire quand la taille des pores des échantillons est supérieure au micromètre. Remarquons enfin que la méthode est destructive.

### 1.2.2. Adsorption gazeuse

A une température donnée, la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface du matériau est mesurée en fonction du rapport  $p / p_0$  ( $p$ , la pression relative;  $p_0$ , la pression de vapeur saturante), une isotherme d'adsorption est ainsi obtenu. Cette dernière est divisée en quatre domaines qui sont détaillés ci-après [Char1].

En augmentant progressivement la pression relative de vapeur, l'aire spécifique est déterminée, une multicouche se forme puis un phénomène de condensation capillaire. Ce dernier correspond au remplissage de condensat des petits pores, dans un premier temps, puis progressivement de ceux de taille de plus en plus grande.

La relation de Kelvin (1-2) donne la relation entre le volume de condensat et le rayon de pore  $r_k$  :

$$r_k = \frac{-2 \gamma V \cos \theta}{R T \ln \frac{p}{p_0}} \quad (1-2) \quad \left| \begin{array}{l} R \text{ Constante des gaz parfaits} \\ V \text{ Volume molaire du condensat} \end{array} \right.$$

En faisant correspondre pour un rayon de pore donné le volume de condensat ou mieux le pourcentage en volume du volume libre de l'échantillon, la distribution en taille des pores est dressée. Nous distinguons différents domaines sur l'isotherme d'adsorption. En deçà de  $p / p_0 = 0,35$ , seuls des phénomènes de physisorption interviennent, au-delà la condensation capillaire se manifeste.

- Domaine I  $p / p_0 < 0,03$

La quantité de gaz adsorbée  $q_{ads}$  est directement proportionnelle à la pression relative.

$$q_{ads} = k \frac{p}{p_0} \quad \text{avec } k \text{ la constante de Henry}$$

- Domaine II  $\text{autour de } p / p_0 = 0,1$

Le second domaine correspond à la formation de la monocouche adsorbée. A partir de celui-ci, le nombre de molécules  $n$  nécessaire à la formation de la monocouche sur toute la surface de l'échantillon est déterminé avec  $q_m$  la quantité de gaz correspondante. La surface

spécifique est obtenue en multipliant  $n$  par la surface qu'occupe une molécule d'adsorbat (pour exemple une molécule d'azote à la température de l'azote liquide occupe  $16.2 \text{ \AA}^2$ ). La chaleur d'adsorption nécessaire à la formation de la monocouche est notée  $E_1$ .

- Domaine III  $p / p_0 < 0,35$

Dans ce domaine de pression, les couches successives faisant suite à la monocouche s'adsorbent. La chaleur d'adsorption nécessaire à leur formation équivaut à la chaleur de liquéfaction  $E_\ell$ . En prenant en compte les domaine II et III (formation partielle de couches postérieures à la monocouche, domaine considéré comme linéaire) c'est à dire pour  $0,1 < p / p_0 < 0,35$  nous accédons à  $q_m$  par la transformée linéaire de B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller):

$$\frac{p/p_0}{\left(1 - p/p_0\right) q_{ads}} = \frac{c-1}{q_m c} \cdot p/p_0 + \frac{1}{c q_m} \quad (1-3)$$

avec  $c$ , la constante définit par  $c = \exp \frac{E_1 - E_\ell}{RT}$

Généralement pour le calcul de  $q_m$  l'équation (1-3) est simplifié en considérant  $c$  grand aussi l'équation BET devient :

$$\frac{p/p_0}{\left(1 - p/p_0\right) q_{ads}} = \frac{1}{q_m} \cdot p/p_0 \quad (1-4)$$

- Domaine IV  $0,35 < p / p_0 < 0,5$

Ce domaine correspond à la formation de la multicouche. S'il n'y a pas de condensation capillaire, toute les énergies d'adsorption sont homogènes et équivalentes à la chaleur de liquéfaction. Au delà du domaine IV, apparaît la condensation capillaire par le remplissage des petits pores puis des plus grands. Dans ce cas, on accède à la répartition du rayon de pore  $r_k$  par la relation de Kelvin (1-2) en mesurant le volume de condensat.

### 1.2.3. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X est basée sur l'émission d'électrons de la surface d'un matériau suite à son irradiation par des photons de grande énergie ( $200 \text{ eV} < h\nu < 1500 \text{ eV}$ ). Ces électrons émis des niveaux de coeur ont une énergie caractéristique de l'atome dont ils sont issus, ayant peu de capacité à pénétrer la matière (perte d'énergie cinétique par collisions inélastiques) seuls les électrons "a" proches de la surface ont une probabilité d'être compté (Fig. 1-2) ce qui explique la faiblesse de la profondeur d'analyse

(10 nm). La mesure de l'énergie cinétique du photoélectrons  $E_c$  permet d'obtenir l'énergie de liaison de l'orbitale de coeur  $E(K)$  :

$$E(K) = h\nu - E_c \quad (1-5)$$

Le spectre des énergies de liaisons des électrons permet l'identification et le dosage des atomes dont ils sont issus (seuls l'hydrogène et l'hélium ne possédant que des électrons de valence ne peuvent être détectés). Lors de leur extraction du matériau les électrons perdent durant leur parcours une partie de leur énergie cinétique par collisions inélastique, cette perte explique le bruit et le fond des spectres d'énergie. La concentration des différents éléments de surface peut être déterminée par la mesure des intensités relatives des pics photoélectriques(normalisées généralement pour les polymères sur le carbone aliphatique de  $C_{1s}$ ), corrigée par les facteurs de sensibilité.

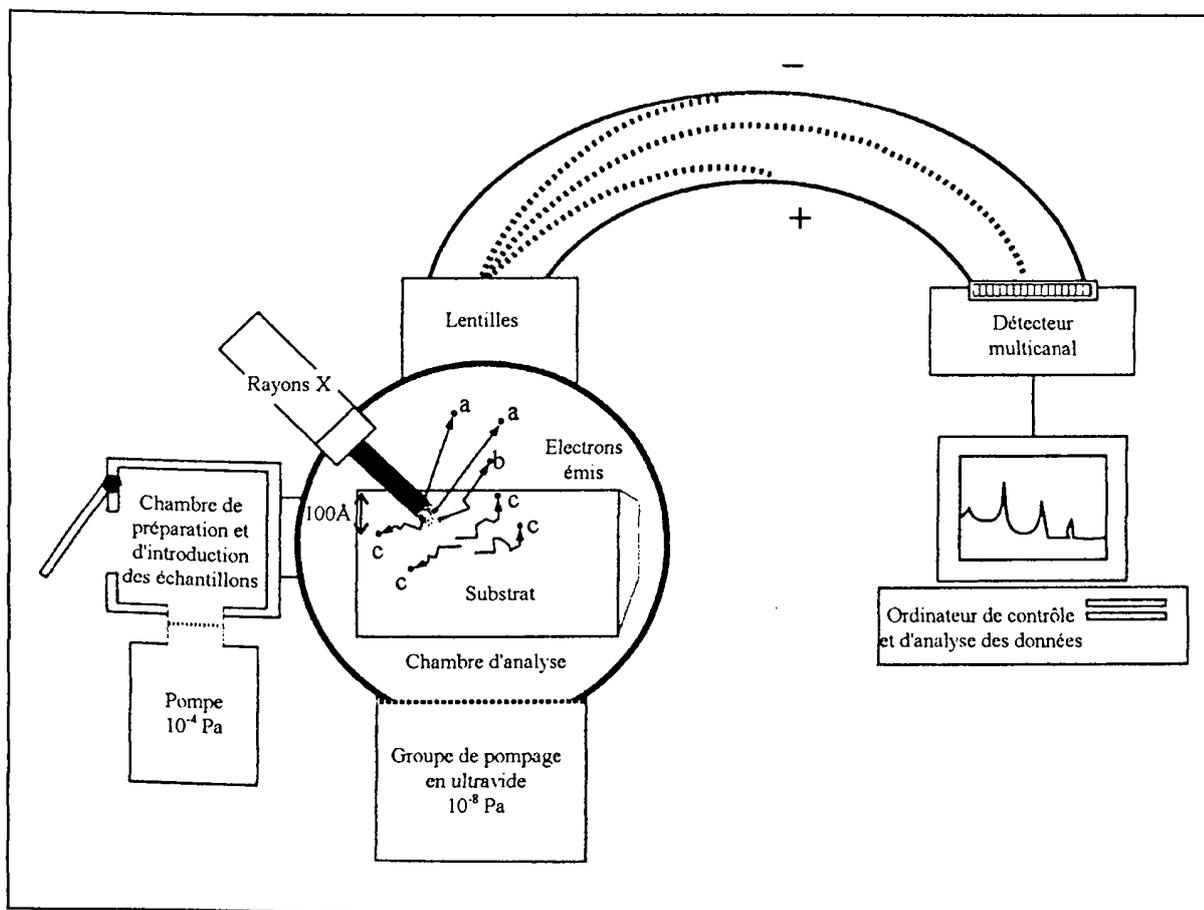


Figure 1-2 : Schéma d'un appareillage de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Seuls les électrons a émis proche de la surface ne perdent pas d'énergie, ils contribuent au signal. Les électrons b perdent une partie de leur énergie par collisions inélastiques mais celle-ci est encore suffisante pour que les électrons s'extraitent de la surface, de fait ils contribuent au signal de fond. Les électrons c plus profonds perdent leur énergie par collisions, ils n'émergent pas de la surface, ils ne participent pas au signal [Ratn1].

Le signal enregistré est fonction du matériau et des caractéristiques instrumentales. Lorsque le signal est intégré sur une épaisseur infinie vis à vis du libre parcours moyen du photoélectron, en supposant la surface propre et homogène, la quantité de photoélectrons I détectés par seconde pour l'orbital d'un atome est donnée par la relation :

$$I = N F \sigma \Phi y A T \lambda \quad [\text{Agos2}] (1-6)$$

avec

- N : concentration atomique
- F : flux de photons incident à une énergie donnée
- $\sigma$  : section efficace totale de photoionisation
- $\Phi$  : facteur instrumental d'efficacité angulaire
- y : efficacité de production de photoélectrons à une énergie donnée
- A : surface d'analyse du matériau
- T : efficacité de détection des photoélectrons
- $\lambda$  : libre parcours moyen des photoélectrons

Polymère	Structure (énergie de liaison en eV)
Polyethylene	$\text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \text{---}$ 285.0
Poly(vinyl fluoride)	$\text{---} \text{CFH---CFH---} \text{---}$ 288.4
Poly(vinylene fluoride)	$\text{---} \text{CFH---CH}_2\text{---CFH---CH}_2\text{---} \text{---}$ 288.0    285.9
Poly(vinylidene fluoride)	$\text{---} \text{CH}_2\text{---CF}_2\text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---} \text{---}$ 286.3    290.8
Polytrifluoroethylene	$\text{---} \text{CF}_2\text{---CFH---CF}_2\text{---CFH---} \text{---}$ 291.6    289.3
Polytetrafluoroethylene	$\text{---} \text{CF}_2\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---} \text{---}$ 292.2
Polyhexafluoropropylene	$\text{---} \text{CF}_3\text{---CF---CF}_2\text{---} \text{---}$ 293.7    289.8    291.8
Poly(vinyl chloride)	$\text{---} \text{CH}_2\text{---CHCl---CH}_2\text{---CHCl---} \text{---}$ 285.0    286.3

Figure 1-3 : Energie de liaison du niveau de coeur de C<sub>1s</sub> de divers polymères [Chan1]

L'intensité  $I_z$  d'un photopic issu d'une profondeur  $z$  du matériau est corrigée suivant (1-7). Remarquons que les photopics situés à une profondeur inférieure ou égale à  $3\lambda$  contribuent à 95% du signal.

$$I_z = I \left[ 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \right] \quad (1-7) \text{ [Chan1]}$$

Le libre parcours moyen des photoélectrons dépend du matériau et de l'énergie cinétique du rayonnement X selon  $\lambda \approx (E_c)^n$ . Aussi, l'analyse des aires des différents photopics est semi-quantitative ce qui permet de s'affranchir de  $\lambda$ ,  $y$  et  $T$  qui dépendent de  $E_c$  :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A y_A T_A \lambda_A}{N_B \sigma_B y_B T_B \lambda_B} \cong \frac{N_A \sigma_A}{N_B \sigma_B} \left( \frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^m \quad (1-8)$$

avec  $m$  la fonction de l'appareillage

De faibles déplacements chimiques des électrons de coeur sont observés (jusqu'à quelques eV) dépendant de l'environnement chimique de l'atome. La comparaison de ce déplacement selon ceux de composés de référence permet de mettre en évidence le type de liaison en surface du matériau (Fig. 1-3).

## **2. L'énergie libre de surface**

Nous rappellerons quelques notions de base avant d'exposer les méthodes de détermination des tensions de surface et des angles de contact. Les différents modèles d'exploitation de ces derniers permettront d'accéder à l'énergie de surface d'un solide. De plus, nous aborderons les phénomènes d'absorption des poudres ou des solides poreux, qu'il est possible de quantifier par une mesure statique, en prenant en compte les paramètres de viscosité du liquide et de porosité du solide.

### **2.1. Rappels théoriques**

L'étude de la surface d'un solide se fait par le biais de mesures de mouillabilité, on s'intéresse alors aux différentes interactions possibles entre le solide et le liquide. Nous expliciterons les expressions thermodynamiques de la tension superficielle d'un liquide et de l'énergie libre de surface d'un solide.

#### **2.1.1. Notions de tension superficielle**

Nous nous placerons dans le cas simple d'un système à un constituant : une interface liquide pur - gaz.

## ① Condition de stabilité d'une interface

A la surface d'un liquide, une molécule subit l'attraction importante des autres molécules à l'intérieur du liquide (Fig.1-4) et l'attraction faible de la phase gaz. Aussi, la surface a une tendance à se restreindre et le liquide atteint une surface minimale compatible avec les liaisons. En effet, le système tend à minimiser son énergie libre de formation, celle-ci doit être positive pour que l'interface soit stable.

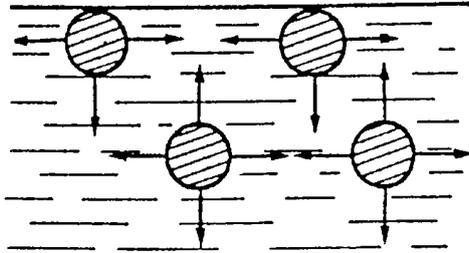


Figure 1-4 : Forces s'exerçant sur les molécules d'un liquide près de la surface et à l'intérieur

## ② Expressions thermodynamiques

Le travail est directement lié à la variation du volume  $dV$  et à la variation de l'aire de l'interface  $dA$  :

$$dW = \gamma dA - p dV \quad (1-9)$$

$\gamma$	Tension de surface
$P$	Pression

La tension de surface se définit alors comme le travail par unité de surface :

$$\gamma = \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right)_V \quad (1-10)$$

En appliquant le premier principe de la thermodynamique et en admettant la réversibilité de la transformation, la variation de l'énergie interne s'exprime :

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i d n_i \quad (1-11)$$

$U$	Energie interne totale
$T$	Température
$\mu_i$	Potentiel chimique de l'espèce $i$
$n_i$	Nombre de mole de l'espèce $i$
$S$	Entropie

$$\text{De même la variation d'énergie libre } F : dF = \gamma dA + \sum_i \mu_i d n_i - S dT - p dV \quad (1-12)$$

Nous en déduisons l'expression de la tension superficielle [Ip1] [Chau1] :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad (1-13)$$

$\gamma_v$  se définit comme la variation d'énergie libre par unité de surface associée à la formation de l'interface (liquide pur - gaz dans notre cas), exprimée en  $\text{mJ.m}^{-2}$  ou comme une force par unité de longueur qui s'oppose à la rupture de la surface du liquide, exprimé en  $\text{mN.m}^{-1}$ . Ces deux définitions correspondent à la même équation de dimension.

La variation d'enthalpie libre G s'écrit :  $dG = -S dT + V dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$  (1-14)

Nous en déduisons : 
$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i}$$
 (1-15)

Pour les solides, l'aire ne peut pas être modifiée sans un changement du potentiel chimique. Aussi le travail lié à la modification de l'aire A s'exerce contre les forces élastiques au sein du solide. Dans ce cas, il est délicat de faire la part des choses lors de l'élongation de surfaces solides entre les mécanismes purement de surface et ceux internes au matériau.

### ③ Composantes de la tension superficielle

Au sein d'un composé différents types d'interaction sont susceptibles de coexister : dispersive (d), polaire (p), ionique (i), covalente (c), liaisons hydrogène (h) ... En supposant qu'elles agissent sans interaction, l'énergie libre de surface est la somme de ces différentes composantes :

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p + \gamma_i + \gamma_c + \gamma_h + \dots$$

Les forces dispersives sont présentes dans tous les atomes et molécules. Ces molécules présentent à chaque instant un moment dipolaire dû aux mouvements relatifs des électrons et des noyaux. En moyenne le moment électrique de la molécule est nul, néanmoins elle présente à chaque instant un moment électrique agissant sur les molécules voisines en créant des dipôles induits et des forces d'attraction. Fowkes [Fowk1] a le premier introduit le fait que celles-ci étaient le résultat de l'asymétrie des charges autour des noyaux atomiques. Aussi, il définit l'énergie interfaciale entre les phases 1 et 2 comme étant :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$$
 (1-16)

Les forces polaires existent seulement dans certaines molécules. Elles sont issues de la différence d'électronégativité entre les différents atomes d'une même molécule. Une molécule dipolaire crée un champ électrique dans son voisinage et ce champ électrique polarise les molécules qui s'y trouvent. Celles-ci sont alors attirées par les molécules polaires. Si les interactions sont uniquement de natures dispersive et polaire, l'énergie libre de surface est la somme de deux composantes :

$$\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^p + \gamma_{lv}^d$$
 (1-17)

Selon ce modèle de décomposition de l'énergie, lorsqu'un liquide et un solide sont en contact, l'interaction a lieu entre la phase polaire du solide et celle du liquide, d'une part, et entre la phase dispersive du solide et celle du liquide, d'autre part. Elle a nullement lieu entre la phase dispersive de l'un et la phase polaire de l'autre. De fait, dans le cas d'un liquide polaire mis en contact avec un solide purement dispersif, l'énergie interfaciale n'aura de contribution que des composantes dispersives. Si la composante polaire d'un composé est

nulle ou très faible devant celle dispersive, le composé sera qualifié d'hydrophobe, à l'inverse, lorsque que la composante polaire est importante le composé sera qualifié d'hydrophile. Ces dénominations, hydrophile et hydrophobe, propres à l'eau sont utilisées par analogie vis à vis d'autres liquides.

### 2.1.2. Phénomène de mouillabilité

#### ① Equation de Young

Le dépôt d'une goutte de liquide sur une surface plane d'un solide permet de mettre en évidence la mouillabilité d'un solide par un liquide. La forme de la goutte et l'angle de contact du liquide sur le solide,  $\theta$  (Fig.1-5), sont déterminés par les tensions superficielles et interfaciales des phases en présence (solide, liquide, gaz). L'angle  $\theta$  caractérise la mouillabilité du liquide vis à vis du solide (Fig.1-6). Dans le cas d'une mouillabilité grande,  $\theta$  est faible. Inversement, pour une mouillabilité faible,  $\theta$  est grand.

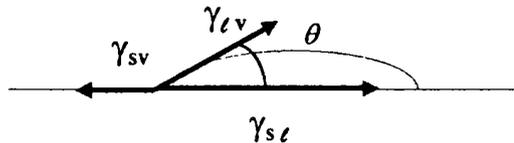


Figure 1-5 : Décomposition des tensions exercées sur une goutte.

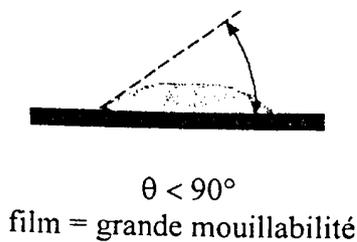
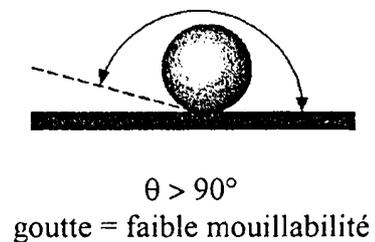


Figure 1-6 : mouillabilité



Au point triple (solide, liquide, vapeur) nous pouvons relier les tensions de surface des trois phases par l'équation de Young [Youn1]. Le système est en équilibre thermodynamique.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1-18)$$

- $\gamma_{sv}$  : Energie libre de surface en présence de la vapeur du liquide
- $\gamma_{sl}$  : Tension interfaciale entre le liquide et le solide
- $\gamma_{lv}$  : Tension superficielle du liquide

La relation de Young (1-18) issue du modèle vectoriel, contestable, peut-être démontrée par des approches thermodynamiques ou mécaniques.

### ② Relation de Dupré

La relation de Dupré [Dupr1] exprime le travail réversible d'adhésion par unité de surface  $W_a$  qui correspond à la variation d'énergie libre lorsqu'on sépare le liquide du solide :

$$W_a = \gamma_s + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (1-19)$$

$\gamma_s$  représente l'énergie libre du solide par unité de surface sous vide, elle est reliée à  $\gamma_{sv}$  par la pression d'étalement  $\pi_e$  généralement faible :  $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$  (1-20)

Le travail réversible d'adhésion à partir de (1-19) (1-20) et en tenant compte de l'équation de Young (1-18) s'écrit :

$$W_a = (1 + \cos \theta) \gamma_{lv} + \pi_e \quad (1-21)$$

## 2.2. Mesure de la tension superficielle des liquides

Les mesures de tensiométrie permettent d'établir pour une large gamme de liquides (solvants purs ou produits commerciaux) leurs caractéristiques physico-chimiques (tension de surface, composantes dispersive et non-dispersive) qui seront utilisées comme base de données lors de la détermination de l'énergie de surface de solides.

### 2.2.1. Détermination de la tension superficielle des liquides

#### ① Méthode par immersion d'une lame

Wilhelmy [Wilh1] a défini une méthode utilisant une lame solide mince parfaitement mouillable telle qu'une plaque de platine. Une balance à laquelle elle est suspendue permet de mesurer les variations des forces qui s'exercent sur la plaque lorsqu'elle est en contact avec le liquide (Fig.1-7).

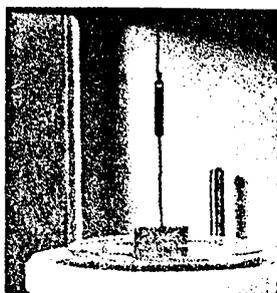


Figure 1-7 :  
Photographie de la plaque de  
Wilhelmy plongée dans liquide

A l'immersion, les deux faces du ménisque formé par la plaque et le liquide ont des tangentes verticales (Fig.1-8) l'angle de contact est alors  $\theta = 0^\circ$ , la variation brutale ( $f_s$ ) de la force exercée sur la lame lors du contact avec le liquide est de nature superficielle.

$$f_s = \gamma_{lv} p \quad \text{avec } p \text{ le périmètre de mouillage de la lame.}$$

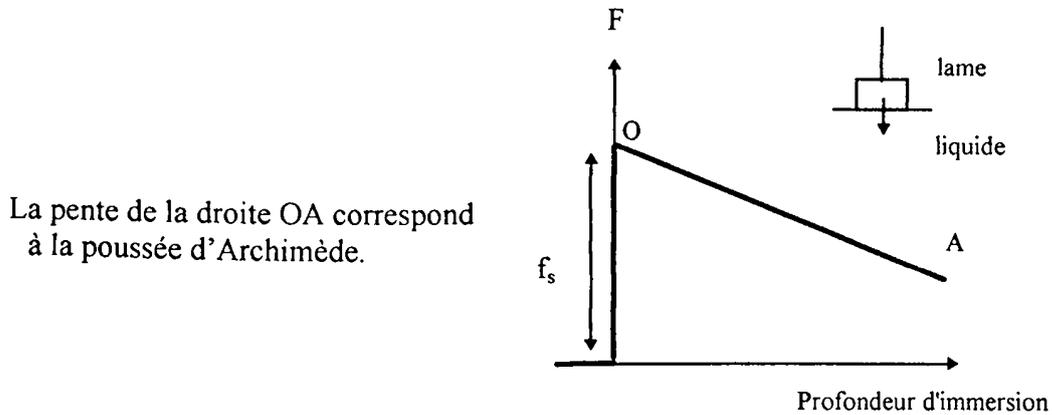


Figure 1-8 : Force F mesurée lors de l'immersion d'une plaque de platine

### ② Méthode de l'arrachement de l'anneau

Cette méthode préconisée par Lecomte du Nouy [Leco1] consiste en la mesure de la force exercée sur un étrier lors de son émergence (Figs.1-9 et 1-10), celui-ci est constitué d'un fin fil de platine formant un anneau. La courbe dite de traction enregistre la force jusqu'à la rupture du ménisque (Fig 1-11).



Figure 1-9 : Photographie de l'anneau en contact avec un liquide

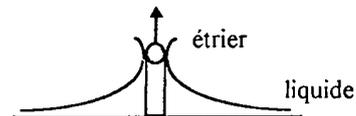


Figure 1-10 : profil du ménisque lorsque la force est maximum

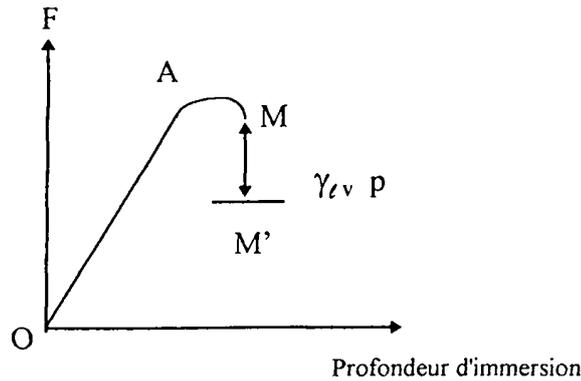


Figure 1-11 : Force F mesurée en immersion de l'anneau jusqu'à la rupture avec le liquide

- A la force est maximale, l'angle du ménisque est nul.
- M les deux faces du ménisque sont confondues.
- M' après rupture
- p périmètre du fil de l'anneau.
- MM' la force correspond au poids de l'anneau additionné du poids de la colonne de liquide (Fig.1-10, zone grisée) accrochée sous forme de gouttelettes.

### 2.2.2. Détermination des composantes dispersive et polaire

La détermination de la composante dispersive ( $\gamma_{\ell v}^d$ ) des liquides s'effectue après avoir d'une part acquis une valeur de tension de surface ( $\gamma_{\ell v}$ ) par une des deux méthodes décrites ci-dessus et d'autre part mesuré l'angle de contact  $\theta$  (§ 4.3.1.) avec une lame solide apolaire, telle que le polytétrafluoroéthane ( $\gamma_s = \gamma_s^d = 18,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). L'expression de ( $\gamma_{\ell v}^d$ ) à partir de l'équation de Fowkes (1-16) s'écrit :

$$\gamma_{\ell v}^d = \frac{(\gamma_s + \gamma_{\ell v} - \gamma_{s\ell})^2}{4 \gamma_s}$$

A partir de l'équation de Young (1-18) nous exprimons :  $\gamma_{s\ell} = \gamma_{sv} - \gamma_{\ell v} \cos \theta$

aussi finalement :

$$\gamma_{\ell v}^d = \left[ \frac{\gamma_{\ell v} (1 + \cos \theta)}{2} \right]^2 \times \frac{1}{\gamma_s} \quad (1-22)$$

Selon la relation (1-17) nous en déduisons la composante polaire.

### 2.2.3. Influence de la température

Les tensions superficielles sont des grandeurs sensibles à la température, leurs variations sont inversement proportionnelles à la variation de température (Tab.1-2). Pour un domaine de quelques dizaines de degrés autour de la température de référence, généralement 298 K  $\gamma_{lv}$  obéit à la loi :

$$\gamma_{lv} = A - BT \quad (1-23)$$

A	Coefficient traduisant la tension de surface dans le domaine de température défini autour de la température de référence.
B	Gradient
T	Température

Il est à noter que l'eau obéit à une relation plus complexe [Char1].

Solvant	283 K	293 K	313 K	A	B
Eau	74,23	72,75	69,60	-	-
Ethanol	23,23	22,40	20,74	46,78	0,0832
Propan-2-ol	22,12	21,33	19,75	44,45	0,0789

Tableau 1-2 : Evolution de la tension de surface ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) de quelques solvants communs en fonction de la température [Jasp1].

## 2.3. Angles de contact sur les solides

Nous aborderons uniquement la description de deux méthodes traditionnellement utilisées dans la mesure des angles de contact : celles de la mesure goniométrique d'une goutte déposée sur la surface d'un solide et de la tensiométrie. Toutefois d'autres méthodes existent mais sont moins utilisées ou plus spécifiques aux fibres (goutte pendante, tournante) [Dupe1] [Nein1]. Nous développerons ensuite les hypothèses sur l'origine du retard (hystérésis) entre l'angle obtenu en immersion et celui en émergence. Nous exposerons enfin dans le cas des poudres et des solides poreux la méthode de mesure de l'angle de contact.

### 2.3.1. Angles de contact sur les solides

#### ① Mesures goniométriques

- Angle de la goutte sessile :

Une goutte de liquide de petit volume (quelques microlitres) est déposée à l'aide d'une microseringue sur un solide plan horizontal. La mesure de l'angle de contact s'effectue directement par l'observation de la méridienne de la surface du liquide avec la surface du solide.

La mesure par photographie est préférée à l'observation directe au microscope plus aléatoire du fait de la variation de l'angle avec le temps (évaporation, réorientation de la surface du solide, contamination par dissolution de molécules faiblement liées à la surface). La mesure est délicate et imprécise aux petits angles, de plus dans ce cas l'angle est très sensible à la rugosité de surface.

- Angle de glissement :

Cette méthode est liée plus particulièrement au travail d'adhésion, elle permet d'étudier le degré de répulsion de la surface par rapport à un liquide. Elle consiste à étudier l'angle  $\alpha$  du plan incliné à partir duquel une goutte d'un volume donné glisse ( $\alpha$  faible correspond à une grande répulsion) [Mura1] [Yasu1]. A cet instant il y a équilibre entre la force d'adhésion et la gravité selon la relation :

$$\frac{Ed}{\pi(R \sin \theta)^2} = mg \cos \alpha \quad (1-24)$$

avec	R	Rayon de la goutte
	$\theta$	Angle de contact
	E	Energie d'interaction
	d	Epaisseur effective de la couche de surface
	m	Masse de la goutte
	g	Accélération de la pesanteur
	$\alpha$	Angle de glissement

## ② Mesures tensiométriques

Cette technique est basée sur la mesure gravimétrique de la force exercée sur un solide, généralement plan, lors de la variation de l'aire de l'interface solide-liquide. L'utilisation de microbalances permet des mesures précises, reproductibles, intégrées sur une large surface (de l'ordre du  $\text{cm}^2$ ). Uyama et coll. [Uyam1] comparent les intérêts de cette technique et celle de la mesure goniométrique bien que cette dernière soit décrite uniquement en statique (pas d'étude de l'angle de goutte au recul). En appliquant la méthode de la lame (§ 2.2.1 ①) à un solide imparfaitement mouillable en immersion dans un liquide (dont on connaît la tension de surface  $\gamma_{\ell v}$ ), la mesure de la force superficielle  $F_1$  exercée sur le solide permet de déterminer l'angle de contact  $\theta$  qui se forme à l'équilibre entre le solide et le liquide (Fig.1-12).

A l'équilibre on a la relation :

$$\cos \theta = \frac{F_1}{\gamma_{\ell v} p} \quad (1-25)$$

avec p le périmètre de mouillage de lame

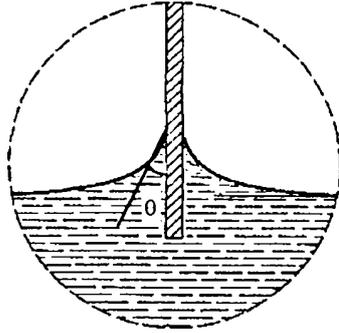


Figure 1-12 : profil de l'angle de contact formé entre la plaque et le liquide

$$F_1 = \gamma_{lv} 2 (\ell + e) \cos \theta$$

$$F_2 = \rho g \ell e h$$

$\ell$	longueur de la lame
$e$	épaisseur de la lame
$h$	profondeur d'immersion limite
$\rho$	densité du liquide

$$F = F_1 + F_2 = [\gamma_{lv} 2 (\ell + e) \cos \theta] + [\rho g \ell e h] \quad (1-26)$$

En mesure dynamique, lors de l'immersion puis de l'émergence d'un solide d'énergie de surface inconnue (Fig.1-13), la force se décompose en deux contributions  $F_1$  (effet sur la surface du liquide) et  $F_2$  (la force de soulèvement ou poussée d'Archimède).  $F_2$  est une fonction linéaire de la profondeur d'immersion. Nous mesurons deux angles, d'une part l'angle à l'avancée  $\theta_a$  (en immersion) et d'autre part l'angle au retour  $\theta_r$  (en émergence).

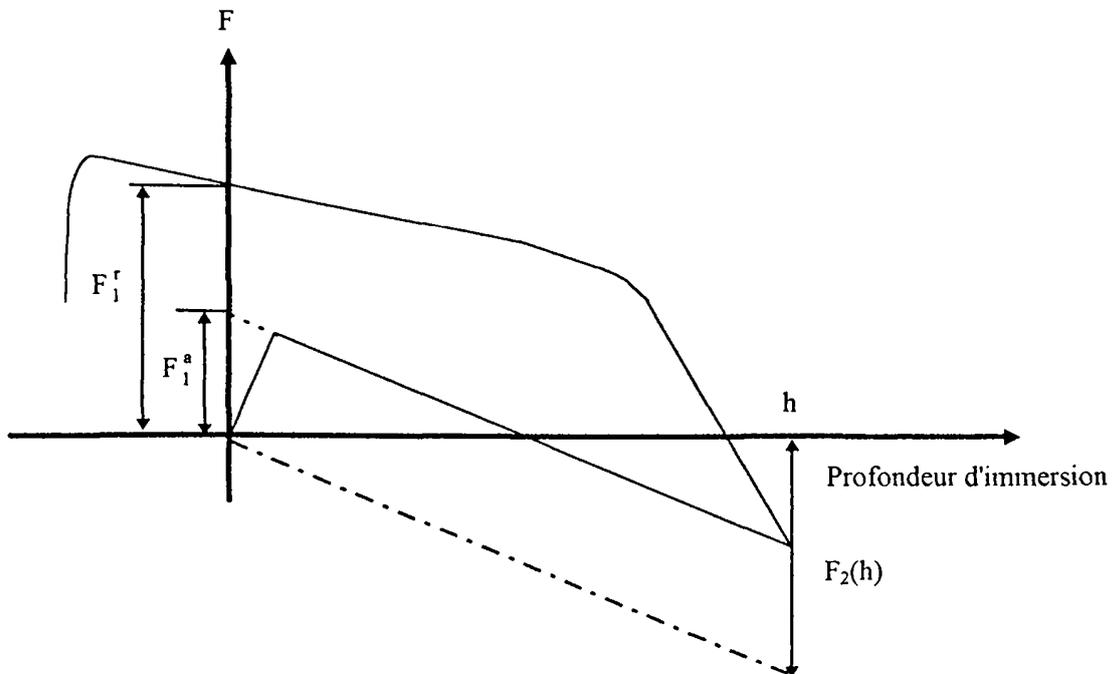


Figure 1-13 : Variation de la force  $F$  exercée sur un solide en fonction de la profondeur d'immersion

L'angle à l'avancée  $\theta_a$  et l'angle en statique  $\theta$  sont comparables. La variation de la vitesse de plongée de la lame (0,01 à 0,05 mm.min.<sup>-1</sup>) donne des résultats comparables pour des matériaux qui ne s'hydratent pas [Kwok1]. L'hystérésis d'angle de contact  $\theta_a - \theta_r$  a pour origine l'irréversibilité de l'adhésion.

Notons que la rugosité de la surface du solide peut être prise en considération dans la correction de la mesure de l'angle de surface que l'on peut qualifier d'apparent  $\theta_w$ . Les angles de contact mesurés seront d'autant plus faibles que la rugosité est grande. Il est possible d'évaluer cette contribution et d'accéder ainsi à l'angle de contact réel induit par la seule physico-chimie de surface [Wenz1] [Morr3] en définissant le facteur de rugosité  $r$  :

$$r = \frac{\text{surface spécifique}}{\text{surface géométrique}} = \frac{\cos \theta_w}{\cos \theta}$$

### 2.3.2. Hystérésis

*Chen et coll.* [Chen1] ont étudié l'hystérésis de l'angle de contact sur des surfaces de mica définies auquel ils attribuent différentes origines.

En pratique, les mesures donnent  $\theta_a > \theta_r$ , ce qui implique selon (1-19) que  $W_r > W_a$ , où  $W_r$  et  $W_a$  représentent respectivement le travail à l'arrachement et à l'adhésion, puisque la surface du liquide ne possède pas de tension de surface différente à l'avancée et au recul! L'origine de cette hystérésis est généralement attribuée à une rugosité de surface (traitement induisant une gravure [Morr1]) ou à une hétérogénéité chimique, Chen développe ces deux approches différentes.

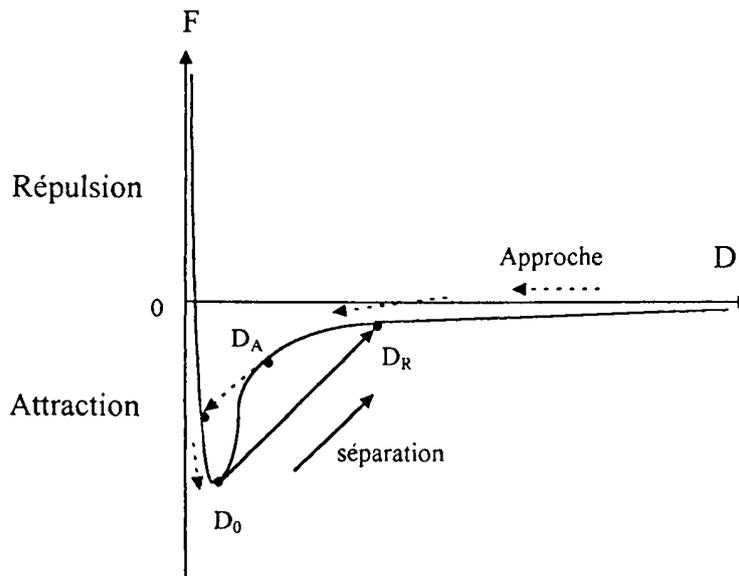


Figure 1-14 : Force exercée sur deux surfaces en fonction de la distance les séparant.

- Hystérésis mécanique :

Cette approche est illustrée par la courbe représentant la force  $F$  qui s'exerce sur deux surfaces solides parallèles en fonction de la distance  $D$  qui les sépare. Celle-ci est comparable lors de l'approche et de la séparation au comportement de deux aimants (Fig.1-14). Lors de l'approche, une instabilité apparaît à  $D = D_A$  alors les surfaces entrent en contact spontanément à  $D \approx D_0$ . Lors de la séparation, une instabilité induit l'éloignement de  $D_0$  à  $D_R$ .

- Hystérésis chimique :

A l'interface les molécules mises en contact relaxent et/ou se réarrangent selon un nouvel équilibre configurationnel.

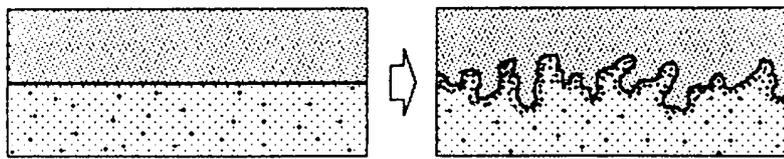


Figure 1-15 : Phénomène d'interdiffusion et d'interdigitation [Chen1]

Dans un cas extrême (Fig.1-15) l'interdiffusion et l'interdigitation à l'interface d'une surface lisse et homogène mise en contact avec un liquide peut induire une rugosité et une inhomogénéité. De nouveaux groupements moléculaires initialement noyés sous la surface peuvent apparaître et se mélanger à l'interface. La réorientation en surface de chaînes latérales pour atteindre un état de plus faible énergie peut être illustrée par une surface où les chaînes hydrophobes greffées sont plongées dans un liquide polaire [Damm1]. L'hystérésis mesurée est d'autant plus grande que les chaînes sont longues. Ce modèle permet de comprendre les valeurs plus élevées de  $\theta_a$  lors de cycles successifs d'avancée-recul, en supposant un retour partiel à l'orientation initiale dans les groupements latéraux dans l'air lors de l'émersion du solide.

### 2.3.3. Vieillessement

La surface d'un matériau est sensible au milieu avec lequel elle est en contact. Ceci est illustré de façon flagrante dans l'étude de cycles avancée-recul successifs de matériaux hydrophiles (cellulose ou polyvinylalcool) en immersion dans l'eau, où la valeur de l'hystérésis diminue grandement [Uyam1]. Ce phénomène est plus rapide dans le cas d'un vieillissement dans l'eau que dans l'air [Kuzu1]. L'explication serait le départ des couches oxydées faiblement liées au polymère, qui constituent la partie hydrophile de la surface. Par action de l'eau (dissolution) cette modification est accélérée (cas du polycarbonate traitée par plasma d'argon [Morr7]).

Dans le cas d'un polymère ayant subi un traitement hydrophile (plasma d'oxygène en décharge) puis exposé à l'air (milieu plus hydrophobe) les chaînes macromoléculaires du polymère se réorientent ce qui diminue le caractère hydrophile [Xie1]. Ceci est à nuancer dans le cas de polymère à haut degré de réticulation (polyéthylène haute densité comparé au polypropylène) dont la mobilité macromoléculaire est réduite [Morr2] [Morr5]. Le chauffage

de l'échantillon qui augmente le degré de liberté des chaînes accélère ces processus de réorganisation [Morr6]. Ce phénomène est utilisé pour augmenter la mouillabilité de fluoropolymères [Kata1] par chauffage puis refroidissement dans un liquide polaire. Les chaînes latérales se réorientent en un état de plus haute énergie (de 14 à 24 mJ.m<sup>-2</sup>).

Dans le même sens, les changements à la surface de polymères modifiés par un traitement hydrophobe ont été étudiés selon différents environnements [Yasu2] [Yasu3]. Ce changement de l'état de surface est une réponse du polymère pour atteindre un nouvel d'état équilibre. Aucune modification de conformation des chaînes macromoléculaires n'est observée, seule la configuration change : cette modification s'interprète par de faibles déplacements en rotation (selon l'axe de la chaîne) de groupements depuis la surface vers le coeur du matériau.

### 2.3.4. Cas des poudres et des solides poreux

L'étude des angles de contact sur des poudres est généralement effectuée par une méthode indirecte qui utilise le phénomène de montée capillaire (Fig.1-16). Grundke et coll. [Grun1] déterminent la variation d'énergie libre de surface d'une poudre de silice traitée ou non par des organoalcoxy-silanes dans le but de diminuer leur mouillabilité par l'abaissement de leur énergie libre de surface. La méthode gravimétrique, plus fiable et précise, est préférée à

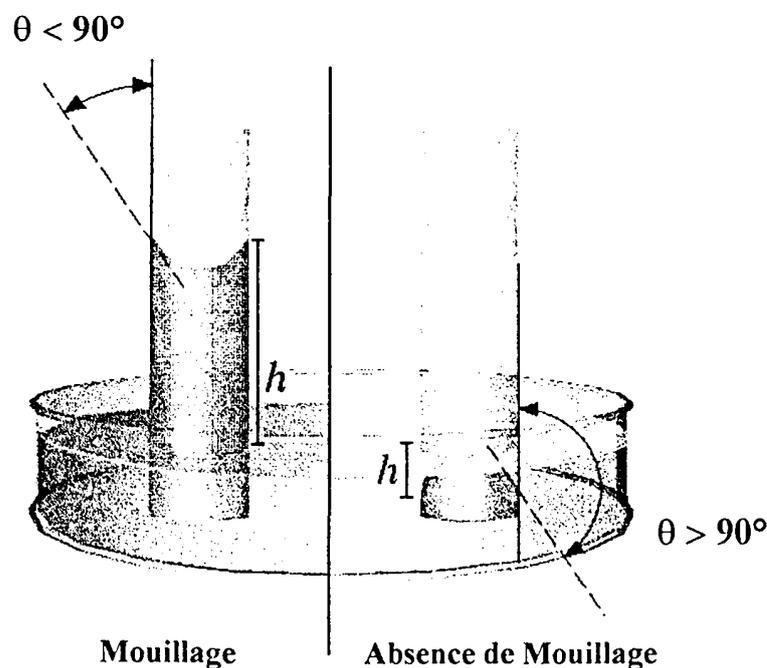
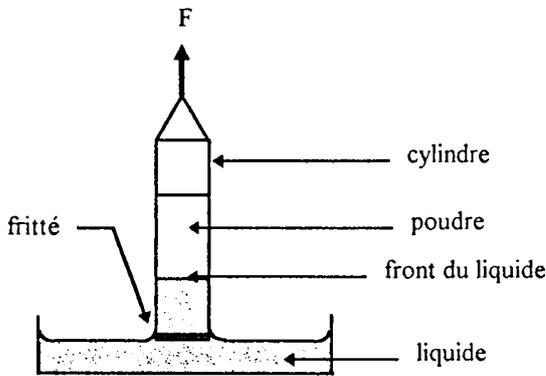


Figure 1-16 : Ascension capillaire en cas de mouillage et de non-mouillage du liquide

l'observation visuelle de l'augmentation de la hauteur du front de liquide (h) . Les équations et le système de mesure sont décrits ci-après (Fig.1-17). Les valeurs de  $\gamma_s$  des poudres obtenues par Grundke et coll. sont en conformité avec celles obtenues sur des plaques de verre traitées de façon comparable. Il est souligné qu'une bonne reproductibilité des mesures ne s'obtient que par un tassement comparable de la poudre dans le cylindre porte-échantillon.



En pratique, la poudre est placée dans un cylindre de verre gradué fermé par un frittage de verre.

Figure 1-17 : Principe de mesure sur poudre

Il est possible mais délicat d'utiliser les méthodes de la goutte sessile ou de la plaque de Wilhelmy (§ 2.2.1.1) après pastillage de la poudre [Buck1]. Une étude préalable des variations des angles de contact en fonction du taux de compression de la poudre est nécessaire (diminution de  $\theta$  avec l'augmentation de la compression). De plus, en cas de composés ayant un taux de cristallinité élevé, la déformation plastique issue de la compression conduit à augmenter le caractère amorphe de ces composés. L'angle de contact mesuré ne rend plus compte du taux initial de cristallinité. Globalement la valeur de  $\theta$  obtenue par pénétration capillaire est plus élevée que celle obtenue par ces méthodes.

$$h^2 = \frac{(c\bar{r})\gamma_{\ell v} \cos\theta}{2\eta} t \quad (1-27)$$

$$\Delta g^2 = \frac{(c\bar{r})\varepsilon^2 (\pi R^2)^2 \rho^2 \gamma_{\ell v} \cos\theta}{2\eta} t \quad (1-28)$$

$\Delta g$	Gain en masse
$\bar{r}$	Rayon moyen des capillaires
$c$	Paramètre de tortuosité (de forme)
$\eta$	Viscosité
$R$	Rayon intérieur du cylindre de verre
$\varepsilon$	Facteur de porosité
$t$	Temps

Nous supposons que le flux est laminaire au sein des pores. L'effet de la gravité est négligé devant la force capillaire. L'équation modifiée de Washburn [Wash2] nous donne l'expression de la hauteur de montée capillaire  $h$  (1-27) et du gain en masse  $\Delta g$  (1-28).

Le facteur géométrique de tortuosité  $(c\bar{r})\varepsilon^2$  est déterminé à l'aide d'un liquide entièrement mouillable ( $\theta$  nul), tel que l'hexane ( $\gamma_{lv} = \gamma_{lv}^d = 18,4 \text{ mN.m}^{-1}$ ), en prenant la pente  $W^2/t$  après avoir intégré dans (1-28) la densité, la viscosité et la tension de surface du liquide. En exprimant  $\cos\theta$  en fonction de  $\Delta g^2/t$  on détermine l'angle de contact. Cette méthode est extrapolable à des solides poreux. Van Oss [Oss3] détermine ainsi l'angle de contact et la taille des pores de couches d'argile déposées par sédimentation sur des plaques de verre.

Dans le cas de solutions de tensioactifs, la vitesse de mouillage (sur des fibres) est différente de celle obtenue avec des liquides purs de tension de surface équivalente [Hodg1]. Il y a appauvrissement du front de liquide en tensioactifs du fait de l'adsorption préférentielle de ceux-ci à la surface des fibres. Parallèlement à la tension de surface d'une solution on détermine une tension de mouillage équivalente.

## 2.4. Calculs de l'énergie libre de surface

L'obtention de l'énergie libre de surface pour un solide donné se fait par l'intermédiaire de différentes méthodes de calcul plus ou moins complexes.

Elles se basent sur une expression, ou une simplification, de la tension interfaciale et sur la relation de Young (1-18). Nous exposerons les théories développées par Zisman, Good, Owens, Wu et Van Oss.

### 2.4.1. Méthode de la tension de surface critique de Zisman

Sans avoir connaissance des composantes dispersives et polaires des tensions de surface des liquides tests, il est possible d'accéder à un paramètre approché de l'énergie libre de surface : la tension superficielle critique  $\gamma_c$ .

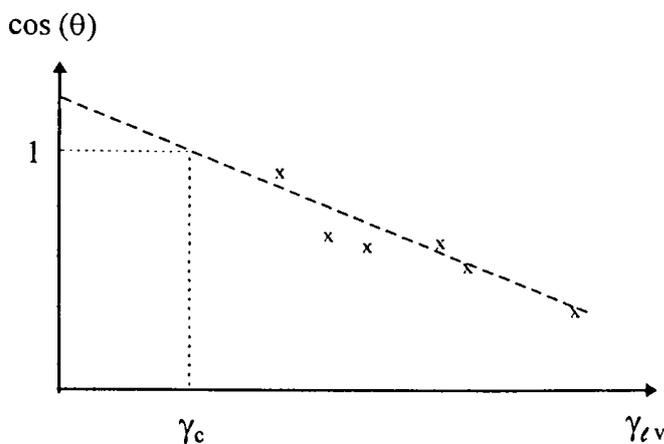


Figure 1-18 : Détermination des tensions de surface critique par la méthode géométrique de Zisman

La méthode consiste après avoir mesuré les angles de contact  $\theta$  entre le solide et différents liquides à porter sur une courbe  $\cos\theta$  en fonction de  $\gamma_{\ell v}$  (Fig.1-18). La tension de surface critique est obtenue en extrapolant l'équation de Young (1-18) à  $\cos\theta = 1, \theta = 0^\circ$  (Fig.16). Le mouillage est supposé parfait et la tension interfaciale nulle. Cette méthode dite de Zisman [Zism1] permet une approche rapide de l'énergie libre de surface.

Les valeurs mesurées sont globalement sous-évaluées par rapport à celles obtenues par les autres méthodes présentées par la suite (comparaison des valeurs d'énergie obtenues sur un polyéthylène traité par décharge corona [Mangi1]). Cependant dans le cas de solide très polaire (tel que le polyamide) les points s'écartent grandement de la linéarité de  $\gamma_{\ell v} = f(\theta)$ , la méthode n'est plus exploitable. D. Owens [Owen1] démontre les limites de la méthode en exprimant la tension critique superficielle :

$$\cos\theta \gamma_{\ell v} = (1) \gamma_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1-29)$$

Owens étudie la valeur de  $\gamma_s - \gamma_c$  sur différents polymères avec l'eau et le diiodométhane et démontre que dans de nombreux cas la valeur de cette expression est non nulle.

#### 2.4.2. Méthode d'état de Good

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{\ell v} - 2\Phi\sqrt{\gamma_s\gamma_{\ell v}} \quad \text{avec } \Phi \text{ paramètre empirique} \quad (1-30)$$

En combinant l'expression de l'énergie interfaciale de Good [Good1] (1-30) et l'équation de Young (1-18) dans laquelle nous négligeons l'adsorption ( $\gamma_s$  égal à  $\gamma_{sv}$ ), la relation suivante est obtenue :

$$\gamma_s = \frac{\gamma_{\ell v} (1 + \cos\theta)^2}{4\Phi} \quad (1-31)$$

En la combinant avec la méthode de Zisman, valide quand les interactions solide-liquide sont essentiellement dispersives, la courbe de  $\gamma_{c,\Phi} = f(\gamma_{\ell v})$  permet de déterminer le maximum correspondant à  $\gamma_s$  ( $\Phi = 1$ ) :

$$\gamma_{c,\Phi} = \Phi^2 \gamma_s = \frac{(1 + \cos\theta)^2 \gamma_{\ell v}}{4} \quad (1-32)$$

#### 2.4.3. Méthode de la moyenne géométrique de Owens-Wendt-Kaelble

La méthode de Owens [Owen1] est utilisée pour déterminer l'énergie libre de surface (et ses composantes) de solides à faible énergie libre de surface tels que les polymères selon une méthode géométrique (Fig.1-19). Elle se base sur la décomposition des énergies des différentes phases (1-10) et sur l'expression de la tension interfaciale suivante (extension de l'expression de Fowkes aux interactions polaires) :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} \quad (1-33)$$

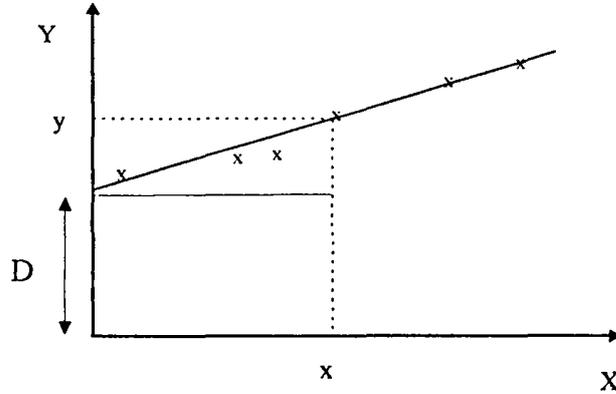


Figure 1-19 : Détermination des composantes dispersive et polaire par la moyenne géométrique de Owens.

Le remplacement de ces expressions (1-10) et (1-26) dans l'équation de Young (1-18) permet de décrire une relation linéaire en variables réduites selon :  $y = C x + D$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_{lv} - \gamma_{lv}^d}{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}} \quad y = \frac{\gamma_{lv} (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}}$$

$$\text{avec } C = \frac{\partial y}{\partial x} = \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{et} \quad D = \sqrt{\gamma_s^d}$$

Cette méthode est particulièrement recommandée pour les solides de faible énergie de surface, tels que les polymères par exemple les polyoléfines et en particulier le polyéthylène ( $\gamma_s = \gamma_s^d = 31 \text{ mJ.m}^{-2}$ ). Une grande dispersion dans la valeur de  $\gamma_s^d$  peut être observée selon le choix des liquides polaires employés par le fait que ceux-ci sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes avec le solide. Il est possible de décomposer la composante non-dispersive en tenant compte des liaisons hydrogène (1-34). L'équation d'Owens est alors étendue à trois dimensions (1-35) :

$$\gamma^{nd} = \gamma^p + \gamma^h \quad (1-34)$$

$$W_{sl} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p} + 2\sqrt{\gamma_s^h \gamma_{lv}^h} \quad (1-35)$$

Pour les liquides, la composante dispersive se détermine de manière habituelle (§ 2.2.2), les deux autres composantes sont déterminées à partir des fractions polaires  $F_p$  et des fractions hydrogènes  $F_h$  définies à partir des paramètres de solubilité [Teas1] :

$$\gamma_\ell^p = (\gamma_\ell - \gamma_\ell^d) \frac{F_p}{F_p + F_h} \quad \gamma_\ell^h = (\gamma_\ell - \gamma_\ell^d) \frac{F_h}{F_p + F_h} \quad (1-36)$$

Les valeurs des tensions interfaciales de couples de liquides (non miscibles) calculées à partir de (1-36) sont en adéquation avec les tensions interfaciales mesurées [Germ1]. Bien que la méthode 3D permet de distinguer la contribution des liaisons hydrogène distinctement de la contribution polaire, en comparant les forces d'adhésion mesurées au travail d'adhésion calculés, il apparaît que les interactions polaires et hydrogène sont sous-estimées.

#### 2.4.4. Méthode de la moyenne harmonique de Wu

La méthode de Wu [Wu1] utilise la combinaison de l'équation du même nom (1-30) et de celle de Young (1-18) :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{\ell v} - 4 \frac{\gamma_s^p \gamma_{\ell v}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{\ell v}^p} - 4 \frac{\gamma_s^d \gamma_{\ell v}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{\ell v}^d} \quad (1-37)$$

La combinaison donne deux équations:

$$a (\gamma_s^p)^2 + b \gamma_s^p + c = 0$$

$$d (\gamma_s^d)^2 + e \gamma_s^d + f = 0$$

Dans l'expression des coefficients a, b, c, d, e et f les indices 1 et 2 correspondent au premier et second couple de liquides mis en contact avec le solide :

$$\begin{aligned} a &= A_2 C_1 - A_1 C_2 & e &= B_1 C_2 - B_2 C_1 - D_1 A_2 + D_2 A_1 \\ b &= B_2 C_1 - B_1 C_2 - D_1 A_2 + D_2 A_1 & f &= D_2 C_1 - D_1 C_2 \\ c &= D_2 B_1 - D_1 B_2 \\ d &= A_2 B_1 - A_1 B_2 \end{aligned}$$

On définit A, B, C et D comme suit :

$$A = \frac{1}{4 \gamma_{\ell v} (3 - \cos \theta)} \quad B = \gamma_{\ell v}^p \left[ \gamma_{\ell v}^d - \frac{1}{4 \gamma_{\ell v} (1 + \cos \theta)} \right]$$

$$C = \gamma_{\ell v}^d \left[ \gamma_{\ell v}^p - \frac{1}{4 \gamma_{\ell v} (1 + \cos \theta)} \right] \quad D = \frac{1}{4 \gamma_{\ell v} \gamma_{\ell v}^d \gamma_{\ell v}^p (1 + \cos \theta)}$$

Cette méthode harmonique s'effectue avec un couple de liquides dont au moins un est polaire. Pour plus de deux liquides, toutes les combinaisons de couples sont calculées et une moyenne arithmétique des résultats détermine l'énergie libre de surface du solide. Elle permet l'étude de solides de faible énergie libre de surface possédant une composante polaire (tels que les polymères traités par plasma d'azote). Il est à noter qu'une méthode géométrique-harmonique couplant les méthodes d'Owens et de Wu existe. Elle se définit par l'équation :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{lv}^d} - 4 \frac{\gamma_s^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{lv}^p} \quad (1-38)$$

Dans la pratique, elle est utilisée tout particulièrement sur des systèmes à haute énergie, tels que le mercure<sup>1</sup>, les verres, le graphite et les oxydes métalliques.

#### 2.4.5. Théorie acide-base

Fowkes [Fowk2] a démontré le caractère limité de la décomposition de l'énergie en composante dispersive et polaire. Selon ce modèle la tension interfaciale calculée entre l'eau et l'éthanol (possédant une composante polaire de 1,1 mN.m<sup>-1</sup>) serait de 37,7 mN.m<sup>-1</sup>. Or cette valeur importante est en contradiction avec la miscibilité totale des deux liquides, laquelle serait prise en compte par la théorie acide-base.

Une autre décomposition de l'énergie libre de surface est proposée par Van Oss, Good et Chaudhury [Oss1] [Oss4] selon deux paramètres additifs, Lifshitz - Van der Waals ( $\gamma^{LW}$ ) d'une part, les interactions acide-base de Lewis ( $\gamma^{AB}$ ) d'autre part.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (1-39)$$

- $\gamma^{LW}$ , interaction apolaire comprenant les forces d'orientation (Keesom), d'induction (Debye) et de dispersion dipolaire (London).
- $\gamma^{AB}$ , interactions acide-base comprenant les liaisons hydrogène.

Ce terme est constitué de deux composantes non-additives  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  selon la relation :

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (1-40)$$

$\gamma^+$ , accepteur d'électrons et  $\gamma^-$ , donneur d'électrons.

En intégrant les deux relations précédentes (1-37) (1-38) dans l'équation de Young (1-18) :

<sup>1</sup> Cette méthode de calcul peut être appliquée à la porosimétrie au mercure (§ 1.2.1) : le mercure est un liquide ( $\gamma_{lv} = 484 \text{ mN.m}^{-1}$ ) dont la tension de surface ne possède pas de contribution polaire. Celle-ci se décompose selon une composante dispersive ( $\gamma_{lv}^d = 200 \text{ mN.m}^{-1}$ ) et une composante métallique. En appliquant l'équation (1-20) entre le mercure et le polyéthylène on a  $\gamma_{sv} = 355 \text{ mJ.m}^{-2}$ . En reportant cette valeur dans l'équation de Young (1-18) on en déduit l'angle de contact entre Hg et le PE ( $\theta = 131^\circ$ ).

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{\ell v} = 2 \left( \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{\ell v}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{\ell v}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{\ell v}^+} \right) \quad (1-41)$$

Par l'intermédiaire de la relation de Dupré (1-21) on définit l'énergie interfaciale par :

$$\gamma_{s\ell} = \left( \sqrt{\gamma_s^{LW}} - \sqrt{\gamma_{\ell v}^{LW}} \right)^2 + 2 \left( \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_{\ell v}^+ \gamma_{\ell v}^-} - \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{\ell v}^-} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{\ell v}^+} \right) \quad (1-42)$$

Nous pouvons définir les solides ou les liquides comme

- apolaires  $\gamma^+ = \gamma^- = 0$  et  $\gamma^{AB} = 0$
- monopoles  $\gamma^{AB} = 0$  avec  $\gamma^+ = 0$  ou  $\gamma^- = 0$
- bipoles  $\gamma^{AB} \neq 0$

Lorsqu'il y a absence d'interaction polaire (liquide ou solide apolaire, ou monopoles de même signe) la polarité influence uniquement la cohésion du liquide mais pas l'adhésion du liquide sur le solide (à l'exemple d'une goutte d'eau sur une surface de polytétrafluoroéthylène avec  $\theta = 118^\circ$ ).

A partir de mesures d'angle de contact sur des solides, dont les caractéristiques acide-base sont connues, les paramètres de tension de surface polaire de différents liquides (formamide et éthanediol) sont déterminés [Oss2]. A l'inverse, *Costanzo et Coll.* [Cost1] prédit le comportement en adhésion d'albumine sur ces différentes surfaces d'argile en déterminant

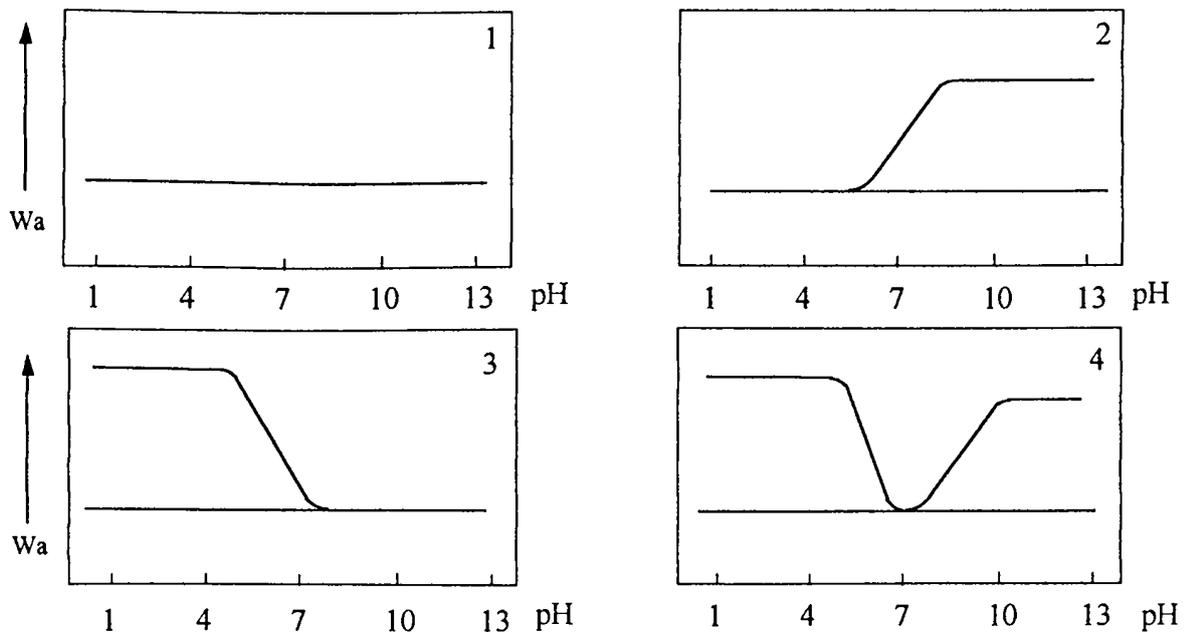


Fig. 1-20 : Différents cas d'évolution du travail d'adhésion en fonction du pH du liquide test.

les caractéristiques acide-base d'argiles par des mesures d'angles de contact sur trois liquides. Ces mesures sont basées sur l'hypothèse que les termes accepteur et donneur d'électrons sont égaux pour l'eau  $\gamma^- = \gamma^+ = 25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

Hüttinger [Hütt1] propose d'étudier le travail d'adhésion en fonction du pH. La contribution acide-base au travail d'adhésion  $W_a^{AB}$  est mesurée à l'aide de solutions aqueuses de pH variable. L'auteur démontre que la tension de surface de l'eau pure n'est pas modifiée par d'adjonction en petite quantité d'acides (HCl, HBr) ou de bases (NaOH, KOH). Les ions formés n'influencent pas la composante dispersive de l'eau ni la composante acide-base. La dépendance de  $W_a$  entre des surfaces variées et des liquides aqueux de différents pH peut s'illustrer par quatre cas (Fig.1-20) :

- Cas 1, surface apolaire, pas d'interaction acide-base.
- Cas 2, groupements de surface acide, le travail d'adhésion croît en présence de liquides basique par rapport aux liquides test acide.
- Cas 3, groupements de surface basique, le travail d'adhésion croît en présence de liquides acide par rapport aux liquides test basique.
- Cas 4, surface à caractère amphotère.

Des travaux récents ont mis en évidence pour des traitements hydrophiles sur du polypropylène, le caractère acide de la surface du matériau après une décharge d'oxygène. Par sonde moléculaire, couplée à des mesures XPS, il apparaît que ce caractère est lié à la présence de groupements éthers, carbonyles et carboxyles [Amou3]. Dans le même sens, pour une surface traitée par  $\text{NH}_3$  est caractérisée par un caractère basique pour des temps de traitement de l'ordre de la seconde (groupements C-N, N-C=O, C=N), et par un caractère amphotère pour des temps de 30 s [Amou4] de part la greffage supplémentaire de groupements acides (C=O, C-O-H) de faible poids moléculaire (acides fumarique et malique) [Amou5] [Amou6].

### **3. Traitements physico-chimiques modifiant l'énergie libre de surface**

Nous exposons ci-après quelques méthodes traditionnelles d'augmentation de la mouillabilité des polymères. Ces techniques sont généralement simples de mise en oeuvre et peu onéreuses. Aussi, elles sont largement utilisées dans l'industrie, à l'exemple du flammage et du traitement Corona, mais elles ont leurs limites que nous énoncerons brièvement. Les procédés par plasma basse pression feront l'objet d'un développement spécifique dans le paragraphe suivant (§ 4).

#### **3.1. Sulfonation**

Le polymère est soumis à une atmosphère de  $\text{SO}_3$  durant quelques minutes. La sulfonation augmente notablement l'énergie de surface du polypropylène [Oste1] mais induit la création d'une rugosité importante (visible en microscopie électronique) révélant une grande inhomogénéité du traitement.

### 3.2. Rayonnement ultraviolet

Le polymère est soumis en surface au rayonnement ultraviolet d'une lampe, en atmosphère oxydante. Cette photo-oxydation de la surface se limite à des géométries relativement planes. Néanmoins, en atmosphère contrôlée, telle que sous un flux d'ozone, l'efficacité de cette technique est accrue [Gong1].

### 3.3. Flammage

Le flammage est un procédé complexe d'oxydation qui produit une réaction exothermique entre deux gaz. La température de la flamme peut atteindre 2000°C. Le contrôle du rapport air/gaz est le paramètre le plus important du traitement. L'exposition à une flamme oxydante ou à un courant d'air chaud d'un polymère permet de fixer des atomes d'oxygène (apparition d'une bande carbonyle en spectroscopie infrarouge ATR sur du polypropylène) et d'azote, elle induit des phénomènes d'insaturation et de réticulation à la surface du matériau augmentant ainsi sa mouillabilité [Ostel]. L'épaisseur de la couche traitée serait de 40 à 90 Å. Ce traitement thermique ne peut s'appliquer que sur des matériaux suffisamment épais car il entraîne dans de nombreux cas des déformations lors du refroidissement aussi, il peut difficilement s'appliquer à des pièces de géométrie complexe. Ce traitement en milieu ouvert, à l'air, ne permet pas un contrôle précis de la composition chimique de la flamme donc des modifications de surface. De plus, les produits de combustion peuvent contaminer la surface traitée.

### 3.4. Traitement Corona

Le traitement Corona (ou décharge couronne) est largement utilisé en continu dans les domaines de l'impression et de l'adhésion, il correspond à une décharge capacitive qui s'effectue dans l'air, à pression atmosphérique. Ces conditions impliquent des variations d'efficacité du traitement selon la température, l'hygrométrie, les polluants atmosphériques (problèmes communs au flammage). Ainsi, le taux d'humidité favorise la création de groupements alcools stables au détriment de la réticulation par groupements peroxyde et de la scission des chaînes macromoléculaires [Stro1]. La décharge à la surface du polymère crée des radicaux libres qui réagissent rapidement avec l'oxygène atmosphérique. Le traitement provoque une réticulation et une fonctionnalisation de la surface avec ou sans rupture des chaînes macromoléculaires. Les groupements hyperoxydes greffés en surface se décomposent en C-OH, C=O, O=C-OH, époxy, éther et ester dans le cas du polypropylène [Good3]. Des traitements effectués en atmosphère contrôlée permettent une meilleure reproductibilité des modifications de surface, ainsi par décharge de  $CF_4 + Ar + O_2$  des surfaces de polypropylène et de polyéthylènetéréphtalate sont rendues plus hydrophiles [Amou2].

Bien qu'ayant fait leurs preuves, ces procédés classiques ont pour défaut essentiel la grande inhomogénéité de traitement, la dégradation de la surface et la dépendance de l'efficacité du traitement par rapport aux conditions atmosphériques (cas du flammage et de la décharge couronne). Ces procédés sont délicats à mettre en oeuvre pour des applications sur des matériaux poreux car généralement, soit ils modifient de façon importante les caractéristiques

physiques initiales du matériau et plus particulièrement la porosité (de part la température importante ou la dégradation de surface liés à ces traitements), soit le traitement est trop superficielle et ne pénètre pas dans le réseau poreux. Ces faits expliquent que nous ne connaissons pas d'application de ces techniques au traitement de matériaux poreux polymérique.

## **4. Traitements plasmas basse pression modifiant l'énergie libre de surface**

### **4.1. Plasma thermique et plasma froid**

Un plasma est un gaz, ionisé, électriquement neutre, composé d'espèces chargées (ions, électrons) ainsi que d'espèces excitées (molécules, radicaux, atomes). Le plasma est créé en soumettant une excitation externe (électrique ou électromagnétique) à un gaz pur ou en mélange.

Nous pouvons distinguer les plasmas thermiques, à pression élevée (pression atmosphérique), la densité de particules y est élevée, les collisions entre électrons et particules lourdes y sont nombreuses, ce qui aboutit à un certain équilibre énergétique entre les électrons et les autres particules. Aussi la température de translation est proche de celle des électrons, elle est comprise entre 5000 K et 50 000 K.

A l'opposé, les plasmas froids, à des pressions inférieures à  $10^3$  Pa sont composés d'électrons chauds (15 000 K à 20 000 K) et d'autres particules plus grosses, froides (300 K à 1000 K). Le taux d'ionisation est faible et la concentration des neutres y est très importante devant celle des électrons.

Au sein des plasmas froids les collisions entre électrons et neutres (atomes et molécules) sont principalement inélastiques ce qui induit le déséquilibre thermodynamique, le plasma est le siège de transformations physico-chimiques telles que :

- l'excitation des niveaux rotationnels et vibrationnels des molécules
- l'excitation des niveaux électroniques des molécules
- la dissociation des molécules en neutres (radicaux)
- l'attachement ou l'ionisation dissociatifs

L'utilisation de fréquences très élevées (telles que les micro-onde) permet un bon couplage entre le champ électromagnétique et les électrons de la décharge plasma. En effet, l'inertie massique des ions face aux électrons favorise le déséquilibre thermodynamique au profit des électrons, ceux-ci sont accélérés et se caractérisent par une température de translation importante.

En écoulement, nous pouvons distinguer différentes zones issues de la décharge (Fig.1-21) qui se caractérisent par leur densité électronique :

- La décharge est une zone de grande densité électronique et ionique ( $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>) où les espèces sont créées par collision ou directement par impact électronique.

- L'ionisation secondaire est propre au plasma d'azote [Supi1]. Elle consiste en une réionisation des espèces sous certaines conditions de débit et de pression. La densité électronique et ionique est de  $10^8$  à  $10^9$   $\text{cm}^{-3}$ .
- La Post-Décharge Lointaine (PDL) est exempte d'ions et d'électrons seules les espèces électroniquement ou vibrationnellement excitées et les atomes sont présents. Les espèces à longue durée de vie peuvent être des vecteurs d'énergie intéressants pour des réactions de greffage ou de polymérisation assistée. La température du gaz est du même ordre que la température ambiante ce qui autorise le traitement de matériaux sensibles à la chaleur tels que les polymères.

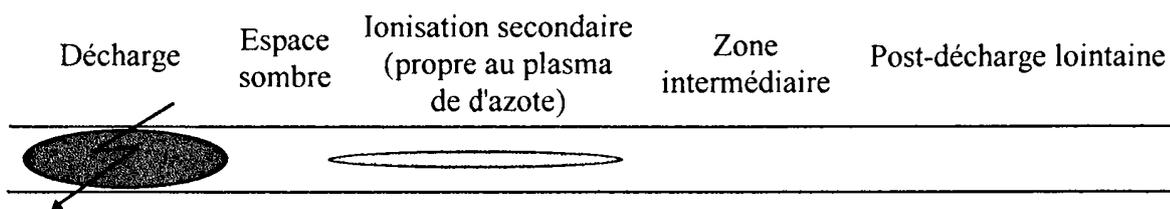


Figure 1-21 : schéma des différentes zones d'un plasma froid d'azote en écoulement

Différentes techniques plasma de décharge basse pression se sont développées, elles permettent dans de nombreux cas de modifier l'énergie libre de surface des matériaux tout en conservant leurs propriétés de coeur. La littérature fait état d'un certain nombre de travaux portant sur les modifications des propriétés de surface de matériaux poreux, portant essentiellement sur les traitements appliqués aux membranes.

Une campagne d'essai infructueuse de traitement hydrophobe, en post-décharge d'un plasma d'azote à partir de différents précurseurs fluorés, a été réalisée au laboratoire (voir à ce sujet la communication sur  $\text{NF}_3$  en annexe). Aussi pour atteindre nos objectifs de temps imparti, les décharges capacitatives de dérivés fluorés couramment utilisées comme procédé hydrophobe de traitement [Yasu1] [Agos2] ont été choisies. Parallèlement, concernant notre second projet sur les traitements hydrophiles, au regard des nombreuses études et applications de traitement en post-décharge de plasma d'azote en fréquence micro-onde réalisées au laboratoire [Hoye1] [Jama1] [Mute1] notre choix s'est naturellement porté sur ce type de procédé. Les deux parties bibliographiques suivantes seront orientées par ces choix.

## **4.2. Plasma de décharge de composés fluorocarbonés appliqué au traitement hydrophobe de polymère**

Le champ électrique généré dans une décharge capacitive ou inductive par une source haute-fréquence permet la création de plasma de composés fluorocarbonés ( $\text{C}_n\text{F}_m$ ). Du point de vue des interactions avec la surface du matériau (polymérique), le plasma présente deux types de réactions, la gravure et le dépôt de film polymérique fluorocarboné. Selon les paramètres de la décharge, l'addition éventuelle de gaz réducteur les interactions de surface s'orientent vers l'une ou l'autre des réactions.

### 4.2.1. Les constituants

La phase gaz présente trois classes principales d'espèces actives : les particules chargées, les atomes et les molécules de fluor, et les radicaux  $CF_x$ , de l'importance relative de ces espèces dépendra la capacité de gravure ou de polymérisation de la décharge. La spectroscopie d'émission optique permet à l'aide d'actinomètres (gaz inertes tels que  $N_2$  ou Ar) de déterminer les populations du F et des différents radicaux  $CF_x$  de la phase gaz [Agos2]. L'addition de gaz réducteur tel que l'hydrogène inhibe le fluor atomique en le réduisant en HF [Oehr1]

#### ① Particules chargées

Des études sur la structure et la composition de dépôts fluorocarbonés issus d'une décharge de  $C_2F_6$  [Moro1] ont mis en évidence l'effet du bombardement des particules chargées qui induit des insaturations, des désorptions et produit des radicaux libres. A la surface du polymère, le bombardement d'ions positifs est d'autant plus important que la puissance est grande. Il augmente le degré de réticulation et réduit les groupements chimiques les plus fluorés ( $-CF_2$  et  $-CF_3$ ). Cette hypothèse est confirmée par les mesures XPS des modifications de surface d'un PolyTétraFluoroEthylène suite à un bombardement électronique en l'absence de plasma [Clar5] où le taux de fluor ( $F_{1s}$ ) décroît et la réticulation augmente.

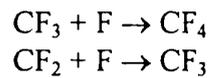
#### ② Fluor atomique :

La concentration de F atomique augmente avec la densité de puissance du plasma et induit des phénomènes de gravure. L'équilibre des réactions compétitives de polymérisation et de gravure est directement liée à la concentration de F atomique dans la phase gaz. En effet, la vitesse de gravure de surfaces de silicium soumises à une décharge fluorée apparaît proportionnelle à cette concentration [Agos1]. Les atomes de fluor semblent être les espèces les plus réactives dans la décharge, à la surface d'un polymère ils initient la formation des radicaux libres par ablation de l'hydrogène [Stro2]  $RH + F^\circ \rightarrow R^\circ + HF$ .

L'addition d'hydrogène inhibe le fluor atomique dans la phase gaz en le réduisant en HF [Oehr1], la vitesse de gravure en est d'autant plus réduite. De plus cet ajout favorise le greffage de fluor à la surface l'étude de *Oehrlein et coll.* sur la gravure du silicium fait apparaître que la diffusion du fluor est limitée à une faible profondeur de l'ordre de 10 Å. En décharge capacitive il est possible de s'affranchir du bombardement ionique en plaçant l'électrode chargé au dessus avec les échantillons disposés sur un porte-substrat posé sur l'électrode inférieur de masse.

#### ③ Radicaux $CF_x$ :

Les radicaux  $CF_x$  sont formés essentiellement par dissociation par impact électronique dans la décharge et ils peuvent se recombiner entre eux (par exemple formation dans un plasma de  $CF_4$  de  $C_2F_6$  par recombinaison de deux  $CF_3$ ). Par spectroscopie de masse les concentrations relatives des différentes espèces présentes dans la phase gaz peuvent être déterminées [Yasu1] [Agos2]. La vitesse de polymérisation dépend essentiellement des densités relatives des radicaux  $CF_x$ . Parmi ceux-ci, l'espèce  $CF_2$  est généralement dominante dans la phase gaz et  $CF_3$  présente une densité plus faible que  $CF_2$  (Fig.1-23). Les constantes de vitesse de recombinaison des radicaux  $CF_x$  avec F expliquent la prédominance de  $CF_2$  sur  $CF_3$  [Cour1] :



$$k = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k' = 4,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La seule lecture des différences d'énergie de liaisons entre les fluorocarbonés et hydrocarbonés (Tab.1-3) nous renseignent sur l'orientation des réactions au sein du plasma. Les liaisons C-F étant légèrement plus énergétiques que C-H, l'ablation des H à la surface du matériau se fera préférentiellement à celle des F. De plus, la liaison C-C étant plus faible énergétiquement que la liaison C-F nous aurons, dans la phase gaz en présence de monomère fluorocarboné, la création de radicaux  $\text{CF}_x$  et à la surface du matériau polymère, nous aurons parallèlement la rupture des chaînes macromoléculaires.

Type de liaison	Energie de liaison (eV)
C - C	3.61
C = C	6.35 (2.74 pour la seule liaison $\pi$ )
C - H	4.30
C - N	3.17
C = N	9.26
C - O	3.74
C = O	7.78
C - F	5.35
N - H	4.04
O - H	4.83

Tableau 1-3 : Energie de dissociation des liaisons les plus communes [Yasu1].

#### 4.2.2. Les paramètres

① Rapport Puissance / ( Débit x Masse moléculaire),  $P_i / DM$

La puissance n'étant pas un paramètre satisfaisant pour décrire l'évolution des phénomènes de polymérisation *Yasuda* [Yasu1] a introduit le rapport correspondant à l'énergie introduite par unité de masse de monomère. Les propriétés physico-chimique du polymère déposer par plasma sont supposées constantes pour des rapport  $P_i / DM$  identiques, ce paramètre n'est applicable que pour des familles de fluorocarbonés comparables dans des géométries de décharge proches.

Le TDFH est un gaz polymérisable. La vitesse de polymérisation augmente avec le rapport  $\Phi_{\text{monomère}} / P_i$  [Chen2], néanmoins pour un débit constant cette vitesse atteint en fonction de la puissance un plateau (correspondant à la décomposition dans la phase gaz de la totalité du monomère en radicaux fluorés susceptibles de se polymériser) alors que parallèlement la vitesse de gravure continue à augmenter aussi la vitesse de dépôt résultante diminue.

### ② Rapport atomique Fluor /Carbone du monomère

A une valeur élevée du rapport F/C correspondra à une décharge où les phénomènes de gravure domineront ceux de polymérisation, inversement pour une valeur faible du rapport (Fig.1-22) [Agos2]. De plus, la présence d'insaturation semble privilégier la polymérisation et aux de greffage de fluor à la surface [Amou1]. Complémentairement à cette approche purement chimique, il a été mis en évidence, pour de faibles puissances, que le rapport  $CF_2 / CF_3$  obtenu en XPS sur des films fluorocarbonés est dépendent de  $CF_2 / CF_3$  lié aux groupements chimiques du monomère [Yasu7].

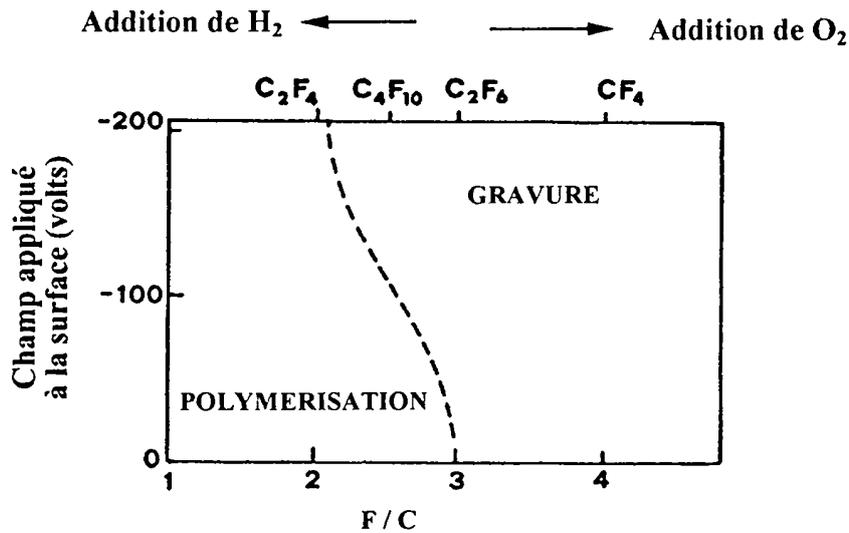


Figure 1-22 : Frontière entre la polymérisation et gravure en fonction du rapport fluor sur carbone du monomère [Agos2].

### ③ Rapport des densités de $CF_x / F$ de la phase gaz

En phase gaz, le rapport  $CF_x / F$  permet d'orienter l'effet des plasmas vis à vis de la surface du substrat [Stro2] :

- Pour un rapport pratiquement nul, constaté dans un plasma de  $SF_6$ , la polymérisation est absente, seul intervient le greffage de fluor atomique. Des mesures XPS valident cette hypothèse en déterminant des groupements  $CF_3$  et  $CF_2$  prédominant à la surface d'un polypropylène fluoré par  $SF_6$  alors que la surface d'un polyéthylène traité dans les mêmes conditions présente des groupements  $CF$  majoritaires.

- A l'opposé, la fluoration est dominée par des réactions de radicaux  $CF_x$  pour une décharge de  $C_2F_6$ . En effet, aucune différence notable est constatée dans la répartition des groupements fluorocarbonés mesurés à la surface d'un PP et d'un PE traitée par une décharge de  $C_2F_6$ .

- Le caractère de la décharge de  $CF_4$  semble intermédiaire à  $C_2F_6$  et  $SF_6$ .

Malgré la polymérisation constatée pour un plasma de  $C_2F_6$  et dans une moindre mesure pour celui de  $CF_4$ , l'absence de dépôt est attribuable à l'ablation compétitive à la surface du matériau et à la gravure lié au bombardement ionique. La formation d'un dépôt nécessite un rapport  $CF_x / F$  important avec parallèlement une densité de fluor suffisamment faible pour ne pas inhiber la polymérisation.

La répartition des concentrations des fluors atomiques et des radicaux  $CF_x$  dans la phase gaz évolue avec  $P_i$  [Agos2] : Pour de faibles puissances, la concentration de  $CF_x$  est importante au regard de celle de  $F$ , néanmoins la concentration de  $F$  augmente plus rapidement avec la puissance que celle de  $CF_x$ , ainsi pour des puissances importantes le fluor atomique est majoritaire (dans l'étude à partir de  $P_i = 75$  W pour  $C_2F_6$  dans 20% de  $H_2$ ).

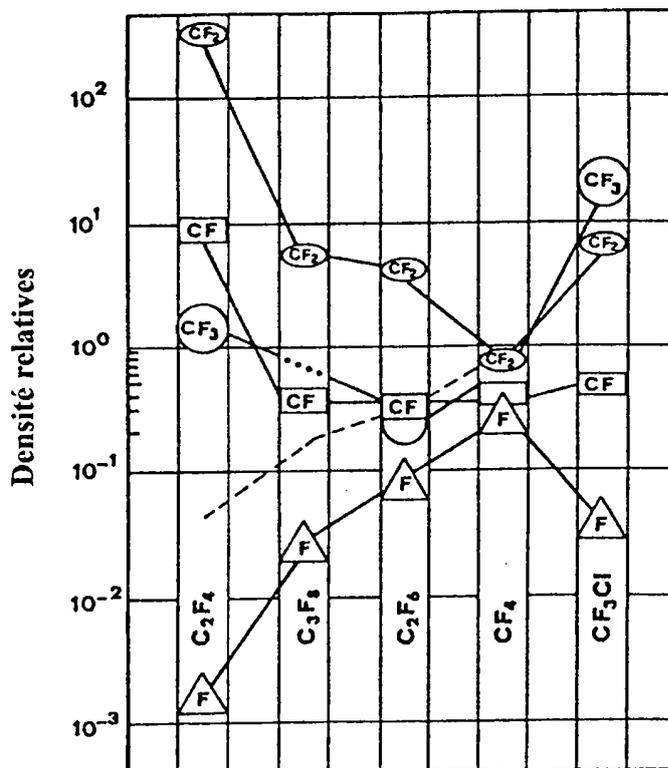


Figure 1-23 : Concentrations relatives de  $F$  et  $CF_x$  ainsi que des électrons rapides d'énergie  $\geq 11$  eV (ligne pointillée) de différents monomères fluorocarbonés [Agos3].

#### 4.2.3. Effet de l'addition d'un gaz réducteur

Dans la phase gaz, l'addition d'un gaz réducteur tel que  $H_2$  augmente les émissions des différents radicaux  $CF_x$  alors que parallèlement celles du fluor atomique diminuent [Agos5]. En effet, le gaz réducteur a pour effet de diminuer les réactions de gravure et de favoriser la polymérisation liée aux densités des différents radicaux  $CF_x$  [Oehr1] tout particulièrement celle de  $CF_2$ .

Une étude sur le traitement de polyhydroxybutyrate [Clar2] par décharge de TDFH à différents débits de monomère additionné d'un débit constant de H<sub>2</sub> met en évidence d'une part une augmentation de la vitesse de dépôt, d'autre part une diminution du rapport F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> d'autant plus importante que le débit de monomère est faible. L'énergie libre de surface du polymère traité est plus faible que celle du matériau initial, mais cette diminution est d'autant moins marquée que le rapport F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> est petit c'est à dire lorsque le rapport débit de H<sub>2</sub> / débit de monomère est important.

#### 4.2.4. Applications aux matériaux poreux

Les traitements hydrophobes de polymères sont basés principalement sur la fluoration par greffage de groupements chimiques ou par dépôts de film à la surface des matériaux traités dont nous développerons quelques exemples ci-après. L'acquisition du caractère hydrophobe par fluoration s'explique par le fait que le potentiel d'ionisation du fluor atomique est plus faible que celui de l'hydrogène, aussi la substitution de l'hydrogène par le fluor réduit la polarisabilité de la surface traitée, ainsi les interactions dispersives du polymère sont plus faibles [Roux1]. Dans ce cas, la valeur de la composante dispersive diminuant, l'énergie libre de surface diminue.

L'efficacité du traitement de matériaux poreux est directement liée à sa pénétration au sein du réseau de pores. *Yasuda et coll.* [Yasu8] considèrent que le traitement plasma entraîne trois mécanismes :

- des phénomènes d'irradiation, les espèces réactives du plasma interagissent directement (par bombardement) avec la surface du matériau ;
- la polymérisation plasma, les espèces plasma réagissent entre elles à la surface du polymère et elles forment un film en se polymérisant ;
- des modifications chimiques de la surface par des espèces réactives secondaires induites par plasma, issues de la recombinaison dans la phase gaz des espèces du plasma.

Les deux premiers effets seraient limités à la surface directement en contact avec le plasma. Par contre, le dernier processus par diffusion peut modifier la surface interne du matériau poreux. Les mesures XPS sur la surface de non-tissés composés de fibres de polyester traités par une décharge capacitive radiofréquence de CF<sub>4</sub> (gaz non-polymérisable) et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (gaz polymérisable) valident cette hypothèse. Elles présentent des taux de fluoration double pour les surfaces modifiées par CF<sub>4</sub> par rapport à celles traitées par C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.

Des études complémentaires sur des traitements de surface, du même matériau, en basse pression en post-décharge d'une torche (en cascade d'arc) avec CF<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> [Yasu9] [Yasu10] complètent ce modèle. En effet, pour les premières épaisseurs traitées la pénétration du traitement est contrôlé principalement par le flux puis pour les couches plus profondes par la diffusion. Par des mesures XPS, le taux d'oxydation (aire du pic O<sub>1s</sub>) et la décomposition du spectre C<sub>1s</sub> des surfaces traitées font apparaître la nature polymérique du film issu de la décharge C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> et la formation de radicaux libres réagissant avec l'oxygène de l'air dans les mécanismes liés à la décharge de CF<sub>4</sub>.

Un certain nombre de travaux récents se sont portés sur des applications biomédicales d'amélioration de l'hémocompatibilité des membranes [Clar4] en abaissant par un traitement

en décharge fluorée l'énergie libre de surface du matériau. Ainsi, des membranes sont traitées par dépôt de film fluorocarboné en décharge radiofréquence de  $C_6F_{14}$  additionné d'hydrogène [Clar1]. Parallèlement, des études en microscopie électronique à balayage (MEB) [Clar3] montrent que ces types de dépôt, bien que pouvant boucher les pores de petite taille des membranes, n'affectent pas outre mesure les propriétés de filtration des membranes qui est assurées par les pores de grande taille. L'efficacité de filtration diminue pour des masses de dépôts supérieurs à  $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

De manière similaire, des membranes mésopores ( $\varnothing$  de pore  $< 0,1 \mu\text{m}$ ) de silice sont fluorées en décharge radiofréquence de  $C_4F_8$ ,  $\text{CHF}_3$  et  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  [Douc1]. Des mesures XPS, des photographies en MEB et des spectres en IRTF semblent démontrer que le degré de réticulation des films croît avec la présence d'hydrogène et l'absence d'insaturation ( $C_4F_8 < \text{CHF}_3 < \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ), il est inversement proportionnel au rapport des aires des pics  $F_{1s} / C_{1s}$ .

### **4.3. Post-décharge lointaine d'un plasma d'azote appliquée au traitement hydrophile de polymère**

Un plasma froid généré par une décharge électromagnétique dans de l'azote en écoulement présente un grand nombre d'espèces énergétiques (électrons, ions, atomes et molécules excités).

La zone de Post-Décharge Lointaine (Fig.4-21) se caractérise par la présence d'espèces neutres électroniquement ou vibrationnellement excitées de longue durée de vie ou issues de recombinaison d'atomes. Celles-ci constituent des vecteurs d'énergie intéressants, la courbe des énergies potentielles des différents états de l'azote (Fig.1-24) montre des énergies suffisantes pour casser des liaisons covalentes (Tab.1-3). Contrairement à la décharge, la température du gaz est de l'ordre de la température ambiante en l'absence de rayonnement UV et de bombardement ionique très énergétiques.

La luminescence jaune qui caractérise visuellement la PDL d'azote est issue de la transition radiative de  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ . Elle peut s'étendre, dans nos conditions expérimentales, dans de vastes volumes (jusqu'à  $5 \text{ m}^3$  dans les dernières applications industrielles) [Hoye1] qui constituent des zones réactionnelles potentielles.

#### **4.3.1. Les espèces prédominantes**

Les espèces prépondérantes de la PDL sont l'azote atomique à l'état fondamental  $\text{N}(^4\text{S})$ , la molécule d'azote électroniquement excitée à l'état triplet  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  et la molécule d'azote à l'état électronique fondamental vibrationnellement excitée  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  qui est de loin la plus abondante. Nous développerons ci-après les mécanismes réactionnels de production et de destruction de ces espèces. La molécule d'azote électroniquement excitée dans l'état  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$  bien que présente en faible concentration sera également étudiée du fait de son importance spectroscopique.

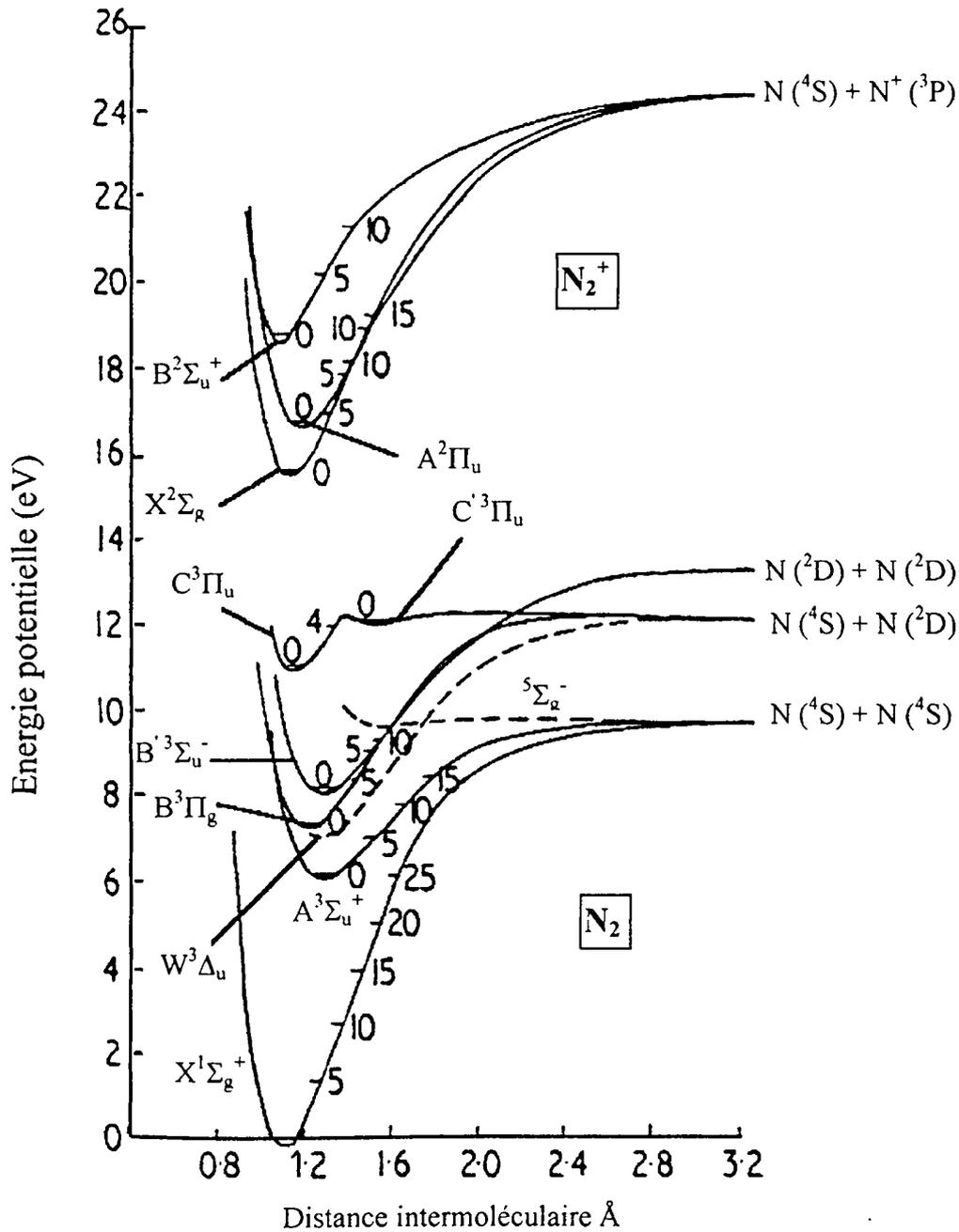


Figure 1-24 : courbes d'énergie potentielle des états électroniques de  $N_2$  et  $N_2^+$

①  $N(^4S)$  :

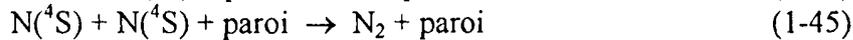
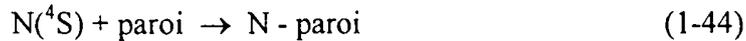
L'azote atomique est l'espèce prépondérante dans la post-décharge lointaine, il constitue un vecteur énergétique intéressant du fait de sa cinétique de recombinaison lente (durée de vie de 10 s) qui permet d'atteindre de très grands volumes d'espèces réactives (plusieurs  $m^3$ ). La concentration en atomes d'azote  $N(^4S)$  est directement liée au degré de dissociation ( $\alpha$ ) de la molécule d'azote dans la décharge par excitation micro-onde,  $\alpha$  peut atteindre quelques pourcents [Mute1]. Cette dissociation est très sensible aux impuretés, ainsi l'ajout à l'état de traces d'oxygène augmente considérablement la concentration d'azote atomique du fait de la diminution des pertes aux parois de l'azote (1-44) (1-45). Celles-ci s'expriment par le

coefficient de perte aux parois  $K_p$  ( $s^{-1}$ ) qui dépend de la vitesse moyenne, de la section du tube et du matériau :

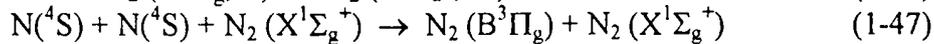
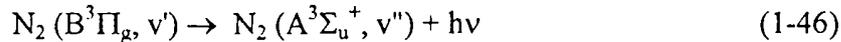
$$K_p = \frac{\gamma V}{2R} = \frac{\gamma}{2R} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1-43)$$

$\gamma$  : probabilité de perte aux parois       $V$  : vitesse moyenne  
 $R$  : rayon du tube       $k$  : constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )  
 $T$  : température du gaz       $m$  : masse de l'atome d'azote ( $2,32 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$ )

En post-décharge pour des parois Pyrex [Mang1] [Yama1] :  $3,2 \cdot 10^{-6} \leq \gamma \leq 10^{-4}$

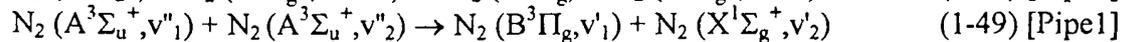
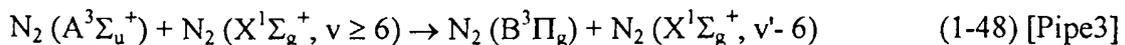


La post-décharge lointaine d'un plasma d'azote présente une émission lumineuse jaune couramment désignée sous l'appellation de luminescence de Lewis-Rayleigh [Wink1] qui se caractérise par une émission intense du premier système positif de l'azote (1-46), noté  $1^+$ , celle-ci est proportionnelle au carré de la densité de  $N(^4S)$  du fait des mécanismes réactionnels prépondérants de recombinaison des atomes d'azote (1-47). L'enregistrement par spectroscopie d'émission de  $N_2(B^3\Pi_g)$  permet un suivi qualitatif des variations de la densité d'azote atomique (la transition des niveaux vibrationnels  $v' = 11 \rightarrow v'' = 7$  est la plus intense) :



## ② $N_2(B^3\Pi_g)$

La molécule d'azote électroniquement excitée dans l'état  $N_2(B^3\Pi_g)$  a pour origine essentielle la réaction (1-47), réaction à trois corps très énergétique (9,8 eV), entre deux atomes d'azote à l'état fondamental. D'autres réactions de production interviennent tels que le transfert collisionnel (1-48) et celui entre métastables dans la décharge (1-49) :



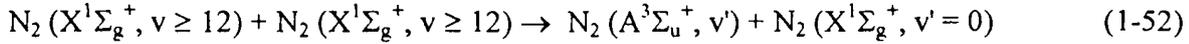
Les processus de désactivation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  sont d'une part le processus de désactivation radiative (1-46) et d'autre part la désactivation par collision qui est prépondérante dans nos conditions de pression :



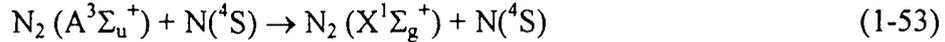
$N_2(B^3\Pi_g)$  est présente dans la PDL à de faibles concentrations du fait de son temps de vie effectif très court (de 4 à 10  $\mu s$  selon le niveau vibrationnel).

③  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

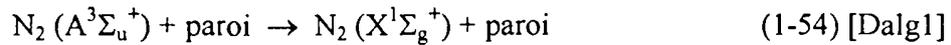
La molécule d'azote électroniquement excitée à l'état triplet  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est l'espèce excitée la plus abondante après  $N(^4S)$ , du fait de sa vie radiative importante (2 s) elle est une réserve énergétique essentielle de la PDL.  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  a pour origine la désactivation radiative (1-46) de  $N_2(B^3\Pi_g)$  ou collisionnelle (1-51) ainsi que :



La désactivation de cet état est très efficace en présence d'azote atomique :



La destruction aux parois est contrôlée par le coefficient de diffusion  $K'_p$  (augmentant avec la pression) :



avec 
$$K'_p = \frac{p_0 D_0}{p_{N_2} \Lambda^2} \left( \frac{T}{298} \right)^{3/2} \quad (1-55) \text{ [Dalg1]}$$

$p_0$  : pression atmosphérique

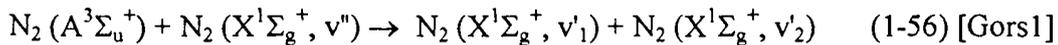
$p_{N_2}$  : pression d'azote

$D_0$  : constante de diffusion à  $p_0$

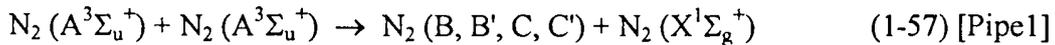
$T$  : température du gaz

$\Lambda$  : longueur caractéristique de diffusion

La désactivation peut s'effectuer aussi collisionnellement avec  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  selon la réaction (1-48) et (1-56) :



ou entre métastables (1-49) ainsi que (1-57) :



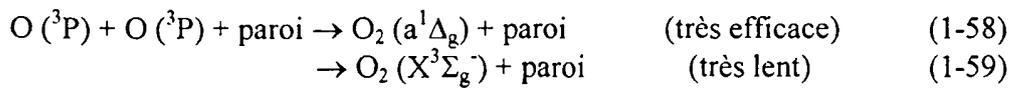
④  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  :

La molécule d'azote à l'état électronique fondamental vibrationnellement excitée  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  est créée durant la réaction collisionnelle entre  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $N(^4S)$  (1-53) ou entre métastables  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  (1-49) (1-57). Il est à noter que les processus de peuplement - dépeuplement des niveaux vibrationnels sont complexes au profit des niveaux élevés ( $v' > 10$ ) (transferts d'énergie vibro-vibrationnel et vibro-rotationnel). Ainsi, le peuplement des niveaux vibrationnels n'obéit pas à la loi de distribution de Boltzmann, on observe une surpopulation des niveaux élevés.

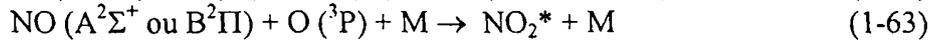
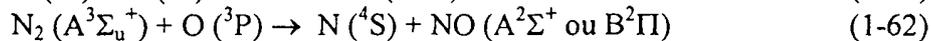
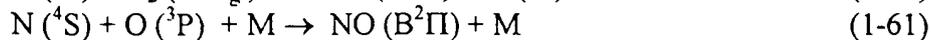
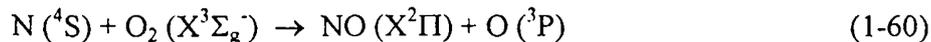
### 4.3.2. Effet de l'addition d'oxygène sur la PDL

Outre l'état fondamental  $O_2 (X^3\Sigma_g^-)$  l'oxygène présente d'une part une espèce énergétique de longue durée de vie  $O_2 (a^1\Delta_g)$  (45 min.) qui se désactive collisionnellement sur les parois, d'autre part l'oxygène atomique  $O (^3P)$ .

- L'intérêt majeur de l'ajout de traces d'oxygène ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} < 1\%$ ) dans la décharge d'azote est l'augmentation de la densité de  $N(^4S)$  dans la PDL qui se mesure spectroscopiquement par une augmentation de l'émission de Lewis-Rayleigh selon (1-46) et (1-47). Comme les réactions de perte par recombinaison aux parois s'effectuent préférentiellement avec l'oxygène (1-58) et (1-59) par rapport à l'azote (1-44) et (1-45) [Tmo1] [Tals1], les atomes d'azote sont partiellement préservés :

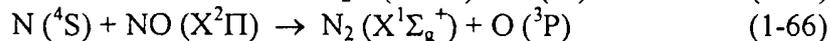
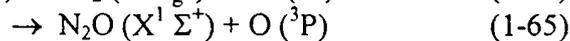
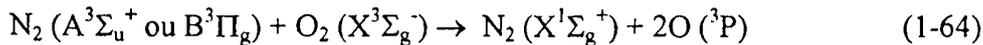


- L'addition de débit d'oxygène supérieur au pour-cent a pour conséquence principale la consommation de  $N(^4S)$ , de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  de façon secondaire, ainsi que la production de NO [Barn1] voire à de grand débit d'oxygène ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} > 8-10\%$ ) de  $NO_2$  (à partir de NO) :

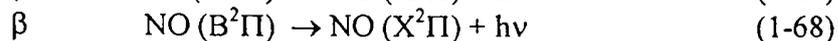
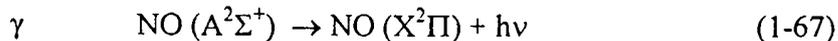


Pour les réactions à trois corps M correspond à  $N_2$  ou  $O_2$ .

La production d'oxygène atomique  $O (^3P)$  obéit à des mécanismes réactionnels collisionnels complexes dans la PDL :



NO et  $NO_2$  se désactivent radiativement selon les réactions suivantes qui peuvent être suivies en spectroscopie d'émission, dans le violet et dans le proche UV pour NO, dans le vert pour  $NO_2$  :



### 4.3.3. Applications aux matériaux poreux

Les traitements hydrophiles sur les matériaux poreux portent essentiellement sur l'amélioration des propriétés d'ultrafiltration des membranes (sans affecter leur perméabilité), soit par activation de la surface suivi d'une polymérisation, soit par greffage de groupements

polaires (amine, peroxyde, ...) sur la surface interne. Nous ne connaissons que des procédés de traitements réalisés en décharge, jusqu'à présent la PDL n'a pas été utilisée dans ce type d'application.

Une étude comparée [Lee1] sur la polymérisation, après activation par plasma d'argon et par irradiation UV, de monomères acryliques sur des membranes de polyamide, montre que la surface traitée par décharge plasma présente une plus grande vitesse de dépôt.

La pénétration des espèces issues de la décharge est liée à des mécanismes de diffusion. En effet, des mesures [Wang1] sur une membrane de polypropylène (25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et des  $\varnothing$  de pores de 0,04  $\mu\text{m}$ ) traitée par décharge de  $\text{NH}_3$  montrent clairement que seule la face orientée vers le plasma possède un caractère hydrophile. Ce caractère est directement lié à la densité de groupements amines greffés à la surface. Cette asymétrie permettrait des applications dans la fabrication d'électrodes biochimique ou d'échangeur d'oxygène.

Des études sur le traitement de membrane de polyacrylonitrile [Ulbr1] et de polysulfone [Ulbr2] par plasma d'hélium (additionné ou non d'eau) montre que l'augmentation du caractère hydrophile des matériaux est liée à la concentration de groupements peroxyde greffé (lors de la remise à l'air) et à la formation de structure aromatique (uniquement pour l'acrylonitrile). La conservation de la perméabilité membranaire nécessite l'utilisation de temps de traitement court (30 s) et de faible puissance plasma (10-20 W) pour minimiser les phénomènes de dégradation.

## Chapitre 2: Les articles d'écriture, comment ça marche ?

*Le but de cette étude est le traitement de pièces poreuses qui entrent dans la constitution d'un marqueur. Dans un premier temps nous nous appliquons à décrire les principes de fonctionnement d'un article d'écriture en insistant sur les propriétés de capillarité. Ensuite, nous présentons les moyens d'investigation utilisés pour accéder à la physico-chimie des matériaux, plus particulièrement celle des poudres et des pièces frittées. Enfin, les tests industriels présentés complètent nos mesures et valident les essais de traitement.*

### 1. Les principes de fonctionnement

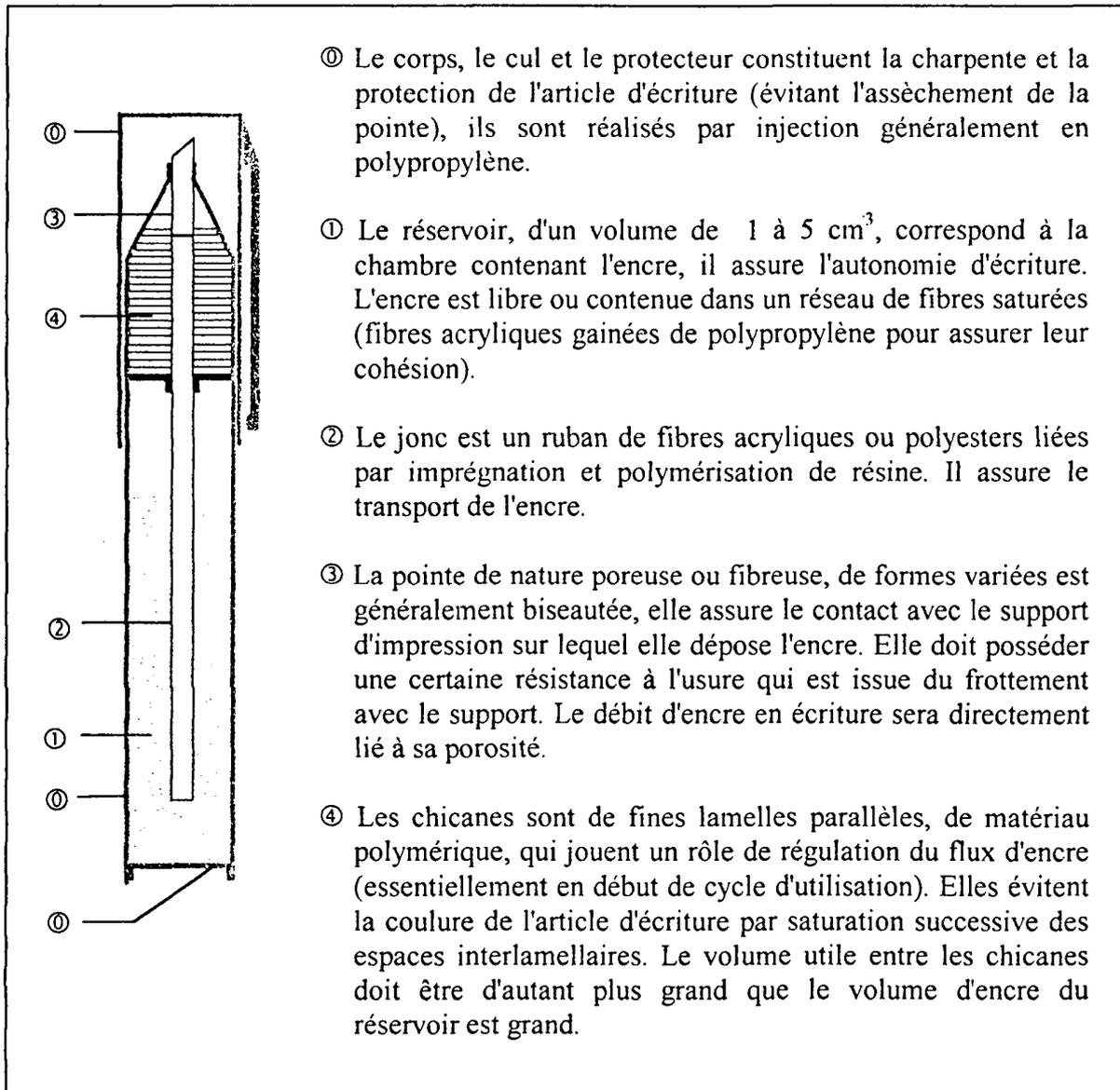
Quoi de plus commun qu'un article d'écriture, tel qu'un feutre ou un surligneur, outil de travail quotidien qui nous permet d'écrire. Il peut être défini comme un objet petit, allongé, idéalement préhensible par la main, qui par son extrémité dépose de l'encre sur un support d'écriture lorsqu'il est mis en contact et que nous lui faisons subir une translation.

#### 1.1. Description des différents organes

Quelle que soit leur fonction, les articles d'écriture se décomposent identiquement en différentes parties que nous détaillons dans la figure 2-1. Les seules différences notables porteront sur la taille et le volume de ces parties.

Notons que le protecteur a pour rôle d'isoler la tête de l'article d'écriture. Ceci permet la saturation de vapeur de solvant dans le volume clos par le protecteur, ainsi la part de solvant de l'encre contenue dans la pointe ne s'évapore pas entre deux utilisations. La pointe imprégnée d'encre reste opérationnelle. En fonctionnement, la consommation d'encre entraîne l'augmentation du volume libre du réservoir et sa dépression. Néanmoins, une relative perméabilité à l'air de la pointe et du jonc permet à ce volume d'être en équilibre de pression avec l'extérieur.

Cependant, au début de chaque nouvelle utilisation, la prise en main de l'article d'écriture provoque l'échauffement du corps. Par conduction, la température du gaz contenu dans le volume libre du réservoir croît, comme le gaz ne peut se dilater sa pression augmente. Le gaz exerce une pression supplémentaire sur l'encre tant que l'équilibre avec la pression extérieure n'est pas rétabli. Ceci se traduit par une augmentation en débit dans le jonc. Comme la perméabilité à l'air du jonc et de la pointe ne peut compenser rapidement cette surpression, dans certains cas, l'augmentation du débit d'encre provoque la coulure de l'article. Les chicanes permettent de contrer cette surpression par la mise à disposition des espaces interlamellaires que l'encre occupe ainsi, indirectement elles permettent en quelque sorte l'expansion du volume libre du réservoir. Lorsque l'équilibre des pressions est rétabli l'encre contenue dans les chicanes est consommée par la pointe par capillarité. Les chicanes ainsi vidées pourront à nouveau jouer leur rôle tampon.



① Le corps, le cul et le protecteur constituent la charpente et la protection de l'article d'écriture (évitant l'assèchement de la pointe), ils sont réalisés par injection généralement en polypropylène.

① Le réservoir, d'un volume de 1 à 5 cm<sup>3</sup>, correspond à la chambre contenant l'encre, il assure l'autonomie d'écriture. L'encre est libre ou contenue dans un réseau de fibres saturées (fibres acryliques gainées de polypropylène pour assurer leur cohésion).

② Le jonc est un ruban de fibres acryliques ou polyesters liées par imprégnation et polymérisation de résine. Il assure le transport de l'encre.

③ La pointe de nature poreuse ou fibreuse, de formes variées est généralement biseautée, elle assure le contact avec le support d'impression sur lequel elle dépose l'encre. Elle doit posséder une certaine résistance à l'usure qui est issue du frottement avec le support. Le débit d'encre en écriture sera directement lié à sa porosité.

④ Les chicanes sont de fines lamelles parallèles, de matériau polymérique, qui jouent un rôle de régulation du flux d'encre (essentiellement en début de cycle d'utilisation). Elles évitent la coulure de l'article d'écriture par saturation successive des espaces interlamellaires. Le volume utile entre les chicanes doit être d'autant plus grand que le volume d'encre du réservoir est grand.

Figure 2-1 : Schéma d'un article d'écriture

## 1.2. La capillarité, principe moteur

Le transport de l'encre du réservoir à la pointe via le jonc utilise la même propriété : la montée capillaire de l'encre au sein du réseau de fibres constituant ces éléments. Aussi, nous présenterons dans un premier temps, pour le cas idéal d'un tube capillaire, la capillarité statique, puis étendu à l'ensemble d'un réseau de fibres, la capillarité dynamique, enfin l'effet de la température sera discuté.

### 1.2.1. La capillarité statique

Si nous considérons un tube vertical de petit diamètre ( $r$ ) plongé dans une cuve contenant un liquide de tension de surface  $\gamma$  et dont l'angle de contact avec le tube est  $\theta$  nous observons une différence de niveau entre la colonne de liquide et le réservoir (Fig.2-2). En supposant que le ménisque formé dans le tube soit une calotte sphérique de rayon  $R$ , la différence de pression de part et d'autre de l'interface (BB') s'exprime par :

$$p_{B'} - p_B = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (2-1)$$

La différence de pression hydrostatique

dans la colonne de liquide de hauteur  $h$  vaut :  $p_B - p_A = p_{B'} - p_a = -\rho_\ell g h$  (2-2)

pour la colonne de gaz :  $p_{a'} - p_{B'} = \rho_g g h$  (2-3)

où  $\rho_g$  et  $\rho_\ell$  désignent respectivement la masse volumique du gaz et du liquide.

En sommant les relations précédentes :  $p_{a'} - p_a = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} + (\rho_g - \rho_\ell) g h$  (2-4)

A l'interface (aa') la surface est plane c'est à dire qu'il n'y a pas de différence de pression, aussi l'équation devient :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r g (\rho_\ell - \rho_g)} \quad (2-5)$$

Ceci correspond à la loi de Jurin, dont nous illustrons la montée capillaire selon différents angles de contact (Fig.2-3).

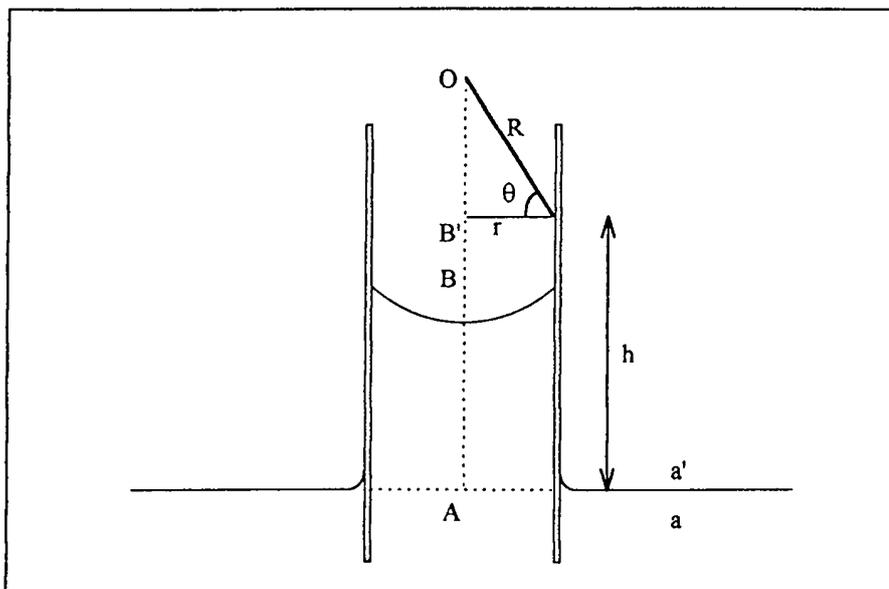


Figure 2-2 : ascension capillaire dans un tube

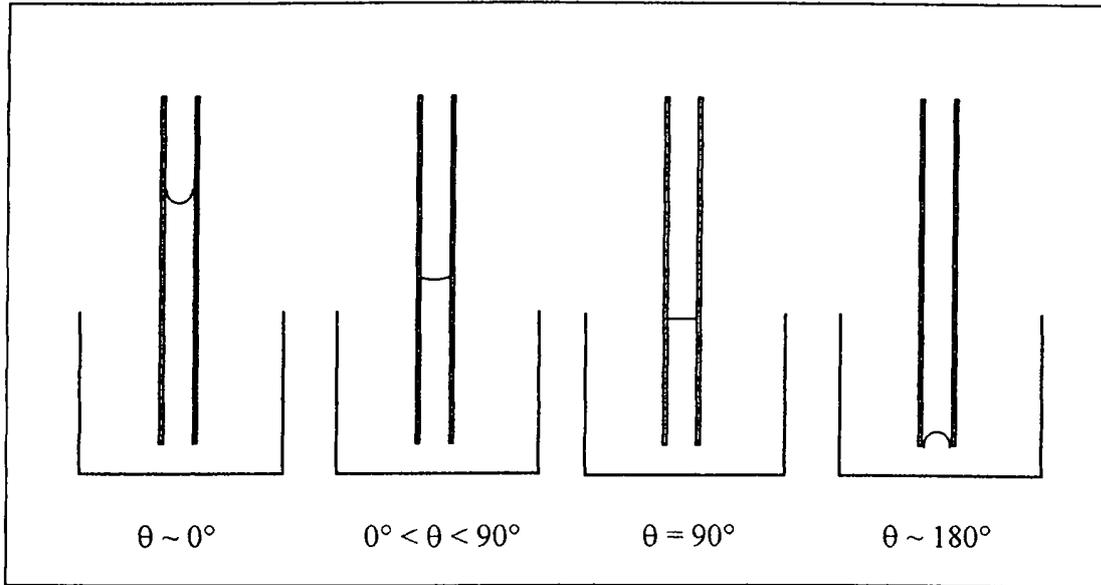


Figure 2-3 : montée capillaire dans un tube selon l'angle de contact  $\theta$

### 1.2.2. La capillarité dynamique

Nous assimilons le réseau de pores contenu dans un jonc ou une pointe, à  $n$  capillaires de rayon  $r$  et de longueur  $\ell$ . Le rayon de ces conduites est suffisamment petit pour considérer que l'écoulement d'un liquide visqueux dans celles-ci est laminaire. Aussi, nous pouvons exprimer le débit volumique  $q_v$  par la loi de Poiseuille :

$$q_v = \frac{n \pi r^4 \Delta p}{8 \eta \ell} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta p : \text{différence de pression aux} \\ \text{extrémités du capillaire.} \\ \eta : \text{viscosité du liquide (encre)} \end{array} \right. \quad (2-6)$$

Si nous substituons dans la relation précédente l'ascension capillaire à la longueur et en considérant la vitesse de montée capillaire  $\frac{dh}{dt}$ , nous en déduisons à partir de (2-6) et (2-4) :

$$q_v = \frac{dh}{dt} n \pi r^2 \quad \rightarrow \quad \frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8 \eta h} \left( \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} - \rho_\ell g h \right) \quad (2-7)$$

Pour des temps très courts la force gravitationnelle est négligée devant la force de mouillage, aussi, l'équation s'intègre en :

$$h = \left( \frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad (2-8)$$

Ce résultat est celui exploité par Washburn (Chap.1 § 2.3.4) où à  $r$  est associée une constante qui intègre le facteur de forme et le facteur de tortuosité.

La relation (2-8) équivaut à une relation de diffusion du type  $h = Dt^{0.5}$  (2-9)

avec le coefficient de diffusion :  $D = \left(\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta}\right)^{0.5}$

Ainsi, lors de l'utilisation de l'article d'écriture le flux d'encre dans le jonc et dans la pointe obéit à une loi diffusionnelle.

### 1.2.3. Le problème de la coulure

Comme nous l'avons déjà signalé l'élévation de température induite lors de la prise en main par l'utilisateur de l'article d'écriture, provoque une augmentation de la pression dans le volume libre du réservoir. Si cette surpression n'est pas compensée par les chicanes, l'encre gouterait de la pointe de l'article, il y aura coulure.

Nous appliquons la loi des gaz parfaits à  $T_0 = 293K$  pour une élévation de la température ( $T_1 - T_0$ ) de 20K. La différence de pression  $\Delta p = p_{atm} - p_1$  sera de :

$$\Delta p = p_{atm} \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right) \quad \text{soit } \Delta p = 6\,915 \text{ Pa} \quad (2-10)$$

Ce qui équivaut à environ 7% de la pression atmosphérique  $p_{atm}$ .

Pour compléter ce propos nous nous intéressons aux pressions qui s'exercent à l'extrémité de la pointe de l'article d'écriture schématisée figure 2-4 où nous assimilons l'ensemble jonc-pointe (de longueur  $h$ ) à un réseau de  $n$  tubes capillaires de rayon  $r$ . Comme les pressions exercées sur un tube sont représentatives de l'ensemble du réseau, nous simplifierons l'étude du déplacement de l'encre dans le réseau de fibres à l'étude dans un tube capillaire de rayon  $r$  et de longueur  $h$ .

A l'extrémité du capillaire s'exerce la pression hydrostatique  $p_h$ , la pression capillaire  $p_\gamma^0$  (à  $T_0$  et  $p_\gamma^1$  à  $T_1$ ) et éventuellement la surpression  $\Delta p$  :

$$p_h = \rho_\ell g h \quad p_\gamma^0 = \frac{2\gamma_\ell^0 \cos\theta}{r} \quad (2-11)$$

Nous pouvons simplement considérer deux cas de figure que nous expliciterons par un exemple numérique ci-après :

- En l'absence d'échauffement, à  $T_0$ , à l'extrémité de la pointe, deux pressions s'opposent : la pression hydrostatique  $p_h$  et la pression capillaire  $p_\gamma^0$  qui est nettement plus grande :

$$p_h \ll p_\gamma^0 \quad \rightarrow \quad \text{l'encre retenue ne coule pas.}$$

- Lors de la prise en main, l'élévation de température induit une contribution en pression supplémentaire  $\Delta p \gg p_h$  qui s'oppose à la pression capillaire  $p_\gamma^1$ . Notons que  $p_\gamma^1$  est légèrement inférieure à  $p_\gamma^0$  du fait de la diminution de la tension de surface par l'élévation de la température (Chap.1 § 2.2.3).

$$\begin{aligned} \Delta p < p_\gamma^1 &\rightarrow \text{absence de coulure} \\ \Delta p > p_\gamma^1 &\rightarrow \text{coulure} \end{aligned}$$

**Exemple :** Considérons le cas concret d'un article d'écriture de longueur jonc-pointe :  $h = 30 \text{ cm}$ , rempli d'une encre à l'eau,  $\gamma_l = 35 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\rho = 1 \text{ g.cm}^3$ . L'encre mouille partiellement les fibres du jonc et de la pointe,  $\theta = 25^\circ$ ; le rayon équivalent de pore des fibres est de  $r = 30 \text{ }\mu\text{m}$ , le volume d'encre est de  $3 \text{ cm}^3$ ; nous retenons une élévation de  $20 \text{ K}$  par la prise en main (à  $293 \text{ K}$ ). Les pressions exercées seront :

$$\begin{aligned} p_h &= 3 \text{ Pa} \\ \Delta p &= 6\,915 \text{ Pa} \\ p_\gamma &= 2\,115 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$\Delta p$  équivaut lorsque l'encre est pratiquement entièrement consommée à un volume de  $0,2 \text{ cm}^3$  d'expansion

Il apparaît dans cet exemple que la pression capillaire ne peut compenser à elle seule la surpression  $\Delta p$ . Pour éviter la coulure de l'article, l'encre doit occuper l'espace interlamellaire des chicanes permettant la détente du gaz contenu dans le volume libre du réservoir. Pour jouer efficacement ce rôle tampon, lorsque l'article est à température ambiante, l'encre ne doit pas mouiller les chicanes. A contrario, la surpression, la diminution de la tension de surface et de la viscosité du fait de l'élévation de la température doivent permettre à l'encre de mouiller plus facilement les chicanes. La variation de la tension de surface pour des encres à alcool est de l'ordre de  $0,08 \text{ mN.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Chap.1 § 2.2.3.) soit  $1,6 \text{ mN.m}^{-1}$  pour  $20 \text{ K}$ .

### 1.3. Les objectifs

Les objectifs industriels font appel à la mise en oeuvre de procédés de traitements de surface permettant aussi bien l'augmentation que la diminution de l'énergie libre de surface vis à vis d'encres d'écriture. Les pièces traitées sont réalisées par moulage et sont constituées de grains de polyéthylène partiellement soudés. Nous distinguons deux projets distincts :

- D'une part, la substitution des pointes fibreuses classiques par des éléments équivalents poreux qui nécessitent un traitement **hydrophile**. En effet, vis à vis d'encres à l'eau, le polyéthylène (PE) présente un mauvais mouillage ne permettant pas l'imprégnation de l'encre dans les pores de la pièce (l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ ). En augmentant l'énergie libre de surface du PE, le mouillage sera accru et les pièces poreuses se satureront d'encre par capillarité.

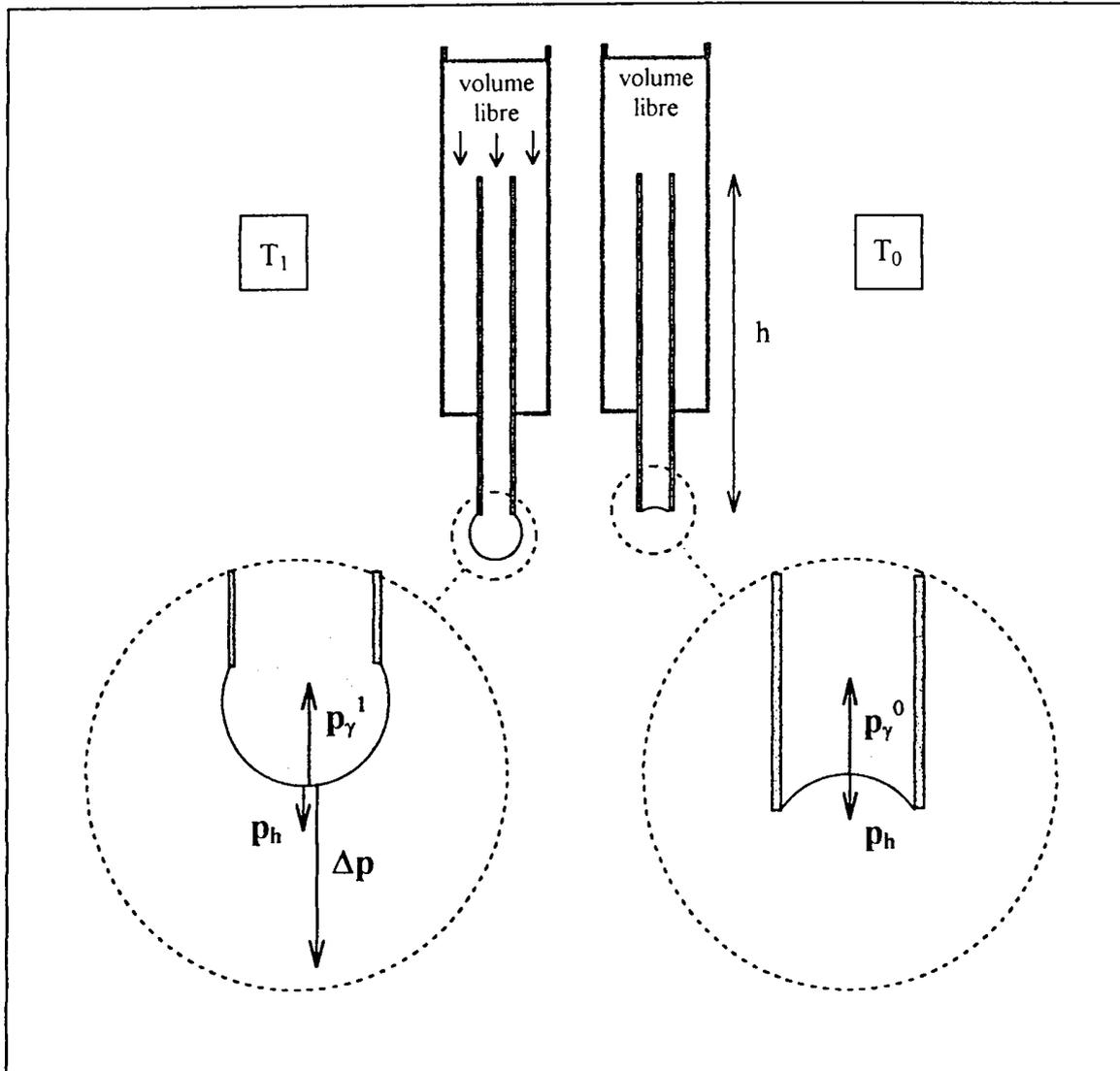


Figure 2-4 : Schéma des pressions exercées à l'extrémité de l'article d'écriture.

- D'autre part, le remplacement des chicanes par des manchons poreux. Ces pièces doivent assurer un rôle tampon vis à vis d'encres à alcool. Initialement, du fait du bon mouillage des encres à alcool sur le PE, les manchons se saturent d'encre par capillarité. Un traitement **hydrophobe** permet de diminuer cette affinité par l'abaissement de l'énergie libre de surface du PE. Cependant, une efficacité trop importante de ce traitement rendrait les pièces totalement hydrophobes. C'est à dire que lors de l'élévation de température engendrée par la prise en main, l'encre soumise à la surpression issue du volume libre du réservoir n'entrerait pas dans le manchon. Aussi, pour acquérir la propriété de régulation du débit (de compensation de la surpression) l'énergie libre de surface des manchons doit satisfaire au compromis d'une relative hydrophilie (la mise à disposition du volume poreux vis à vis de l'encre doit être proportionnelle à l'élévation de la température pour permettre de compenser la surpression) accompagnée d'une hydrophobie suffisante (par capillarité l'encre ne doit pas imprégner le manchon poreux à l'équilibre des pressions entre le réservoir et l'extérieur).

## **2. Le substrat**

Les différentes méthodes de caractérisation physique (microscopie, porosimétrie, adsorption gazeuse) et physico-chimique (spectroscopie infra-rouge et de photoélectrons induits par rayons X, tensiométrie ) décrites ci-dessous nous permettent d'étudier le substrat tant du point de vue de sa composition physico-chimique et de ses interactions de surface que de sa morphologie et de sa porosité (pour les pièces poreuses).

### **2.1. Méthodes de caractérisation**

#### **2.1.1. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil d'observation puissant (grandissement jusqu'à 50 000) qui utilise le rayonnement des électrons secondaires, Auger et rétrodiffusés issus du bombardement électronique de la surface du matériau. Nous utilisons uniquement l'image formée à partir des électrons secondaires qui privilégient le contraste topographique sur le contraste du nombre atomique que donneraient les électrons rétrodiffusés. Les échantillons de polymère (plaques, poudres ou solides poreux) ne conduisant pas superficiellement l'électricité, une dorure à l'or a été réalisée sur ceux-ci par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en appliquant une tension de 12 mA durant 10 min. Les photographies ont été obtenues sur un appareil MEB Cameca (laboratoire de cristallographie URA-CNRS USTL - Villeneuve d'Ascq). La résolution de la topographie est de l'ordre de 10 nm. Nous pouvons admettre que la profondeur de champ est 100 à 1000 fois la valeur de la résolution, aussi cette technique est très adaptée à l'étude des poudres et matériaux poreux.

#### **2.1.2. Porosimétrie à mercure**

En porosimétrie, l'ensemble des mesures des pièces frittées a été effectué sur un appareil Micrometrics 9300 (par la division matériaux de l'INSA de Lyon). Les paramètres standards utilisés pour l'exploitation des données sont une tension de surface du mercure de  $484 \text{ mN.m}^{-1}$  et un angle à l'avancée (intrusion) et au recul (extrusion) de  $130^\circ$  ( Chap.1 § 1.2.3).

Les volumes d'intrusion mesurés sont rapportés à la masse de l'échantillon. Ils sont présentés en fonction du diamètre des pores (obtenu par l'équation de Jurin). Complémentairement, sur la même courbe est figuré le volume d'intrusion cumulé (normalisé en fonction du volume total d'intrusion).

Pour le calcul des surfaces nous avons adopté le modèle de la sphère d'où :

$$V = 1/6 \pi d^3 \quad \text{et} \quad S = \pi d^2 \quad \text{où } d \text{ est le diamètre du pore.}$$

Ainsi, nous avons l'expression de la surface en fonction du volume:  $S = 6 \frac{V}{d}$

A partir des volumes d'intrusion, les surfaces spécifiques instantanées et cumulées sont calculées, elles sont portées selon le diamètre des pores.

Nous n'avons pas pris en compte les informations issues de pressions supérieures à  $4.10^5$  Pa (correspondant à des diamètres inférieurs à  $0.3 \mu\text{m}$ ), des résultats en volumes cumulés aberrants au-delà de cette pression justifient cette exclusion. Le problème de compression est particulièrement important dans les matériaux de grande porosité possédant des pores fermés [Brak1].

L'appareillage détermine automatiquement par mesure hydrostatique le volume apparent, le rapport de la masse de l'échantillon sur celui-ci nous donne la densité apparente. Cette densité rapportée à la densité réelle (masse volumique) donne la porosité :

$$\text{Porosité} = 1 - \frac{\text{densité apparente}}{\text{densité réelle}}$$

### 2.1.3. Adsorption gazeuse.

Les essais sur les poudres de polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHMW) ont été réalisés au laboratoire de catalyse hétérogène et homogène (URA-CNRS D040020 USTL - Villeneuve d'Ascq) sur un appareil Quantasorb Junior.

L'avantage de l'adsorption gazeuse (Chap.1 § 1.2.4) outre qu'elle est non-destructive est qu'elle permet d'accéder à des rayons de pores inférieurs à 10 nm avec une précision de 0,05 nm. Mais elle est difficilement compatible avec l'azote pour des diamètres de pores supérieurs à  $10 \mu\text{m}$ . De part les caractéristiques physiques des poudres nous nous trouvons en limite supérieure de sensibilité.

L'adsorbat (azote dans notre cas) de faible conductivité thermique est dilué dans un gaz vecteur inerte non adsorbable de conductivité thermique élevée (He). Les quantités adsorbées sont mesurées par une méthode chromatographique. Un filament incandescent, dont la résistance électrique est sensible aux variations de conductivité thermique du mélange, donne une valeur d'intégration A lors de la désorption pour un rapport donné de  $p/p_0$  (p, la pression relative;  $p_0$ , la pression de vapeur saturante). Pour un volume donné de calibrage  $V_{\text{cal}}$  (introduit à l'aide d'une seringue graduée) une valeur d'intégration  $A_{\text{cal}}$  est obtenue, ce qui permet à partir de A de calculer le volume de gaz adsorbé par l'échantillon et donc la quantité de molécules d'adsorbat  $q_{\text{ads}}$  :

$$q_{\text{ads}} = \frac{A}{A_{\text{cal}}} V_{\text{cal}} \frac{p_{\text{atm}}}{RT} \quad \text{avec } p_{\text{atm}} \text{ la pression ambiante} \quad (2-12)$$

En choisissant un rapport  $p/p_0 = 0,3$  correspondant à la formation de la monocouche et en appliquant la relation (1-4) nous obtenons  $q_m$  la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche et nous en déduisons la surface totale  $S_t$  :

$$S_t = 3,98 \left( 1 - \frac{p}{p_0} \right) \frac{A}{A_{\text{cal}}} V_{\text{cal}} \quad (2-13)$$

La surface spécifique est obtenue en divisant  $S_t$  par la masse de l'échantillon.

### 2.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les dépôts ou les greffages sont réalisés sur des plaques de PEUHMW et analysés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, Perkin Elmer 1660 FT-IR. Les spectres sont obtenus en réflexion totale atténuée horizontale ATR (nombre d'onde d'analyse 4400-450  $\text{cm}^{-1}$ ), où le rayonnement issu du laser est réfléchi à plusieurs reprises à la surface du matériau avant d'être collecté par la photodiode. Les spectres donnent des informations sur la structure et les interactions moléculaires de la surface traitée. La profondeur d'analyse est de l'ordre du micron. Il est admis qu'une épaisseur de dépôt de quelques centaines de nm est nécessaire pour obtenir un spectre.

### 2.1.5. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

- Caractéristiques du spectromètre :

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Leybold LHS 10 (Chap.1 § 1.3.2) en collaboration avec le laboratoire de catalyse hétérogène et homogène (URA- CNRS D040020 USTL - Villeneuve d'Ascq).

Source :	Radiation X non monochromatisée de la raie $K\alpha$ de Al (1486.6 eV)
Analyseur :	Hémisphérique
Détecteur :	Channeltron - multiplicateur d'électrons
Pompage :	Pompes turbomoléculaires (pression de $10^{-6}$ Pa)
Angle de détection :	$90^\circ$ soit le maximum de la profondeur d'analyse ( $\approx 100\text{\AA}$ )
Taille du spot :	$1 \text{ cm}^2$ = surface analysée
Courant :	13 kV et 25 mA

- Traitement du spectre :

Nous nous intéressons aux pics photoélectroniques des éléments  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  et  $F_{1s}$ . Chaque spectre subit un lissage (10%) pour atténuer le bruit de l'enregistrement. La ligne de base est traitée selon une droite horizontale liant les extrémités du pic considéré. L'énergie de liaison de  $C_{1s}$  (structure  $\text{CH}_x$ ) est corrigée à 285,0 eV, cette correction est appliquée aux énergies de liaison des autres éléments (normalisés sur  $C_{1s}$ ).

Une décomposition spectrale est appliquée sur  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  et nullement sur  $F_{1s}$  qui se présente comme un pic unique. Le modèle mathématique choisi pour la décomposition est une somme de gaussienne et de lorentzienne suivant l'aire des pics. L'introduction d'une contribution lorentzienne faible (de l'ordre de 5%) permet une meilleure prise en compte de la fonction d'appareil, ainsi de meilleurs coefficients de corrélation sont obtenus :

$$y = 2a_0 \left\{ \frac{a_3 \sqrt{\ln 2}}{a_2 \sqrt{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{x-a_1}{a_2} \right)^2 \right] + \frac{1-a_3}{\pi a_2 \left[ 1 + 4 \left( \frac{x-a_1}{a_2} \right)^2 \right]} \right\} \quad (2-14)$$

avec  $\left\{ \begin{array}{l} a_0 : \text{aire} \\ a_2 : \text{largeur à mi-hauteur} \end{array} \right. \left| \begin{array}{l} a_1 : \text{position en énergie de liaison} \\ a_3 : \text{facteur de forme (\% de gaussienne)} \end{array} \right.$

Le logiciel utilisé (Peak Fit 4) calcule automatiquement les positions et les largeurs à mi-hauteur selon le nombre introduit de pics. Lors de la décomposition de  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  la largeur à mi-hauteur est imposée constante pour les différentes contributions (de l'ordre de 2 eV pour  $C_{1s}$ , de 2,5 eV pour  $O_{1s}$ ).

### 2.1.6. Tensiométrie

L'appareillage utilisé pour la détermination des énergies libres de surface est un tensiomètre Processor K12 de marque Krüss. Il est constitué d'une microbalance électronique de 10 g de portée avec une précision de 100  $\mu\text{g}$  sur la mesure et d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement informatique des mesures d'angle de contact. Le calcul de l'énergie libre de surface s'effectue selon les modèles de Zisman, Owens ou Wu (Chap.1 § 2.4).

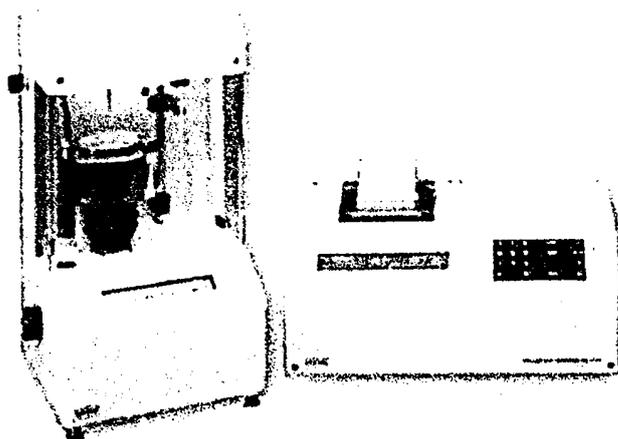


Figure 2-5 : Appareillage de mesure utilisé le modèle K12 de Krüss.

Les caractéristiques des liquides (viscosité, densité, tension de surface  $\gamma_l$ ) des solvants purs ou des encres industrielles utilisées pour déterminer les angles de contact des solides, sont regroupées dans le tableau 2-1. Les tensions de surface et leurs composantes (polaire  $\gamma_l^p$  et dispersive  $\gamma_l^d$ ) sont mesurées à l'aide de la plaque de platine (Chap.1 § 2.2.1.⊙) et de polytétra-fluoroéthylène (Chap.1 § 2.2.2).

Les liquides sont thermostatés à l'aide d'une double enveloppe alimentée par un bain cryo-chauffant précis à 0,1 K. Le cristallisateur qui les contient est systématiquement nettoyé lors de chaque changement de liquide. Une certaine rigueur est nécessaire dans le nettoyage de la lame ou de l'anneau de platine et du cristallisateur contenant le liquide test (rinçage à l'eau

distillée et à l'acétone puis flammage). La mesure est d'autant plus fiable que les pollutions sont minimisées.

Produit	$\gamma_t$	$\gamma_t^d$	$\gamma_t^p$	densité	viscosité
	mN.m <sup>-1</sup>	mN.m <sup>-1</sup>	mN.m <sup>-1</sup>	mg.cm <sup>-3</sup>	mPa.s
Eau	72,5	24,4	48,1	1,00	0,95
Formamide	59,0	35,7	23,3	1,13	3,90
Ethanediol	48,0	29,1	18,9	1,11	18,87
Aniline	42,6	34,8	7,8	1,02	4,69
Diméthylformamide	37,2	30,0	7,2	0,94	-
1,4 Dioxane	33,4	32,3	1,1	1,03	1,30
Ethanol	22,8	20,9	1,9	0,79	1,15
Hexane	18,5	18,5	0	0,66	0,38
Encre à alcool	24,0	21,0	3,0	0,79	6,00
Encre à l'eau	34,9	24,4	10,5	1,04	1,75

Tableau 2-1 : Caractéristiques physico-chimiques des liquides

Le tensiomètre est utilisable selon deux modes :

- Le mode dynamique (Chap.1 § 2.3.1.②) où la mesure de la variation de la masse se fait généralement avec une plaque (généralement de dimensions 50 mm x 30 mm x 2 mm). Un angle de contact à l'avancée (déplacement vers le haut de la cuve porte liquide) et au recul (déplacement vers le bas de la cuve) est déterminé.

Dans le cas de la mesure des caractéristiques physico-chimiques d'un liquide la plaque est soit en platine pour mesurer la tension de surface d'un liquide, soit en polytétrafluoroéthylène pour déterminer ses composantes dispersive et polaire. Autrement la plaque est constituée d'un matériau dont on cherche à caractériser l'énergie libre de surface à l'aide de liquides dont on connaît les caractéristiques (un minimum de deux liquides possédant une composante polaire, sont nécessaires pour calculer l'énergie superficielle).

- Le mode statique (Chap.1 § 2.3.4) est utilisé dans le cas de phénomène d'adsorption. Il se pratique sur poudres (contenues dans un cylindre fritté en verre) ou sur matériaux poreux. Après contact avec la surface du liquide, le déplacement de la cuve s'interrompt, la mesure de la variation de la masse, par adsorption capillaire du liquide au travers du solide, débute. Ce mode permet la comparaison des vitesses d'encrage des pièces poreuses par rapport à une encre déterminée.

## 2.2. Le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire

Le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHMW) possède différentes appellations commerciales : Chirulen, Hostalen GUR, Stamylan UH.

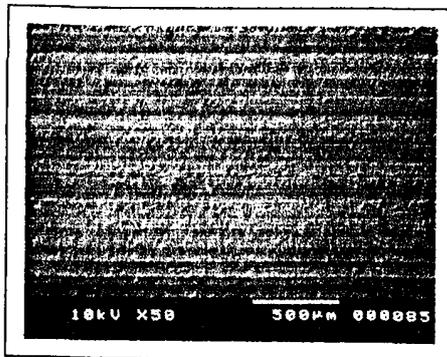
C'est un thermoplastique industriel semi-cristallin, blanchâtre, opaque, qui chimiquement est un polyéthylène haute densité (PEHD). Le PEUHMW présente un poids moléculaire très élevé (3-6 millions). Par conséquent, sa viscosité en fusion extrêmement élevée (effectivement infinie) exige des méthodes de frittage de poudre pour sa transformation. Ces utilisations incluent de nombreuses pièces d'usure (comme par exemple des composants de machines de manègement des bouteilles), engrenage, paliers, joints artificiels. Il offre (Tab.2-2) une dureté exceptionnelle, une bonne résistance à la rupture, une excellente résistance à l'usure et au cisaillement, un faible coefficient de friction ainsi qu'une bonne résistance chimique légèrement supérieure à celle des PEHD.

<b>Caractéristiques physiques</b>		<b>Caractéristiques mécaniques</b>	
Absorption d'eau - sur 24 heures	< 0,01 %	Coefficient de frottement	0,29
Densité	0,95 g cm <sup>-3</sup>	Dureté - Rockwell	D60-73 - Shore
Indice de réfraction	1,54	Module de tension	0,5-1,2 GPa
Indice limite d'oxygène	17 %	Résistance aux chocs - IZOD	20-210 J m <sup>-1</sup>
Inflammabilité	Flammable	Résistance à la traction	15-40 MPa
Résistance aux ultra-violets	Passable		
<b>Caractéristiques électriques</b>		<b>Résistances chimiques</b>	
Constantes diélectriques à 1 MHz	2,3-2,4	Acides - concentrés	Bon
Facteur de dissipation à 1 MHz	1-10 x 10 <sup>-4</sup>	Acides - dilués	Bon
Résistance diélectrique	22 kV mm <sup>-1</sup>	Alcalis	Bon
Résistivité de surface	10 <sup>13</sup> Ω/carré	Alcools	Bon
Résistivité volumique	10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup> Ωcm	Cétones	Bon
		Graisses et huiles	Passable
<b>Caractéristiques thermiques</b>		Halogènes	Bon
Chaleur spécifique	1,9 kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Hydrocarbures aromatiques	Passable-Mauvais
Conductivité thermique à 23 °C	0,45-0,52 W m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		
Expansivité thermique	100-200 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>		
Temp. de déflexion à la chaleur - 0,45 MPa	75 °C		
Temp. de déflexion à la chaleur - 1,8 MPa	46 °C		
Temp. maximale d'exploitation	55-120 °C		

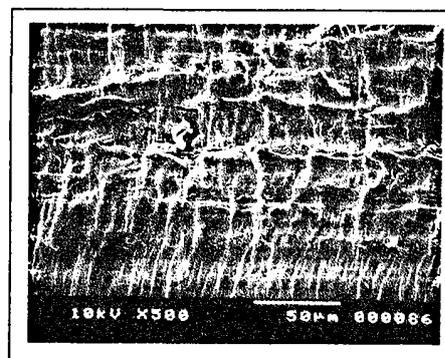
Tableau 2-2 : Caractéristiques physico-chimiques du PEUHMW [Good4].

### 2.3. Caractérisations physico-chimiques des substrats plans

Les substrats sont des plaques de PEUHMW coupées selon des dimensions standards établies à 30x30x1.5 mm<sup>3</sup>. Avant traitement, elles sont nettoyées à l'acétone (de qualité spectroscopique) en bain ultrason durant 5 minutes puis séchées à l'étuve à 318 K durant 4 heures. Ces échantillons sont fournis par la firme Goodfellow. Nous pouvons constater sur les photographies au MEB, la présence de stries (Photo.2-1), issues de l'action mécanique de laminage (procédé de fabrication utilisé pour l'obtention de plaques de faible épaisseur). Des



Photographie 2-1 : Plaque de PEUHMW (Gx50)



Photographie 2-2: Plaque de PEUHMW (Gx500)

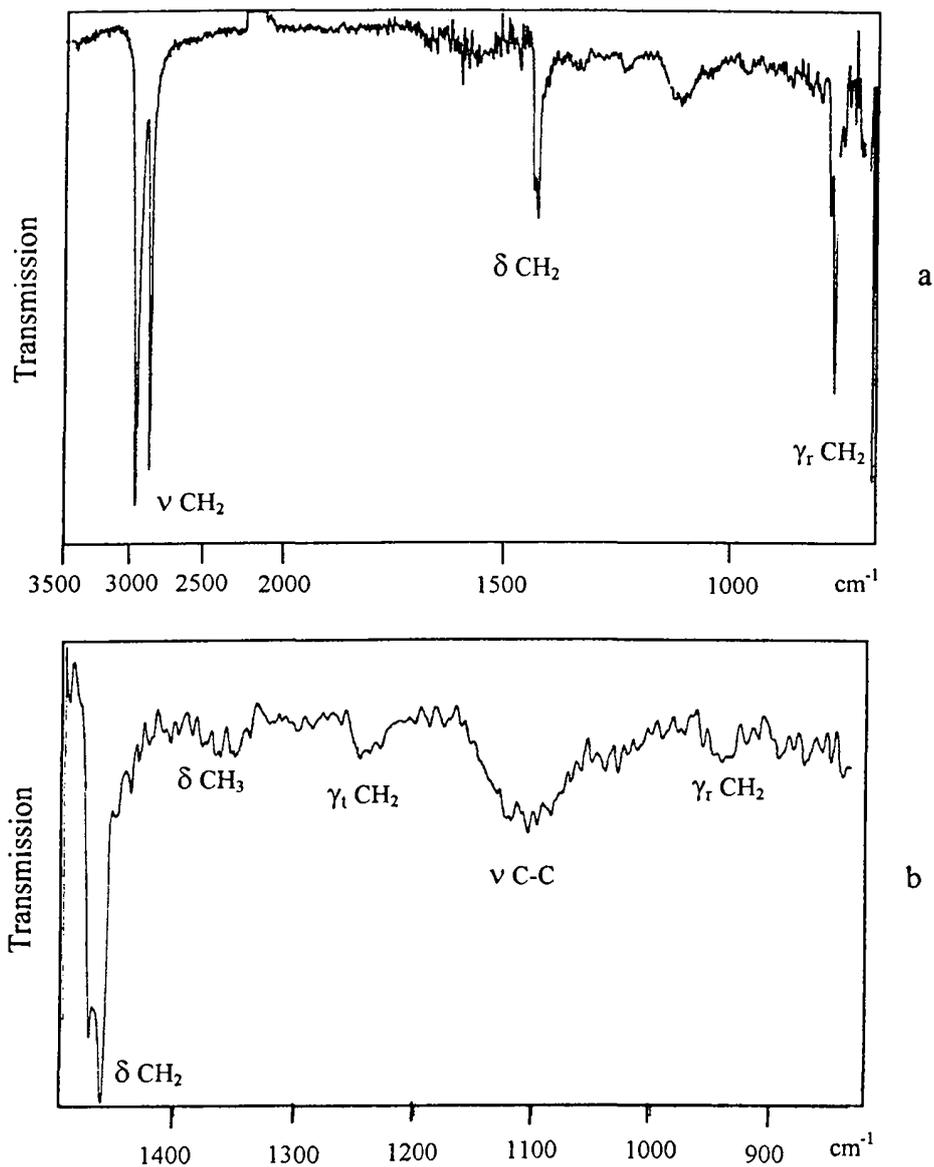


Figure 2-6 : Spectres Infrarouge du PEUHMW en ATR

Vibrations	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Forme et amplitude
ν (CH <sub>2</sub> )	2914 (as) - 2847 (s)	étroite et intense
δ (CH <sub>2</sub> )	1461 (as) - 1471 (s)	étroite et intense
γ <sub>b</sub> (CH <sub>2</sub> )	1367 - 1351	étroite et faible
δ (CH <sub>3</sub> )	1378	étroite et faible
γ <sub>t</sub> (CH <sub>2</sub> )	1247	large et faible
ν (C-C)	1123 à 1086	large et faible
γ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> )	942	large et faible
γ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> )	726 - 717	étroite et intense

Tableau 2-3 : Attributions des bandes IR du PEUHMW

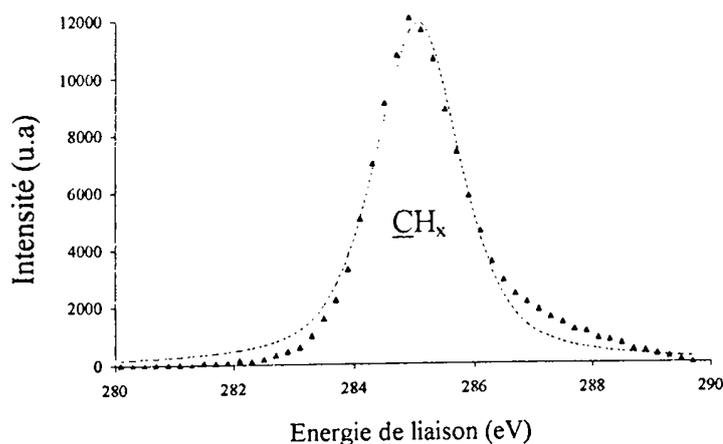


Figure 2-7: Pic  $C_{1s}$  XPS du PEUHMW

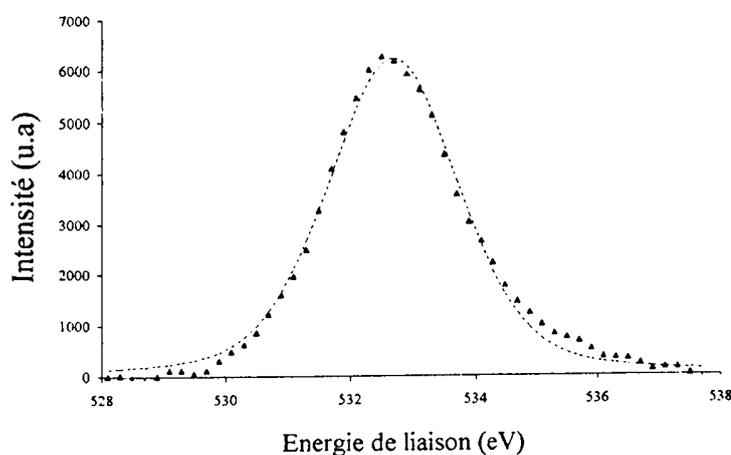


Figure 2-8: Pic  $O_{1s}$  XPS du PEUHMW

micro-craquelures (Photo.2-2) sont aussi observées, elles correspondent à une soudure imparfaite lors du frittage des grains qui sont la matière première de ces pièces (rappelons que le PEUHMW de part sa très haute viscosité ne permet pas son utilisation en injection classique).

Les attributions des principales bandes d'élongation ( $\nu$ ), de déformation ( $\delta$ ), de balancement ( $\gamma_b$ ), de torsion ( $\gamma_t$ ) et de rotation ( $\gamma_r$ ), symétriques (s) et asymétriques (as), des spectres infrarouge du PEUHMW (Fig.2-6) sont regroupées dans le tableau 2-3. Elles sont le reflet de la structure physico-chimique simple d'un polymère composé de groupements méthyl sur de longues chaînes carbonées réticulées.

Nous observons essentiellement trois doubles bandes vers  $2900$ ,  $1460$  et  $720\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations d'élongation, de déformation et de rotation des  $CH_2$ . Secondairement, une structure peu intense et complexe est présente entre  $1380$  et  $940\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes présentes vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  caractérisent la longueur des chaînes et le degré de réticulation. Nous pouvons observer la présence de  $\delta(CH_3)$  ( $1378\text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique d'un PEBD mais de plus faible amplitude que le doublet  $\gamma_t(CH_2)$ , qui serait seul présent dans le cas d'un PEHD. Les bandes intenses autour de  $720\text{ cm}^{-1}$  en mode de vibration  $\gamma_r$  caractérisent la structure cristalline du polymère, à savoir, une structure orthorhombique qui se manifeste par un doublet intense ( $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la polarisation suivant les deux axes du

cristal des chaînes macromoléculaires du polyéthylène [Sies1]. La bande de plus faible nombre d'onde est amplifiée par la contribution de la structure monoclinique (bande étroite unique à  $717\text{ cm}^{-1}$ ) qui est d'autant plus importante que les contraintes sur les chaînes du PEUHMW sont grandes.

L'analyse XPS du PEUHMW apporte des informations sur l'état de surface des plaques (profondeur d'analyse de 10 nm) : le pic  $C_{1s}$  (Fig.2-7) présente une seule composante de type  $\underline{C}H_x$ . Notons que la surface est légèrement oxydée (Fig.2-8) et présente des traces de silicium, d'azote et de calcium (enregistrement peu intense). Ces éléments correspondent peut-être à des agents de démoulage utilisés lors de la fabrication des plaques. Les aires des pics nous permettent de calculer les rapports atomiques :

$$\frac{n_{O_{1s}}}{n_{C_{1s}}} = 0,111 \qquad \frac{n_{Si_{2p}}}{n_{C_{1s}}} = 0,030 \qquad \frac{n_{N_{1s}}}{n_{C_{1s}}} = 0,023$$

La composition atomique approximative de la surface serait (sans tenir compte de l'hydrogène indétectable en XPS) :

$$C : 86\% \qquad O : 9\% \qquad Si : 3\% \qquad N : 2\%$$

Les mesures d'angle de contact, effectuées sur une plaque de PEUHMW, traitées selon la méthode de Owens (Chap.1 § 2.4.3) présentent une faible pente (Fig.2-9) caractéristique des matériaux peu polaires. L'énergie de surface  $\gamma_s$  calculée est de :

$$\gamma_s = 30,9\text{ mN.m}^{-1} \qquad \gamma_s^d = 28,9\text{ mN.m}^{-1} \qquad \gamma_s^p = 2,0\text{ mN.m}^{-1}$$

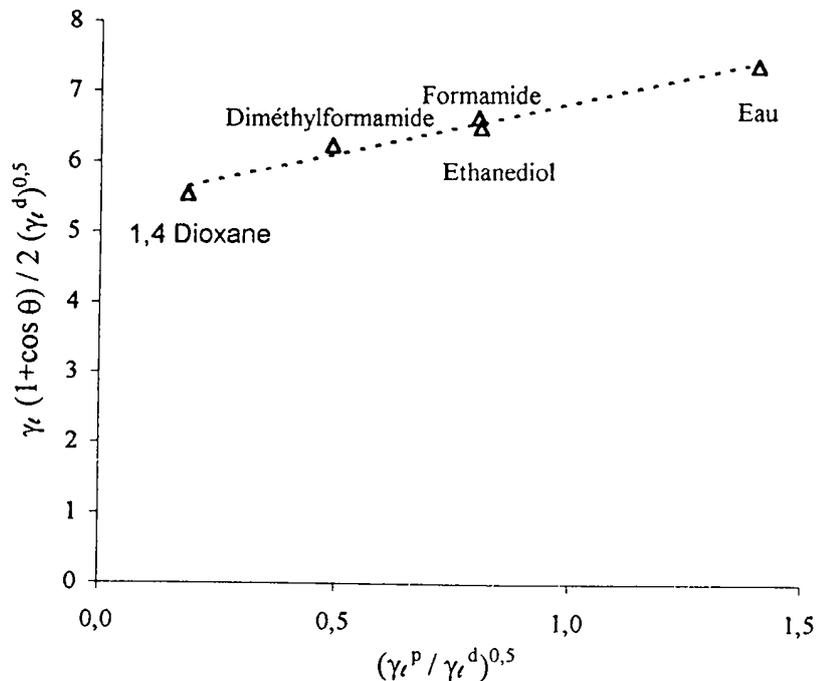


Figure 2-9 : Méthode de Owens appliquée au PEUHMW

## 2.4 Caractérisation des poudres et des matériaux frittés

Les poudres de polyéthylène de différentes granulométries sont fournies par la société Hoescht. Dans un premier temps, leurs caractéristiques physiques sont discutées à l'aide des résultats issus des données du MEB et de la porosimétrie. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux matériaux poreux issus du frittage de ces poudres. Nous distinguons deux grandes familles de pièces selon leur forme, d'une part les pointes et d'autre part les manchons. Pour chaque famille de pièces nous exposons deux exemples des distributions poreuses rencontrées industriellement.

### 2.4.1. Les poudres

Les poudres constituent la "matière première" des pièces frittées, trois catégories (A, B, et C) sont utilisées. Selon leur distribution granulométrique ces poudres permettent (utilisées pures ou en mélange lors du frittage) de moduler les propriétés capillaires des pièces poreuses moulées dont nous développons les caractéristiques en § 2.4.2 et § 2.4.3.

Les informations issues du fournisseur (Tab.2-4) nous permettent d'étoffer la discussion sur les caractéristiques des poudres A, B et C. Notons que les moyennes en taille des grains (obtenues par porosimétrie au mercure) ne reflètent que partiellement la réalité physique que l'on peut observer en microscopie.

Poudre	Type A	Type B	Type C
Viscosité (mL.g <sup>-1</sup> )	2250 ± 400	2400 ± 400	360 ± 80
Masse molaire (g.mole <sup>-1</sup> )	4,4 10 <sup>6</sup>	4,4 10 <sup>6</sup>	3,2 10 <sup>6</sup>
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	0,93	0,93	0,94
Taille moyenne des grains (µm)	115 ± 25	120 ± 20	210 ± 20
Grains > 250 µm	< 30%	< 5%	< 10%
Grains < 63 µm	< 30%	(10 ± 5) %	< 3%
Taille moyenne des pores (µm)	17 ± 3	12 ± 2	25 ± 5
Densité apparente (g.cm <sup>-3</sup> ) *	(267 ± 9) 10 <sup>-3</sup>	(534 ± 6) 10 <sup>-3</sup>	(480 ± 8) 10 <sup>-3</sup>
Porosité **	71%	43%	49%

(\*) Les densités apparentes sont déterminées par la moyenne des pesées d'un volume de poudre de 500 cm<sup>3</sup>.

(\*\*) La porosité est obtenue par la soustraction à une unité du rapport de la densité apparente sur la densité réelle (§ 2.1.2).

Tableau 2-4 : Données fournisseur sur les poudres

La morphologie de chaque type de poudres (A, B et C) est illustrée par une série de photographies au MEB selon trois grandissements Gx50, Gx350 et Gx2000 :

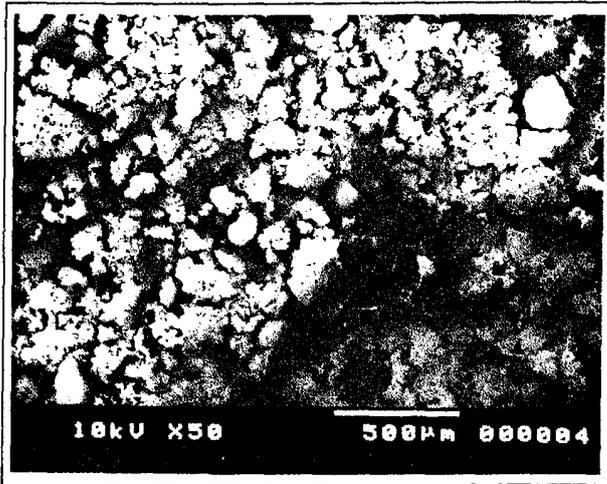
- La poudre A présente une structure complexe (Photo.2-3) d'amas de formes granuleuses et de tailles variées. A des grandissements de 350 et 2000 (Photos.2-4 et 2-5) nous observons que la poudre A est formée de grains lisses de tailles comparables, de plus ou moins 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Des éléments fibreux sont également présents (Photo.2-4 au milieu en bas). Les grains sont faiblement soudés entre eux et forment des structures plus importantes creuses de plusieurs centaines de microns. Ces structures lacunaires expliquent la porosité importante (71%) et le grand écart-type en taille obtenu (Tab.2-4). Parallèlement aux petits grains en grand nombre (près de 30% pour  $\varnothing < 63 \mu\text{m}$ ) des plus grandes structures creuses (près de 30% pour  $\varnothing > 250 \mu\text{m}$ ) sont présentes. De part la morphologie de la poudre de type A, nous pouvons envisager la présence d'éléments à pores fermés qui perturberaient la mesure au porosimètre à mercure en induisant des problèmes de compressibilité (Chap.1 § 1.2.3).

- Les poudres de type B diffèrent de A par une répartition des tailles de grains plus homogène de 50 à 300  $\mu\text{m}$  (Photo.2-6) et une porosité moins grande (43%). Ceci est confirmé par la distribution étroite des grains (moins de 10% pour  $\varnothing < 63 \mu\text{m}$  et moins de 5% pour  $\varnothing > 250 \mu\text{m}$ ). La poudre présente des grains non soudés entre eux (Photo.2-7) qui possèdent une surface stratifiée (Photo.2-8). Ces grains relativement lisses, non lacunaires et globalement ovoïdes ont une taille de pores plus faible que le type A. Nous pouvons supposer que ces grains stratifiés sont constitués de grains plus petits (comparables à ceux rencontrés dans la poudre A) totalement soudés entre eux.

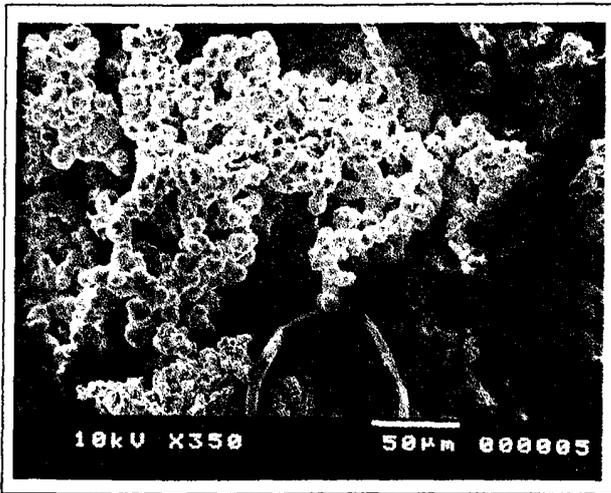
- La poudre de type C présente un aspect différent des précédentes, à savoir des massifs de morphologie complexe, non lacunaire, de taille homogène de 150 à 300  $\mu\text{m}$  (moins de 3% pour  $\varnothing < 63 \mu\text{m}$  et moins de 10% pour  $\varnothing > 250 \mu\text{m}$ ). De part sa tortuosité importante ce type de poudre présente une porosité légèrement supérieure à celle du type B (49%) et une taille de pore double. Ces massifs sont constitués de grains plus petits d'environ 50  $\mu\text{m}$  de section grandement soudés entre eux (Photo.2-9). Néanmoins, ces derniers peuvent présenter des soudures lâches (Photo.2-10) pouvant être liées à la viscosité plus faible du type C qui correspond à un polyéthylène de haut poids moléculaire et non de ultra haut poids moléculaire.

Ces informations sont complétées par la mesure de la surface spécifique et des temps d'encrage des différents types de poudres (Tab.2-5). Remarquons que la valeur de la surface spécifique de la poudre de type C est de l'ordre de la limite de sensibilité de l'appareil, celle-ci peut-être en réalité plus faible. Pour la mesure du temps d'encrage des manchons sont réalisés par frittage dans un four à convection (Panasonic) à une température de l'ordre de 473 K durant 5 à 10 min. Les moules en aluminium ne possédant qu'une empreinte sont remplis manuellement de poudre. L'ascension capillaire d'une encre à alcool est suivie sur une microbalance (Krüss K12) sur le fléau de laquelle est suspendu le manchon. Le temps d'encrage correspond à la saturation totale de la pièce, la masse alors n'évolue plus.

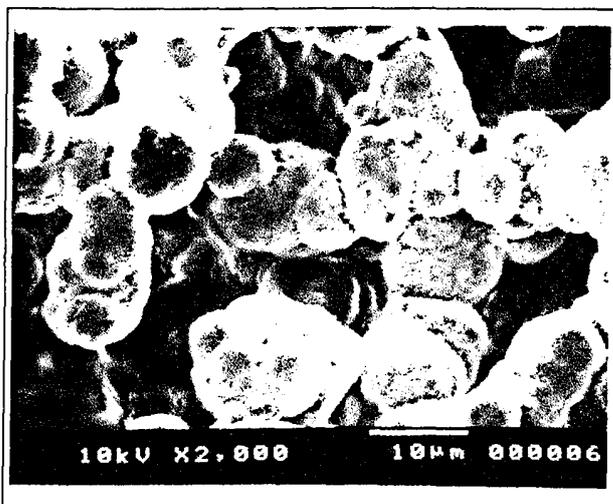
Si nous considérons la relation de diffusion (2-9), pour une hauteur donnée de poudre, le temps d'encrage est inversement proportionnel au rayon des pores. Ceci est vérifié dans nos mesures, la poudre de type C présente la taille de pore la plus importante et le temps d'encrage le plus faible et inversement pour le type B.



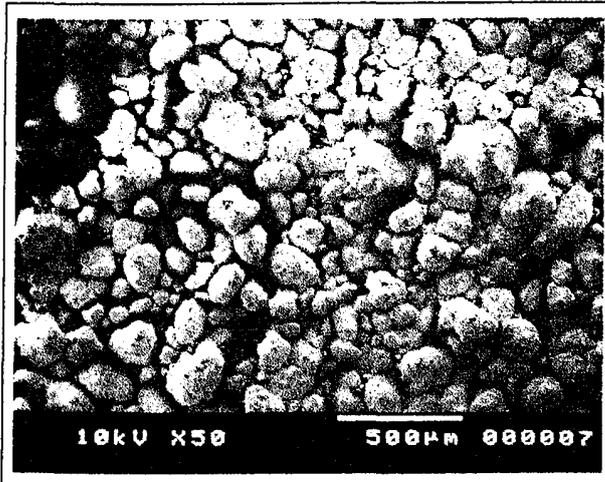
Photographie 2-3: Poudre de PEUHMW de type A (G x 50)



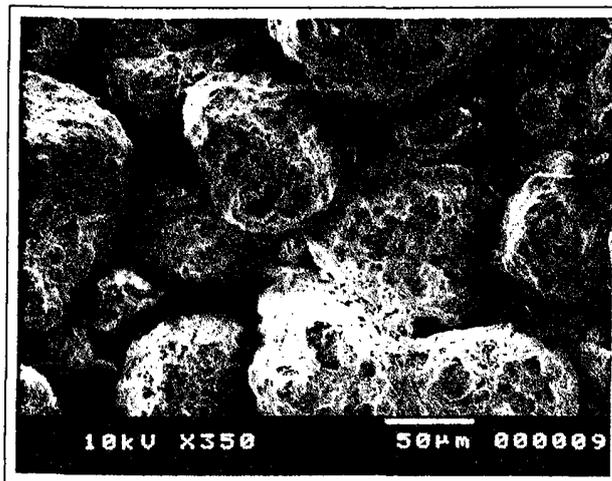
Photographie 2-4: Poudre de PEUHMW de type A (G x 350)



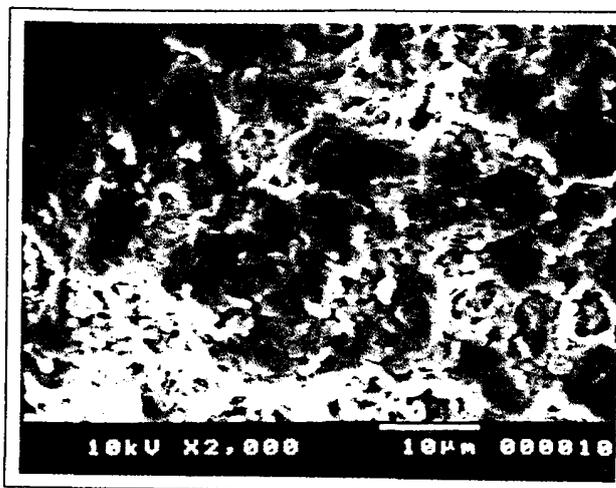
Photographie 2-5: Poudre de PEUHMW de type A (G x 2000)



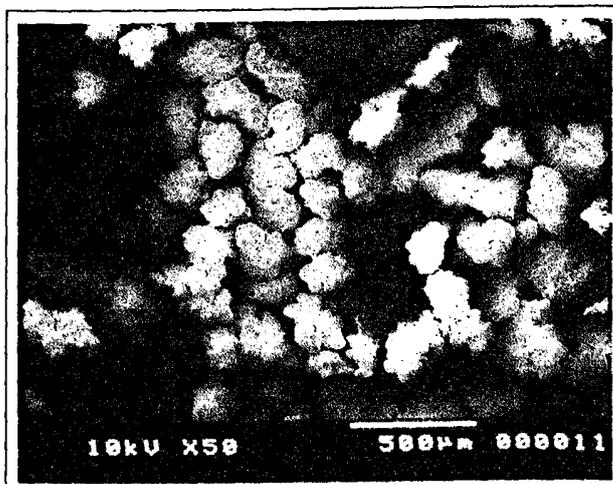
Photographie 2-6: Poudre de PEUHMW de type B (G x 50)



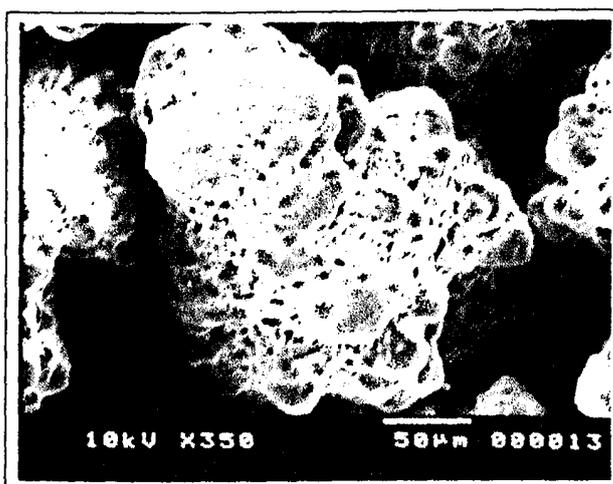
Photographie 2-7: Poudre de PEUHMW de type B (G x 350)



Photographie 2-8: Poudre de PEUHMW de type B (G x 2000)



Photographie 2-9: Poudre de PEUHMW de type C (G x 50)



Photographie 2-10: Poudre de PEUHMW de type C (G x 350)

Poudre	Type A	Type B	Type C
Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )	14,2	1,0	0,3
Temps d'encrage (s)	95	120	30

Tableau 2-5 : Surface spécifique des poudres de PEUHMW obtenue par adsorption d'azote et temps d'encrage de manchons frittés avec une encre à alcool

### 2.4.2. Les pointes

Les pointes sont de petits cylindres poreux de faible section ( $\varnothing$  compris entre 3.5 et 6 mm) et allongés (longueur de 30 à 32 mm) aux formes complexes (Fig.2-10). Nous distinguons le corps principal constitué de poudres de type B et C utilisées en mélange, de l'extrémité de la tête, composée de poudres de type A. Cette extrémité qui est en contact avec le support d'écriture doit être caractérisée par une granulométrie de poudre plus fine permettant une bonne qualité d'écriture, c'est à dire une grande homogénéité d'impression. La poudre dont la surface spécifique est la plus importante, à savoir la poudre de type A, répond à cette caractéristique.

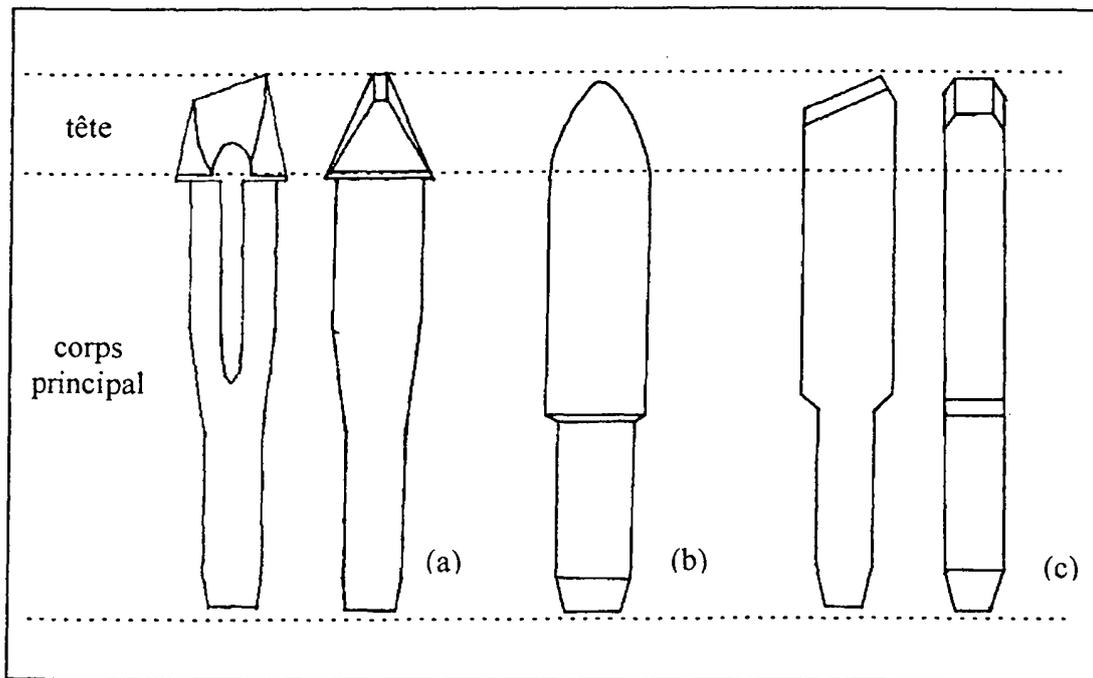
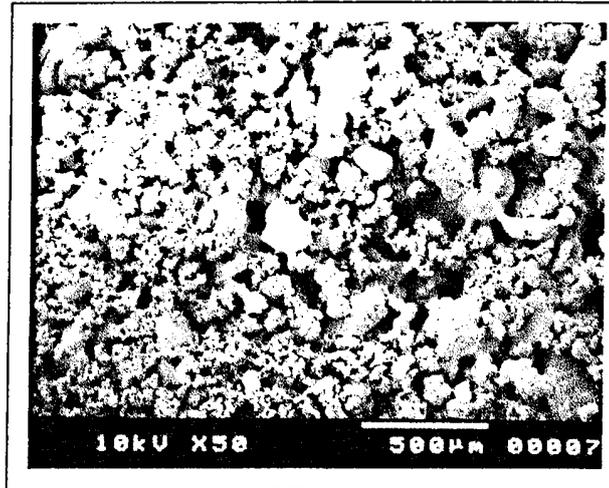


Figure 2-10 : Vues longitudinales des différents modèles a, b et c de pointes .

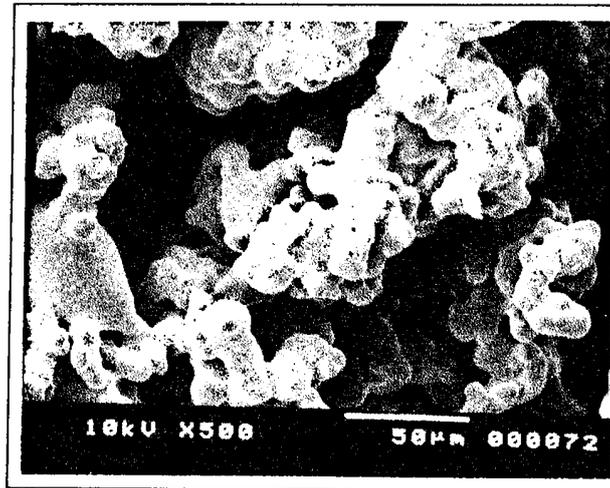
- Les photographies en microscopie électronique à balayage, réalisées selon deux grossissements de 50 et 500, d'une pointe commerciale de type a nous permettent de visualiser la morphologie interne des pièces poreuses. Nous distinguons deux parties :

- D'une part, le corps principal de la pointe qui présente une double structure (Photo.2-11), des gros grains noduleux de 150 à 250  $\mu\text{m}$  liés entre eux et des amas de petits grains de 10 à 20  $\mu\text{m}$ . A un grossissement plus important (Photo.2-12), les premiers présentent une surface lisse et les seconds une surface rugueuse et complexe. Ces morphologies sont à rapprocher du mélange qui constitue le corps : des poudres de type B pour les amas et de type C pour les gros grains. Lors du frittage des pointes, il semblerait que la poudre de type C moins visqueuse forme un réseau poreux large qui assure la rigidité du corps tel un squelette. Dans les volumes libres de ce réseau, la poudre de type B forme un réseau secondaire de petits grains dont la plus grande surface spécifique (et la plus grande viscosité) assure les propriétés capillaires du corps de la pointe.

- D'autre part, l'extrémité de la tête qui montre des structures plus fines que le reste de la pointe, la photographie 2-13 illustre cette différence. Ce réseau continu et homogène en taille (Photo.2-14) présente des petits grains de 10 à 15  $\mu\text{m}$  (Photo.2-15) plus faiblement soudés que ceux du corps (Photo.2-12). La présence d'étroits filaments qui relient les massifs de grains est à rapprocher de ceux rencontrés dans la poudre de type A (Photo.2-4). L'extrémité de la pointe présente une surface développée plus importante que le corps.



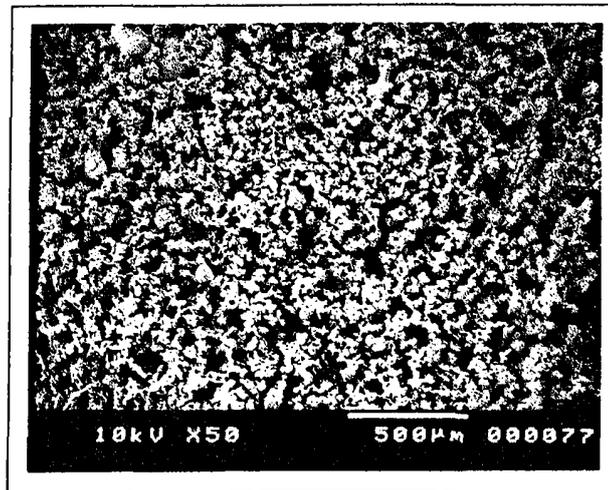
Photographie 2-11 : Pointe de type a corps principal en coupe longitudinale (Gx50)



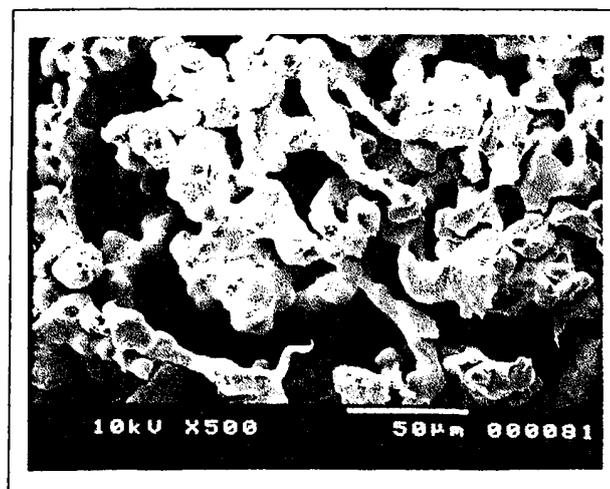
Photographie 2-12 : Pointe de type a en coupe longitudinale agrandissement d'une petite structure (Gx500)



Photographie 2-13 : Pointe de type a : coupe longitudinale, visualisation de la zone de transition de la tête (Gx50)



Photographie 2-14 : Pointe de type a : extrémité de la tête en coupe longitudinale (Gx50)



Photographie 2-15 : Pointe de type a : extrémité de la tête en coupe longitudinale présence d'éléments allongés entre les massifs (Gx500)

- Les données issues de la porosimétrie au mercure caractérisent physiquement les matériaux poreux industriels (Tab.2-6). Les modèles de pointes a et c illustrent notre discussion, nous pouvons en tirer des traits communs : la porosité des pointes est de 50%, de part les diamètres moyens de pore (supérieur au  $\mu\text{m}$ ) les matériaux peuvent être définis comme macroporeux, ils possèdent une surface spécifique faible, par rapport aux matériaux catalytiques, de l'ordre de  $0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La double structure observée au MEB (extrémité de la tête et du corps de la pointe) est perceptible dans la distribution en volume (Figs. 2-13 et 2-11) et plus encore dans celle en surface (Figs. 2-12 et 2-14). A savoir que d'une part, le corps correspond aux diamètres de pore compris entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  (qui représentent plus de 95% du volume). Le corps constitue la majorité du volume de la pièce et donc la majorité du volume d'intrusion. D'autre part, l'extrémité de la tête correspond aux diamètres de pore plus petits compris entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  (visible dans les distributions en surface et présentant un maximum vers 7  $\mu\text{m}$ ).

Les deux modèles de pointes se distinguent dans l'analyse fine de leur distribution. La pointe de type a présente une distribution étroite autour d'un maximum (en volume et en surface) d'environ 30  $\mu\text{m}$  de diamètre de pores (Figs.2-11 et 2-12). Au contraire le modèle c montre une distribution plus large en forme de plateau entre 30 et 60  $\mu\text{m}$  (Figs.2-13 et 2-14). Cette différence explique que le diamètre moyen de pore calculé selon le volume d'intrusion soit légèrement supérieur pour la pointe c (52  $\mu\text{m}$ ) que pour le type a (45  $\mu\text{m}$ ).

Echantillon	Pointe a	Pointe c
Masse de l'échantillon (g)	0,73	0,75
Volume de cellule utilisé (%)	75%	72%
Volume total d'intrusion ( $\text{ml}.\text{g}^{-1}$ )	1,05	1,02
Densité de coeur ( $\text{g}.\text{cm}^3$ )	0,47	0,47
Porosité (%)	50%	50%
Diamètre moyen de pore / volume ( $\mu\text{m}$ )	45	52
Diamètre moyen de pore / surface ( $\mu\text{m}$ )	30	33
Surface totale ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	0,208	0,183

Tableau 2-6 : Données de porosimétrie obtenues sur les pointes.

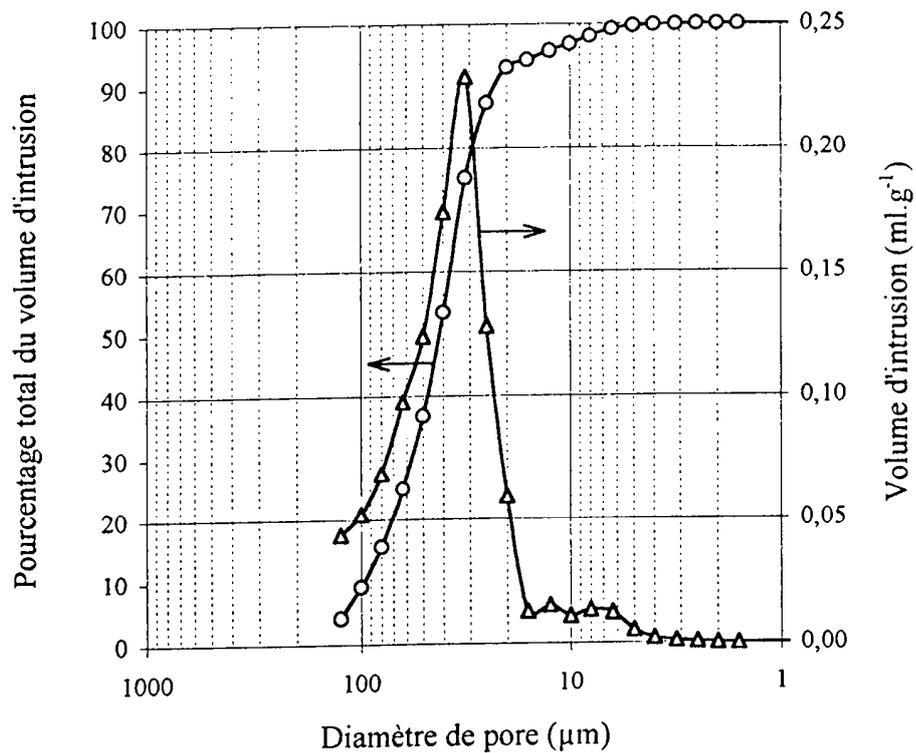


Figure 2-11: Distribution du volume d'intrusion ( $\Delta$ ) et volume d'intrusion cumulé (o) en fonction du diamètre de pore d'une pointe de type a

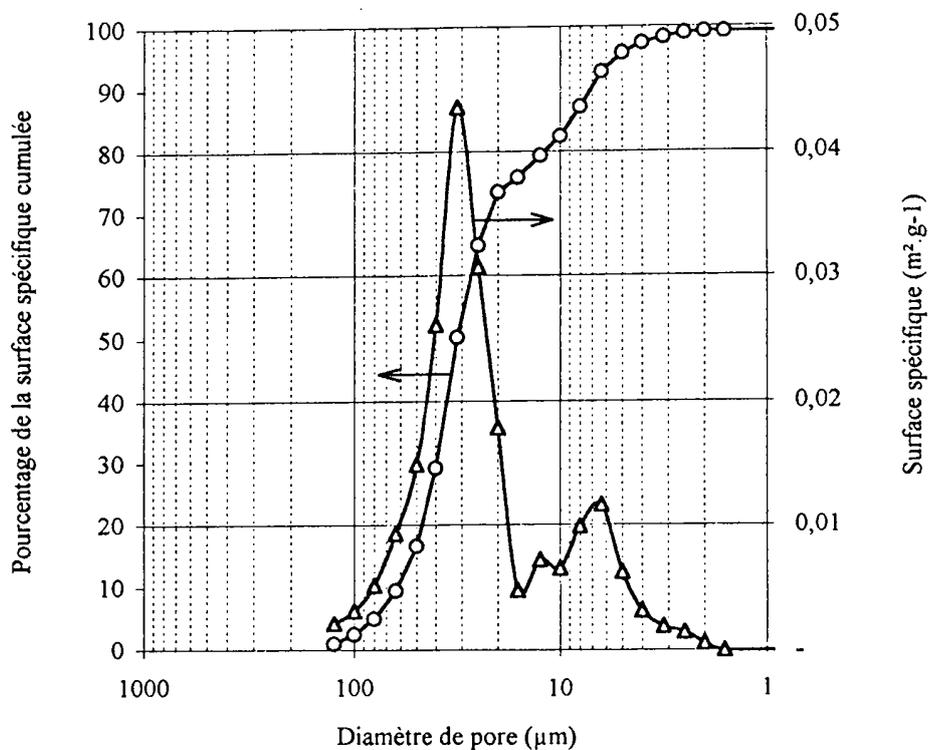


Figure 2-12: Distribution de la surface spécifique ( $\Delta$ ) et surface spécifique cumulée (o) en fonction du diamètre de pore d'une pointe de type a.

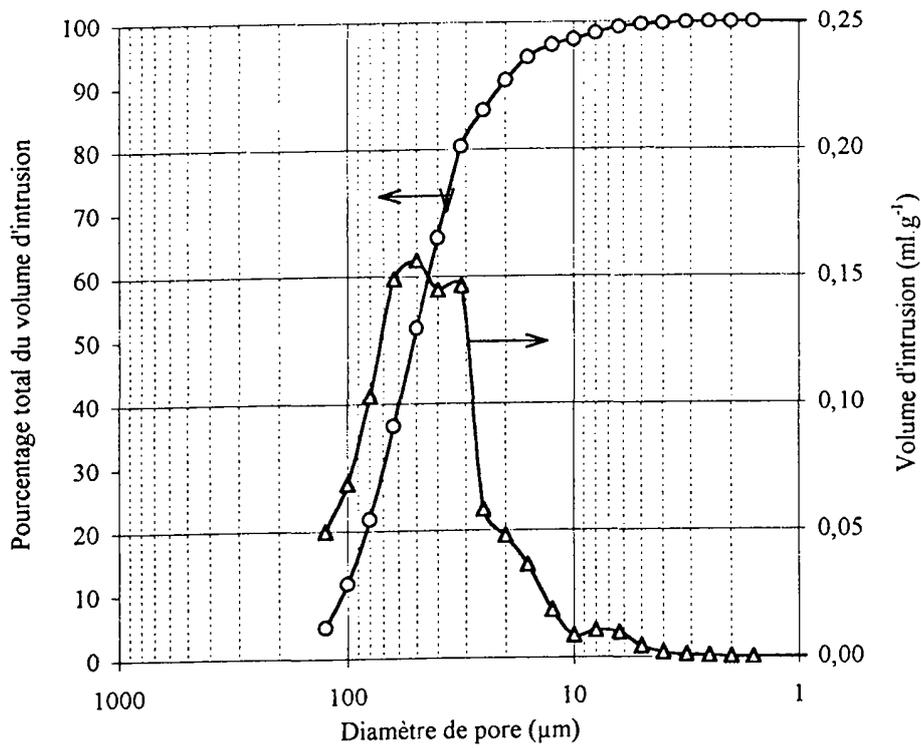


Figure 2-13 : Distribution du volume d'intrusion ( $\Delta$ ) et volume d'intrusion cumulé (o) en fonction du diamètre de pore d'une pointe de type c

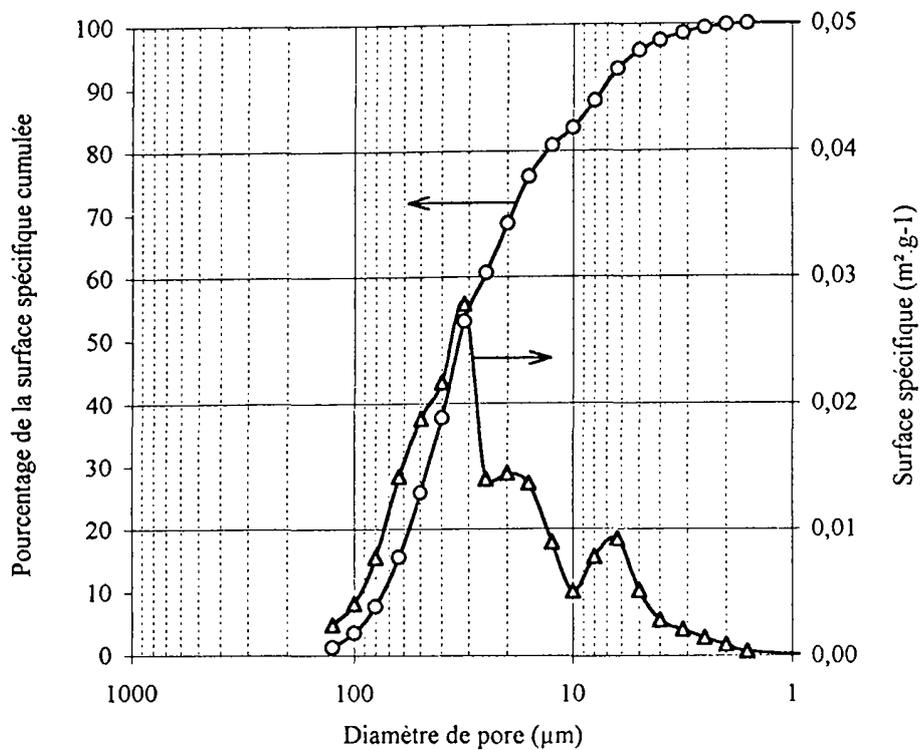


Figure 2-14 : Distribution de la surface spécifique ( $\Delta$ ) et surface spécifique cumulée (o) en fonction du diamètre de pore d'une pointe de type c.

### 2.4.3. Les manchons

Les manchons sont des cylindres creux plus gros que les pointes ( $\varnothing$  15 mm), de longueur comparable (25 mm) à ces dernières, possédant un épaulement interne (Fig.2-15). Ils sont composés soit de poudres de type B et C utilisées en mélange (manchons de type 1), soit de poudre de type A utilisée pure (manchons de type 2). Ces compositions sont comparables respectivement à celles utilisées dans le corps des pointes et à celles utilisées à l'extrémité de la tête.

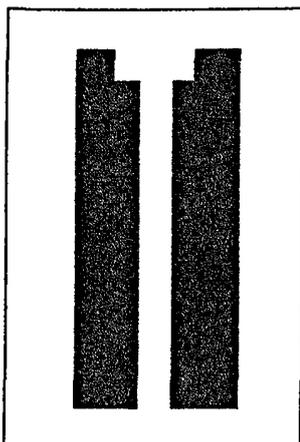
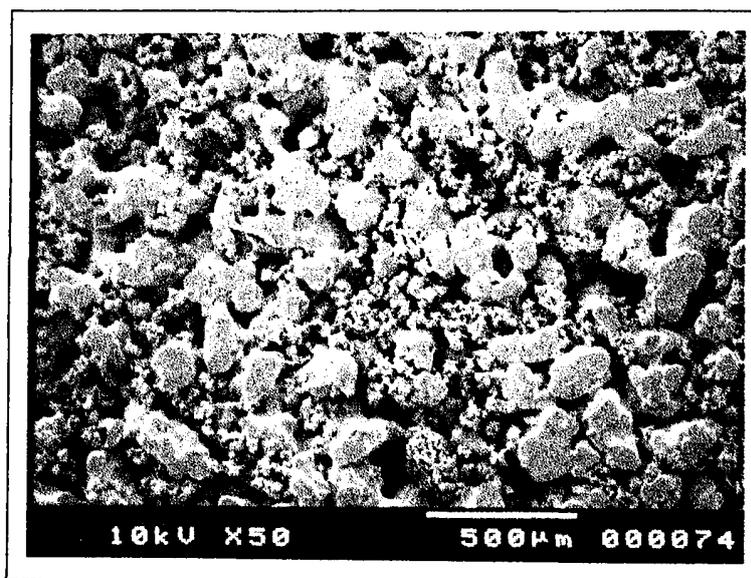


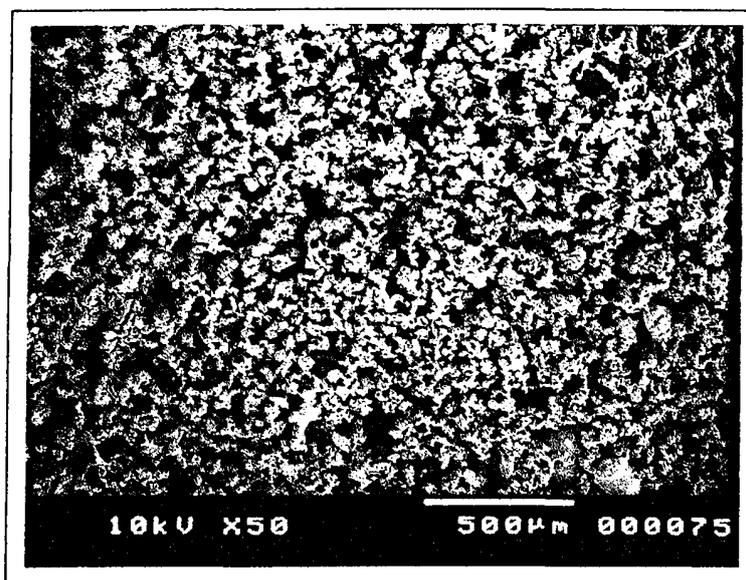
Figure 2-15 : Schéma en coupe longitudinale d'un manchon

- L'observation au MEB de la structure interne confirme pour le type 1 (Photo.2-16) la présence de la double structure liée à sa composition, à savoir un réseau de gros grains lisses (poudre de type C) et un réseau secondaire de petits grains moyennement soudés (poudre de type B), aussi toute la description précédente du corps de la pointe est applicable au manchon de type 1.



Photographie 2-16 : Manchon de type 1 en coupe longitudinale (Gx50)

Le manchon de type 2 est composé uniquement de poudre de type A (Photo.2-17), la description d'une telle structure a déjà été développée pour l'extrémité de la tête de la pointe (Photos 2-3 à 2-5).



Photographie 2-17 : Manchon de type 2 en coupe longitudinale (Gx50)

- Les courbes de distribution en volume et en surface de deux types de manchons (1 et 2) représentatives de la gamme de pièces utilisées industriellement sont présentées Figs.2-16 à 2-19. Au cours de notre étude, parallèlement aux essais de traitements hydrophobes la composition granulométrique des manchons a été affinée pour répondre au mieux à la propriété de capillarité recherchée. Le manchon de type 2 représente une limite inférieure de granulométrie dans nos essais.

Globalement, les manchons de type 1 et 2 présentent des diamètres moyens de pore du même ordre (quelques dizaines de microns). Néanmoins, les résultats de porosimétrie (Tab.2-7) illustrent une différence certaine liée à la composition de poudre qui les constitue. Le manchon de type 2 se caractérise par un volume d'intrusion double ( $2,3$  contre  $1,2 \text{ ml.g}^{-1}$ ) et un diamètre moyen en surface et en volume deux fois moindre ( $15$  contre  $37 \mu\text{m}$ ,  $23$  contre  $55 \mu\text{m}$ ). Aussi, la surface spécifique du type 2 est cinq fois plus importante que celle du type 1 ( $0,94$  contre  $0,18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Le manchon de type 2 présente une porosité nettement plus élevée que le manchon de type 1 ( $69\%$  contre  $52\%$ ), cette dernière est très proche de celle des pointes ( $50\%$ ).

Le modèle 1 de manchon montre une distribution en forme de plateau assez large entre  $30$  et  $60 \mu\text{m}$  (Figs.2-16 et 2-17) comparable aux pointes de type c. Au contraire le manchon de type 2 présente une distribution en surface étroite autour d'un maximum (en volume et en surface) à environ  $18 \mu\text{m}$  de diamètre de pores et plus secondairement autour de  $7 \mu\text{m}$  (Figs.2-18 et 2-19).

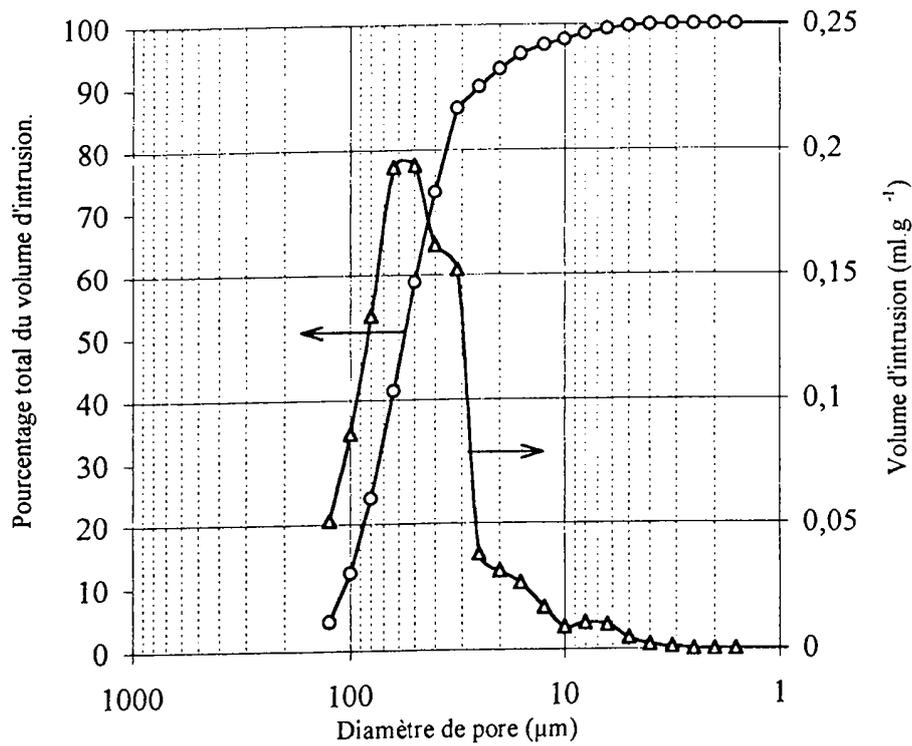


Figure 2-16 : Distribution du volume d'intrusion ( $\Delta$ ) et volume d'intrusion cumulé (o) en fonction du diamètre de pore d'un manchon de type 1

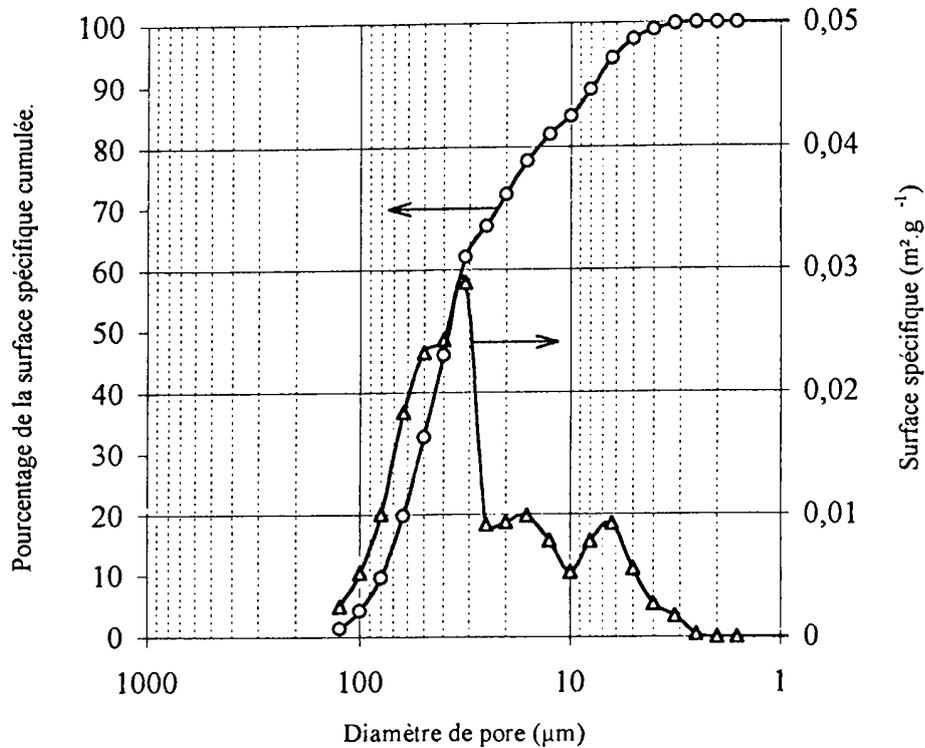


Figure 2-17 : Distribution de la surface spécifique ( $\Delta$ ) et surface spécifique cumulée (o) en fonction du diamètre de pore d'un manchon de type 1.

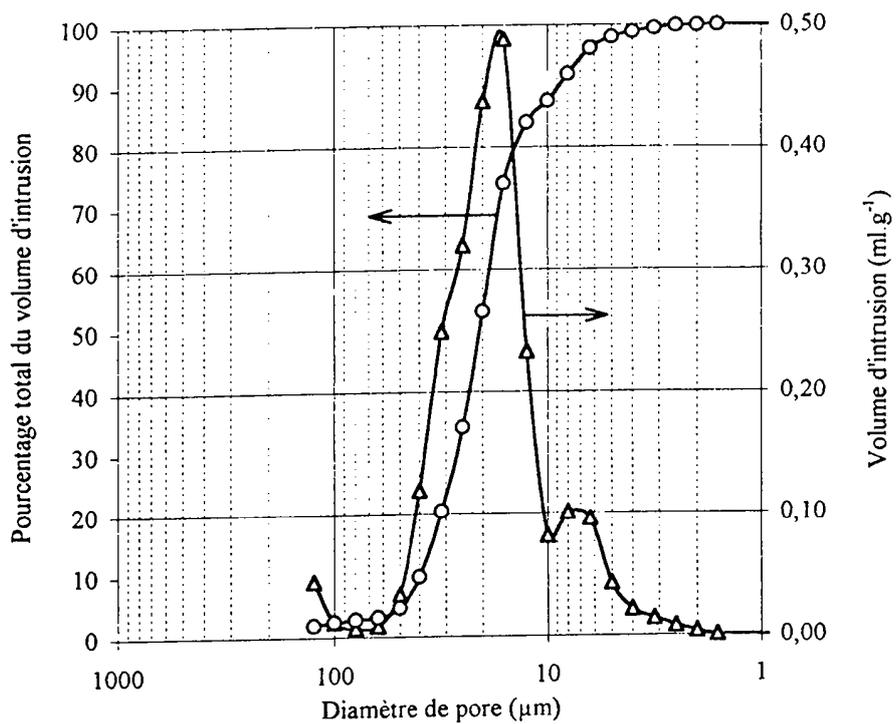


Figure 2-18 : Distribution du volume d'intrusion ( $\Delta$ ) et volume d'intrusion cumulé (o) en fonction du diamètre de pore d'un manchon de type 2

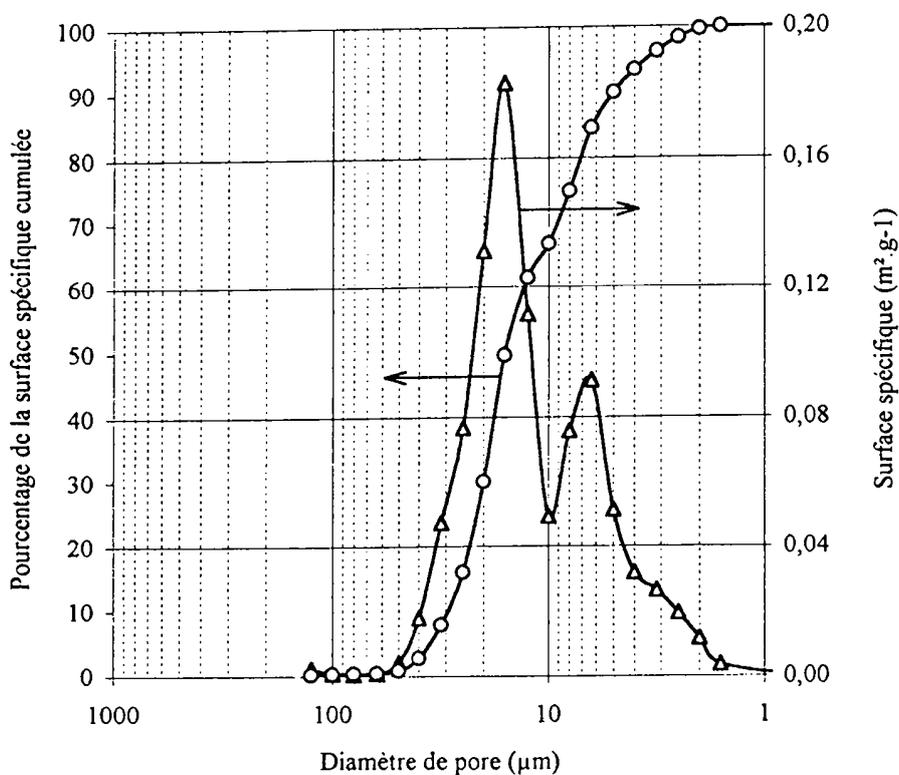


Figure 2-19 : Distribution de la surface spécifique ( $\Delta$ ) et surface spécifique cumulée (o) en fonction du diamètre de pore d'un manchon de type 2.

Echantillon	Manchon 1	Manchon 2
Masse de l'échantillon (g)	0,64	0,40
Volume de cellule utilisé (%)	68%	88%
Volume total d'intrusion (ml.g <sup>-1</sup> )	1,12	2,32
Densité de coeur (g.cm <sup>3</sup> )	0,45	0,29
Porosité (%)	52%	69%
Diamètre moyen de pore / volume (µm)	55	23
Diamètre moyen de pore / surface (µm)	37	15
Surface totale (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,181	0,938

Tableau 2-7 : Données de porosimétrie obtenues sur les manchons.

#### 2.4.4. L'homogénéité du facteur de tortuosité

Rappelons que le but de notre étude est de modifier les propriétés de surface des pièces poreuses dont nous venons de présenter les caractéristiques physiques. Pour accéder à l'énergie de surface de matériaux poreux, par l'intermédiaire de l'équation de Washburn (Chap1 § 2.3.4), il est nécessaire de déterminer le facteur géométrique de tortuosité  $(c \bar{r}) \epsilon^2$  à l'aide d'un liquide totalement mouillable (et apolaire), tel que l'hexane, avec le matériau.

Dans cet objectif, différents essais sur des pointes industrielles de type a et c ont été réalisés. Au sein d'un même lot de pointes il apparaît des comportements en adsorption très inhomogènes. En effet, la pente la plus importante et la plus faible des courbes d'adsorption de pointes de type a avec de l'hexane donnent des facteurs géométriques de  $5,95 \text{ cm}^5$  et  $3,44.10^{-7} \text{ cm}^5$  respectivement (Fig.2-20, courbes 12 et 11). Cet écart pose le problème de la représentativité d'une mesure d'adsorption avec un liquide pour mesurer l'énergie libre de surface d'une pointe suite à un traitement. De plus lors d'une acquisition, de part la forme géométrique complexe des pointes, en particulier des variations de section selon le plan longitudinal, le facteur géométrique de tortuosité sera très différent entre la tête et le corps de la pointe (Fig.2-21).

Un grand nombre de mesures moyennées statistiquement pourrait palier au problème d'inhomogénéité du facteur de tortuosité, mais il n'est pas réaliste de l'envisager étant donnée la durée des manipulations qu'impliquerait la mesure de l'énergie de surface liée à un traitement sur une pointe.

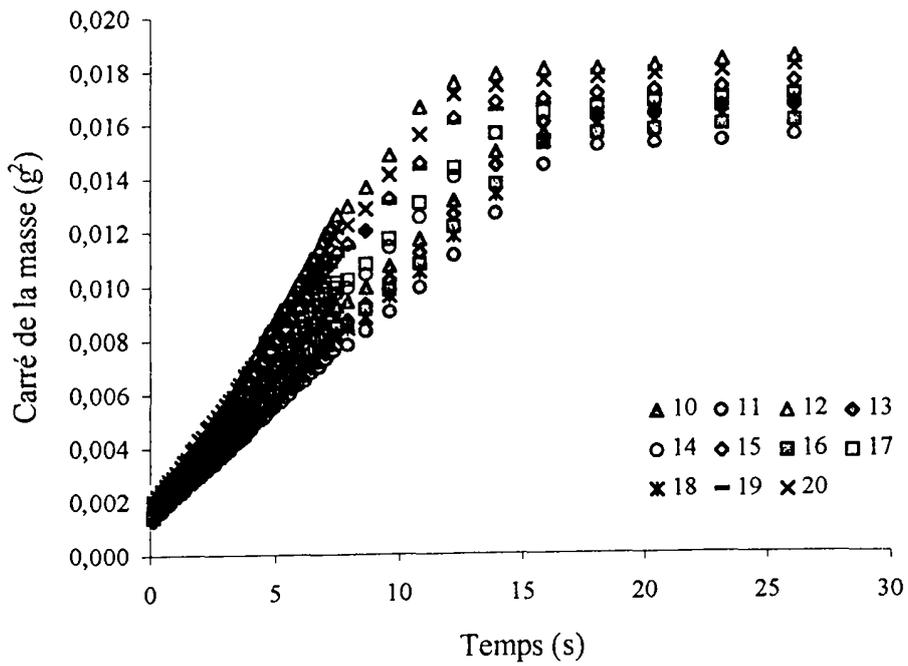


Figure 2-20 : Courbes d'adsorption de l'hexane sur un lot de pointes de modèle a.

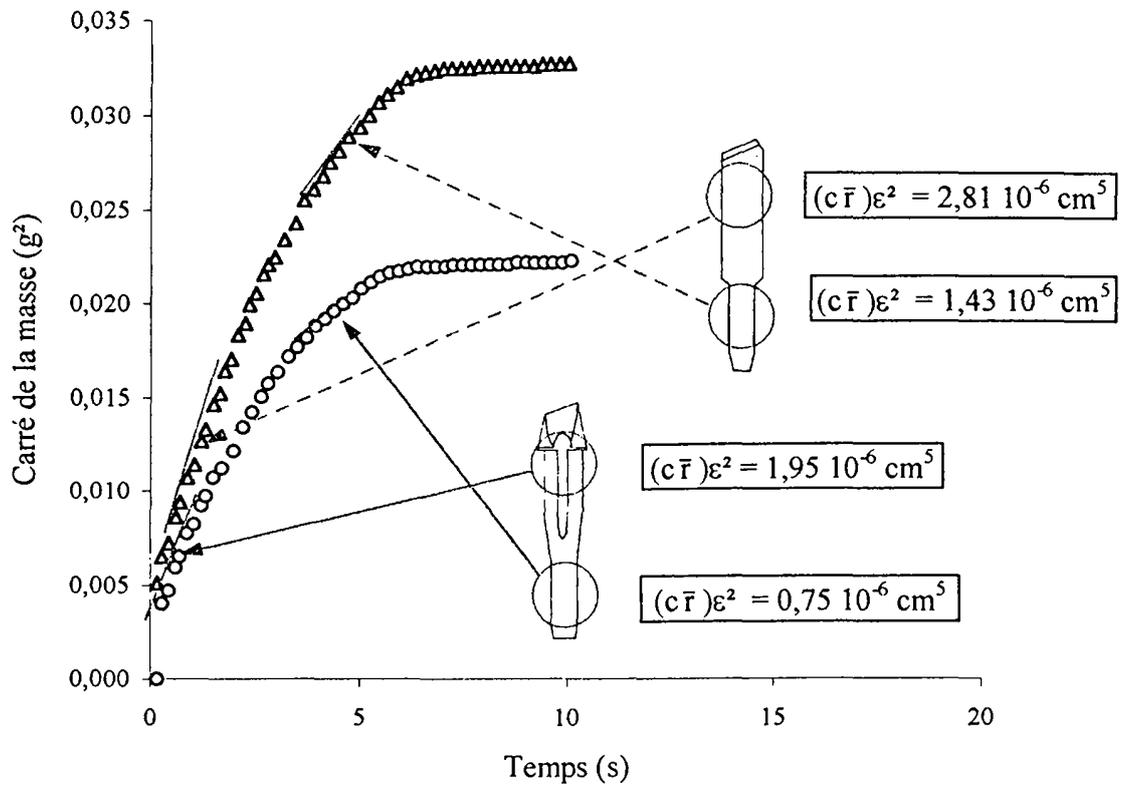


Figure 2-21 : Courbes d'adsorption de l'hexane sur une pointe de modèle a ( $\Delta$ ) et de modèle c (o) et facteur géométrique de tortuosité  $(c\bar{\Gamma})\epsilon^2$  déterminé à partir de leur pente.

### **3. Techniques de validation industrielle**

Au sein de la structure industrielle de recherche et développement de la société Conté différents tests permettent de contrôler ou de caractériser les performances des articles d'écriture. Ceux-ci doivent présenter une bonne qualité d'écriture tout au long de leur durée de vie, c'est à dire jusqu'à la consommation totale de l'encre (même dans le cas d'un léger échauffement du corps de l'article). Les tests réalisés sur des échantillons prélevés en production répondent aux exigences du service contrôle et qualité. En développement, ils valident ou confortent les choix lors de l'élaboration de nouveaux articles.

#### **3.1. Mesure de la longueur d'écriture**

Les articles d'écriture sont disposés sur un banc de mesure sous lequel un papier défile. Régulièrement, généralement tous les 20 mètres, les articles sont pesés pour déterminer leurs débits massiques. Parallèlement une bande de papier est prélevée. Elle permet de comparer l'évolution de la qualité d'encrage du papier selon la longueur d'écriture. Le test prend fin lorsque toute l'encre est consommée.

Sur l'appareil de mesure, différents paramètres sont modulables :

- l'inclinaison de l'article d'écriture. Dans le cas d'une pointe biseautée, la surface de contact entre la pointe et le papier est ainsi modifiée ;
- la force qui s'exerce sur l'article. En disposant un certain nombre de petits poids sur le cul de l'article, l'écrasement de la pointe est plus ou moins important ;
- Enfin, la vitesse de défilement du papier peut être modifiée.

De plus, outre ces paramètres attachés à l'appareil, le modèle d'article d'écriture, les caractéristiques physico-chimiques de l'encre et celles du papier donneront des résultats différents en qualité et en longueur d'écriture.

#### **3.2. Test d'encrage**

Le test d'encrage est spécifique aux pointes poreuses, il a été établi lors de l'installation du réacteur industriel de traitement hydrophile (par plasma différé d'azote). C'est un test "tout ou rien", simple, qui valide la qualité et l'homogénéité du traitement entre les pièces et au centre de celles-ci. Il peut être décrit de la façon suivante :

Les pointes tête en haut sont disposées sur une plaquette perforée. Ce support est posé durant un temps donné (1 minute) sur les bords d'un cristalliseur rempli d'un volume précis d'encre (encre à l'eau). Le niveau du liquide est choisi pour permettre au cul des pointes d'être immergé de quelques millimètres. Après que la plaquette soit ôtée, l'encrage des pointes est contrôlé visuellement extérieurement, puis les échantillons sont coupés en deux parties longitudinalement pour vérifier l'encrage au coeur du réseau poreux. Pour être validé, un traitement hydrophile doit présenter un encrage total de tout le lot de pointes prélevées.

### **3.3. Test de coulure, tenue en température**

Le test de tenue en température est utilisé pour mesurer la capacité de réponse du manchon face à une surpression du volume libre du réservoir engendrée par une élévation de température du corps de l'article (§ 1.2.3.). Les articles d'écriture sont soumis à des cycles successifs de passage froid - chaud - écriture. Ceux-ci sont plus réalistes que la simple mesure de la longueur d'écriture décrite en 3.1. Un cycle se décompose en quatre temps :

- 1- Mise au froid (~ 278 K) des articles d'écriture durant 10 minutes.
- 2- Repos à l'air libre et à température ambiante durant 5 minutes.
- 3- Chauffage (~ 308-313 K) durant 5 minutes à l'aide d'une pièce métallique équipée de résistances chauffantes épousant la forme du corps.
- 4- Écriture durant 20 mètres sur un appareil automatique.

Tout comme précédemment (§ 3.1), une pesée est effectuée et la qualité d'impression est observée. L'étape du chauffage devient de plus en plus délicate au fur et à mesure du déroulement du test puisque le volume libre du réservoir augmente avec la consommation de l'encre. Si le manchon se sature trop rapidement (immédiatement ou au bout de quelques cycles) la surpression ne pourra plus être compensée par la mise à disposition de nouveaux volumes poreux dans le manchon, il y aura coulure de l'article et le test sera arrêté.

## Chapitre 3 : Traitements hydrophobes appliqués aux manchons

*La présente étude porte sur les traitements hydrophobes de manchons par décharge radiofréquence dans des gaz fluorés. Ces pièces poreuses en polyéthylène entrent dans la constitution de l'article d'écriture. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'utilisation de l'article d'écriture induit par échauffement une élévation du débit d'encre qui doit être annulée par le manchon pour éviter la coulure.*

*En premier lieu, nous définissons le dispositif expérimental choisi qui nous a permis d'effectuer une étude paramétrée de l'évolution de l'énergie libre de surface sur un matériau équivalent plan. Les tendances issues de cette étude sont utilisées pour orienter les choix de la phase d'application industrielle.*

*Deux possibilités sont envisagées et discutées pour le traitement industriel, d'une part le traitement fluoré de la pièce poreuse, d'autre part celui de la poudre utilisée pour la fabrication du manchon. Dans ce dernier cas, un travail est mené pour comprendre la perte du caractère hydrophobe lors du frittage par chauffage de la poudre.*

### 1. Dispositif expérimental

Nous présentons dans cette partie successivement, les différents gaz utilisés dans notre étude, le dispositif expérimental de traitement et les conditions opératoires choisies pour modifier l'énergie de surface des plaques, des manchons et de la poudre de polyéthylène.

#### 1.1. Monomères fluorés et gaz porteur

La décharge capacitive radiofréquence est produite dans une atmosphère de monomère fluoré, pur ou additionné de dihydrogène (Air Liquide de qualité industrielle R), dilué ou non dans l'argon (Air Liquide de qualité industrielle U). L'ajout d'un gaz réducteur tel que  $H_2$  permet d'accroître la vitesse de polymérisation [Stro1] (Chap.1 § 4.2.3).

Les monomères fluorés utilisés (Fig.3-1) peuvent être insaturés tel que l'hexafluoropropène,  $C_3F_6$ , HFP (Aldrich, 99% de pureté) ou saturés tels que le tétrafluorométhane,  $CF_4$ , TFM (Air Liquide de qualité électronique N45) ou le tétradécafluorohexane,  $C_6F_{14}$ , TDFH (Aldrich, 95% de pureté + 5% de dodécafluoropentane). TDFH est un liquide à pression atmosphérique mais compte tenu de sa pression de vapeur saturante élevée devant la pression de travail ( $p = 18 \text{ Pa}$ ), il est sous forme gaz à la pression de travail



L'enceinte de 45 litres consiste en un té irrégulier de verre de borosilicate ( $\varnothing$  300 mm, hauteur de 405 mm). Sur l'embout latéral horizontal ( $\varnothing$  150 mm) est fixé une vanne tiroir permettant une ouverture rapide et étanche de la chambre réactionnelle pour positionner les pièces à traiter.

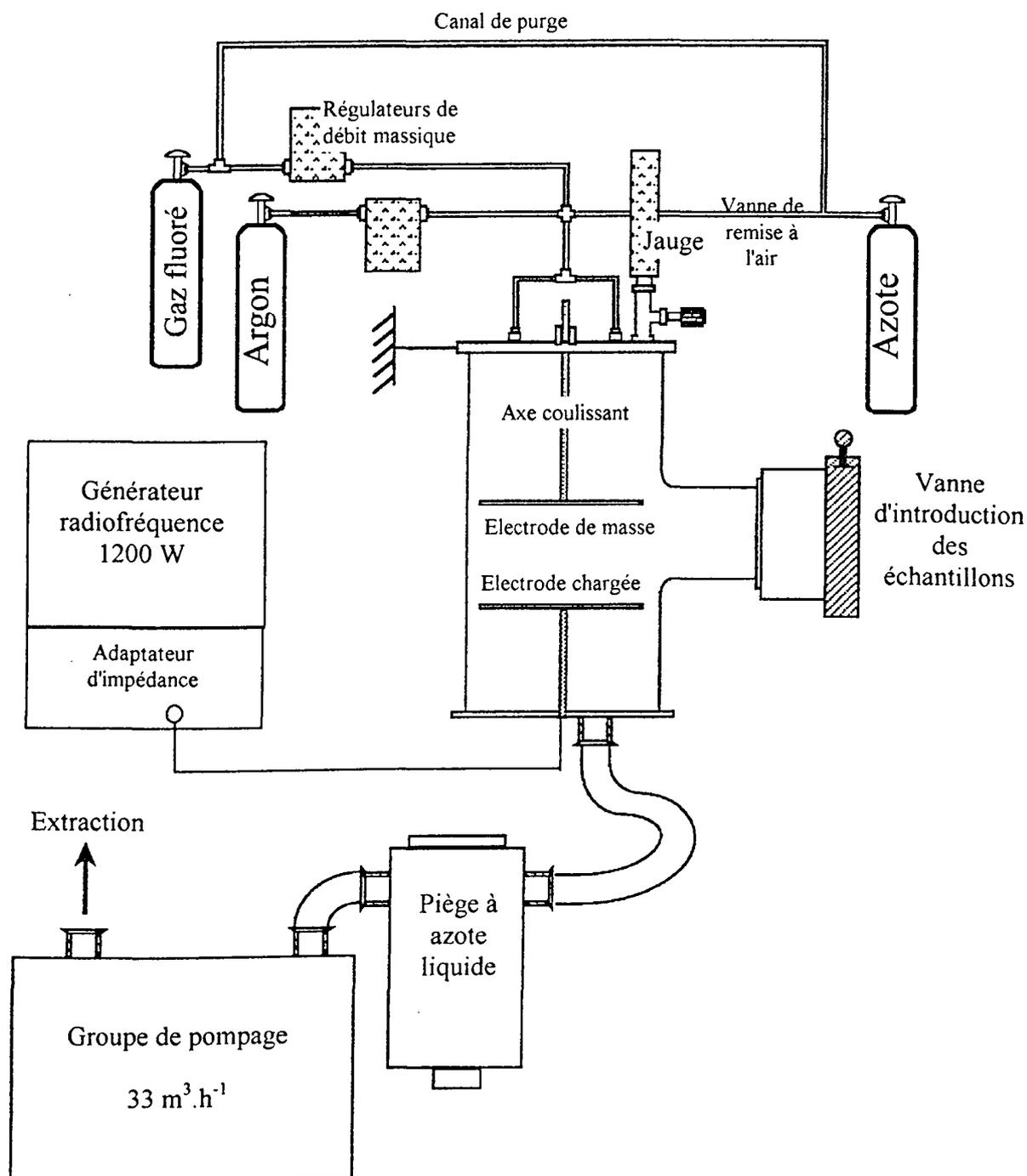


Figure 3-2 : Schéma expérimental du réacteur radiofréquence 13,56 MHz

La chambre réactionnelle est fermée par deux flasques en aluminium de 450 mm de diamètre et de 20 mm d'épaisseur, quatre câbles relient les deux flasques pour assurer l'isolement électrique.

Le groupe de pompage se compose d'une pompe primaire à palettes de  $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Alcatel CP33). Elle peut être isolée de la chambre par une vanne manuelle à soufflet ( $\varnothing 40 \text{ mm}$ ) et est protégée des gaz résiduels issus du traitement en décharge par un piège à azote liquide. Le pompage de la chambre s'effectue par trois orifices ( $\varnothing 40 \text{ mm}$ ) situés sur la flasque inférieure. La pression est contrôlée par une jauge de type Pirani (MKS modèle HPS 103). Les débits des gaz (argon, dihydrogène, gaz ou liquide à pression de vapeur saturante élevée fluoré) sont régulés et contrôlés par des régulateurs de débit massique (MKS type 1179). Les monomères purs ou dilués sont introduits dans la chambre réactionnelle par quatre injecteurs ( $\varnothing$  intérieur 4 mm) situés sur la flasque supérieure.

Les échantillons (plaques ou solides poreux) sont positionnés sur des porte-échantillons en PolyTétraFluoroEthylène (PTFE), permettant un isolement thermique et électrique vis à vis de l'électrode inférieure qui les porte.

### 1.2.2. Dispositif spécifique au traitement des poudres

Au réacteur radiofréquence est adapté un dispositif pour le traitement des poudres (Fig.3-3). Sur la partie horizontale de l'enceinte réactionnelle, la vanne tiroir précédente est remplacée par une flasque munie d'un passage tournant. D'une part, un tambour est couplé à celui-ci par l'intermédiaire d'un cylindre en PolyTétraFluoroEthylène ( $\varnothing 40 \text{ mm}$ , 190 mm de

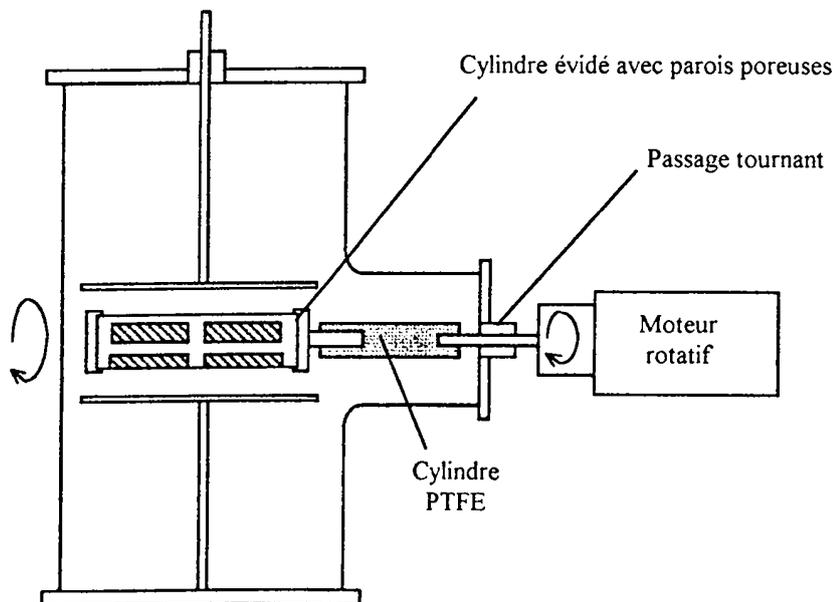


Figure 3-3 : Dispositif de traitement des poudres

longueur). D'autre part, à l'autre extrémité du passage tournant est accroché l'arbre de transmission d'un moteur rotatif. Le moteur est isolé électriquement de la décharge plasma par le PTFE. Un variateur de fréquence permet d'obtenir une vitesse de rotation comprise entre 0 et 100 tours.min<sup>-1</sup>. Le tambour est un cylindre creux en aluminium (Ø 50 mm, 160 mm de longueur), muni de 6 pales qui permettent la mise en suspension de la poudre par rotation. Les parois du tambour sont ajourées et tapissées de papier filtre pour permettre la diffusion des espèces actives du plasma au sein du tambour.

### 1.3. Conditions expérimentales

Avant chaque cycle de traitement le réacteur est nettoyé durant 30 min. par une décharge dans l'argon pur. Une puissance incidente  $P_i = 100\text{W}$ , une pression  $p = 20\text{ Pa}$  et un débit d'argon  $\Phi_{Ar} = 50\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  sont utilisés. Avant chaque traitement un pompage du réacteur est effectué jusqu'à atteindre une pression inférieure ou égale à 0,5 Pa.

Les électrodes sont placées à mi-hauteur de l'enceinte et écartées de 70 mm. La pression de travail est comprise entre  $p = 18\text{ Pa}$  et  $p = 22\text{ Pa}$  (selon la puissance incidente choisie). Lors de des études en fonction du débit de monomère et du taux d'hydrogène additionné, la pression est maintenue constante en jouant sur l'ouverture de la vanne d'isolement de la pompe. La puissance incidente utilisée (après avoir adapté l'impédance pour obtenir la puissance réfléchie minimale) se situe entre  $P_i = 25$  et  $P_i = 100\text{W}$ .

Les débits de gaz sont :

- pour les monomères fluorés de  $\Phi = 0-30\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  (débits corrigés d'un coefficient lié à la chaleur spécifique et la densité du gaz : 0,42 pour TFM, 0,24 pour HFP et 0,17 pour TDFH).
- pour le dihydrogène  $\text{H}_2$  de  $\Phi_{\text{H}_2} = 0-6\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$
- pour l'argon jouant le rôle de gaz porteur de  $\Phi_{Ar} = 0-50\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$

Les manchons industriels présentant une disparité du facteur de tortuosité importante (Chap.2 § 2.4.4) : nous avons utilisé des plaques (30 mm x 30 mm x 1,5 mm) de PEUHMW (Poly-Ethylene Ultra High Molecular Weight, Chap.2 § 2.2) pour l'acquisition des angles de contact afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures. Elles sont nettoyées par un dégraissage dans l'acétone durant 5 min. en bain ultrason suivi d'un étuvage à 323 K durant 4h.

Les temps de traitement en décharge fluorée sont arbitrairement choisis. Ils varient de  $t = 2$  à 30 min. pour les analyses en spectrométrie IRTF, ils sont de 5 min. pour les mesures XPS et de 5 min. pour chacune des deux faces ( $t = 2 \times 5\text{ min.}$ ) dans le cas de mesures d'angles de contact.

Dans le cas des manchons poreux, le temps n'excède pas 5 min. L'acquisition d'une hydrophobie échelonnée radialement (plus importante en périphérie de la pièce par rapport au centre) est fonction des propriétés de diffusion des radicaux fluorés dans le réseau poreux. Ces propriétés, en plus d'être fonctions de la pression de travail, sont liées entre autre à la forme et à la porosité des échantillons.

## **2. Etude paramétrée de la fluoration**

• Nous étudions les modifications d'énergie libre de surface de PEUHMW, suite à une fluoration dans une décharge radiofréquence. Sans être exhaustive cette étude nous permet d'établir, dans nos conditions, le caractère d'anti-mouillabilité du matériau pour différents monomères fluorés et en fonction de différents paramètres tels que la puissance, le débit de gaz et le taux de gaz réducteur additionné au gaz fluoré. La connaissance de l'évolution de l'énergie libre de surface selon ces paramètres nous permettra d'orienter les conditions de traitements lors de la fluoration des manchons poreux, pour qu'ils acquièrent leur rôle tampon vis à vis de l'encre à alcool (Chap.2 § 1.3). Quelques résultats en spectrométrie infrarouge et en spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X nous informent sur la physico-chimie de la surface fluorée.

• L'énergie libre de surface de plaques de polyéthylène fluorées est calculée à partir des mesures d'angle de contact obtenues par tensiométrie (Chap.2 § 2.3.1.⊙). Les solvants utilisés pour cette étude sont l'eau, le formamide, l'éthanediol, l'aniline, le 1,4-dioxane et l'éthanol dont les valeurs des tensions de surface et de ses composantes ont été données précédemment (Chap.2 § 2.1.6, Tab.2-1). Ils permettent de part la gamme large des rapports  $\sqrt{\gamma_{\ell}^p / \gamma_{\ell}^d}$  (de 0,18 pour le dioxane à 1,40 pour l'eau) d'obtenir une bonne précision dans la détermination de l'énergie libre de surface,  $\gamma_s$ , par la méthode géométrique d'Owens (Chap.1 § 2.4.3). La valeur de  $\gamma_s$  du matériau non-traité ( $\gamma_s = 30,9 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) est figurée en référence sur les différentes courbes d'évolution de  $\gamma_s$ . Les valeurs de la composante polaire de l'énergie libre de surface des polyéthylènes fluorés sont, dans nos conditions, très faibles ( $\gamma_s^p < 1 \text{ mJ.m}^{-2}$ ), aussi, dans la discussion sur l'évolution de  $\gamma_s$ , nous ne nous attacherons pas à l'étude des composantes polaire et dispersive puisque la valeur de  $\gamma_s^p$  est pratiquement négligeable devant celle de  $\gamma_s^d$ . Globalement dans notre étude, la comparaison des énergies libres de surface des matériaux traités en décharge par ces trois composés est délicate de part les débits de monomère utilisés très différents.

### **2.1. Nature du monomère**

#### **2.1.1. Spectrométrie IRTF**

Les spectres IRTF (Chap.2 § 2.1.4) nous informent sur le caractère polymérisable des monomères fluorés. Nous pouvons distinguer d'une part le spectre de PEUHMW traité par décharge de TFM (Fig.3-4a) présentant une structure identique au polyéthylène non-traité, et d'autre part les surfaces fluorées par un plasma de TDFH et de HFP (Figs.3-4b et 3-4c) présentant une nouvelle structure sous forme d'un large massif entre  $1250\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ .

La simultanéité des réactions de polymérisation et de dégradation du TFM aboutit à une modification de la surface du matériau non détectable par spectrométrie IRTF (la limite de sensibilité est d'environ  $500 \text{ nm}$  à  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur de dépôt).

La large bande centrée à  $1220 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres de matériau traité par décharge de TDFH et de HFP est caractéristique du mode d'élongation des groupements fluorocarbonés

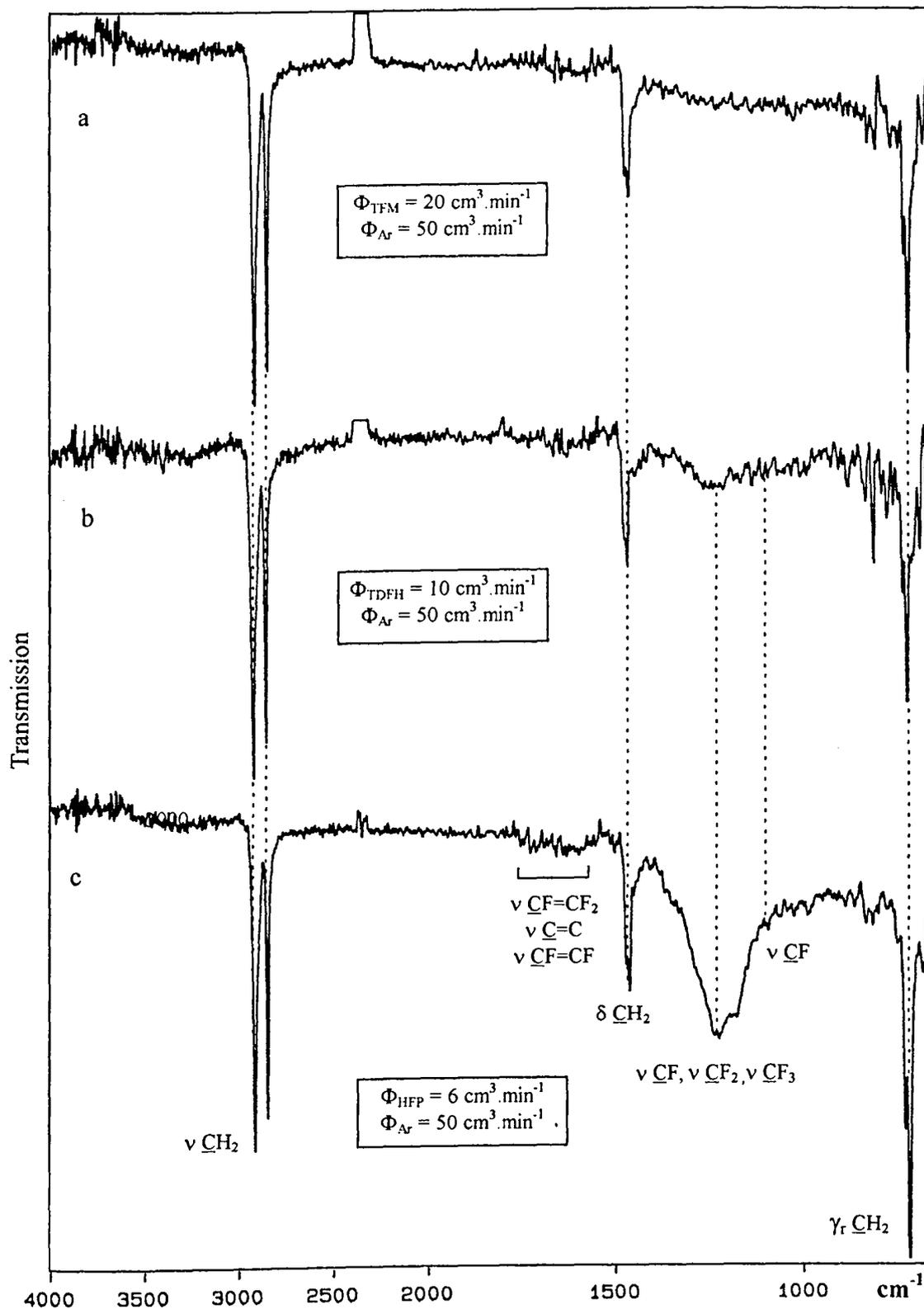


Figure 3-4 : Spectres IRTF du PEUHMW traité par plasma de TFM, TDFH et de HFP  
 $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 2 \times 5 \text{ min}$ .

$\nu$  C-F<sub>x</sub>. Elle a été mise en évidence dans de nombreux travaux antérieurs [Chen2] [Agos2] [Yasu2]. Cette bande apparaît plus faiblement pour le traitement par TDFH que pour celui par HFP, indiquant que l'épaisseur du film de HFP est plus importante que celle de TDFH bien que le débit de HFP soit inférieur à celui de TDFH dans nos conditions (6 contre 10 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).

Par ailleurs, la vitesse de dépôt peut être reliée au rapport F/C de la structure chimique du monomère, en ne considérant que des fluorocarbones saturés du type C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>, cette vitesse sera d'autant plus grande que le rapport F/C est faible [Yasu7]. Les spectres IRTF démontrent que la vitesse de dépôt est plus élevée pour TDFH (F / C = 2,3) que pour TFM (F / C = 4).

### 2.1.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par RX

Les surfaces des matériaux traités par décharge de TFM et de TDFH sont analysées par XPS (Chap.2 § 2.1.5). Il apparaît clairement par la comparaison des aires du pic F<sub>1s</sub> (Fig.3-5) que le taux de fluor greffé du PEUHMW fluoré par TDFH est plus important que celui traité par TFM. En effet, les rapports stoechiométriques sont respectivement de F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> = 1,35 et F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> = 1,79 pour un traitement de surface par TFM et le TDFH (Tab.3-1).

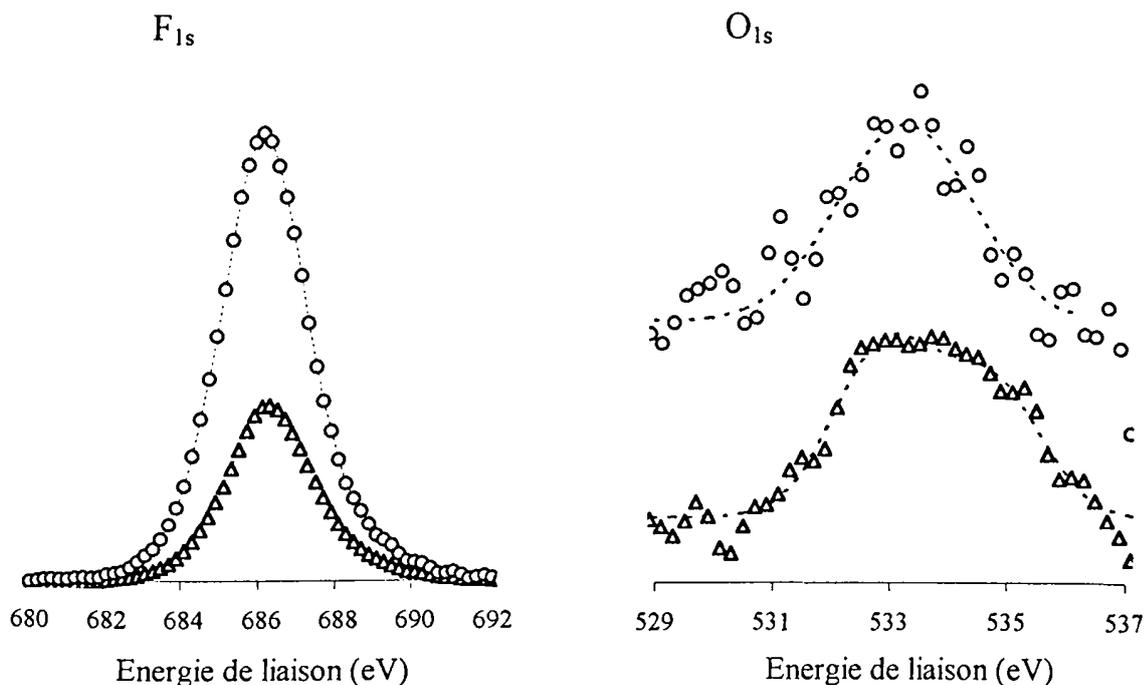


Figure 3-5 : Spectres F<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub> XPS du PEUHMW traité par décharge de TFM (Δ) et de TDFH (o) :  $\Phi_{\text{TDFH}} = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{TFM}} = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{Ar}} = 0$ ,  $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 5 \text{ min}$ .

L'aire des spectres XPS de F<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub> (Figs.3-5, 3-6 et 3-7) permettent de déterminer les compositions atomiques (sans tenir compte de l'hydrogène indétectable) :

TFM :	C : 41%	F : 57%	O : 2%
TDFH :	C : 37%	F : 62%	O < 1%

L'action de nettoyage par gravure du plasma fluoré transparait du fait du degré d'oxydation moindre de la surface du PEUHMW traitée par rapport à celui de la surface exempte de traitement, les taux  $O_{1s} / C_{1s}$  (Tab.3-1) sont deux à dix fois plus faibles que celui du matériau initial. Les pics de  $O_{1s}$  apparaissent faibles et centrés autour de 533,5 eV (Fig.3-5), ils peuvent être attribués à l'oxygène moléculaire adsorbé. Cette hypothèse serait validée si après un léger décapage in-situ (avec de l'argon) les quantités d'oxygène mesurée en surface seraient très faibles. Cette expérience a été réalisée précédemment sur des dépôts comparables de  $C_2F_6$  [Agos4], elle a mis en évidence une couche de contamination de 3 Å d'épaisseur à la surface du matériau.

Les spectres du  $C_{1s}$  montre pour une décharge de TDFH (Fig.3-7) une disparition de la composante  $CH_x$  au profit des composantes  $CF_x$ , le dépôt fluorocarboné recouvre la surface du polyéthylène et masque les groupements carbonés. A l'opposé la structure  $CH_x$  est présente sur le spectre du matériau traité par plasma de TFM (Fig.3-6).

	$\underline{CH}_x$	$\underline{C-CF}_x / \underline{C-O}$	$\underline{CF}$	$\underline{CF}_2$	$\underline{CF}_3$	$F_{1s}/C_{1s}$	$O_{1s}/C_{1s}$
Energie de liaison (eV)	285	287	289	291,5	293,5		
non-traité	100 %	-	-	-	-	-	0,11
TFM	39 %	13 %	16 %	23 %	9 %	1,35	0,05
TDFH	-	19 %	20 %	33 %	28 %	1,79	0,01

Tableau 3-1 : Répartition en pourcentage des composantes du  $C_{1s}$  et rapports stoechiométriques F/C, O/C du PEUHMW non-traité, et traité par plasma de TFM et de TDFH

Le spectre du PEUHMW fluoré par TDFH présente majoritairement une structure di- et tri-fluorée contrairement à celle du matériau fluoré par TFM plus hydrogénée. Il semble possible de comparer les concentrations de fluor adsorbé ou greffé à la surface d'un polymère [Ponc2] en comparant les rapports des aires des composantes fluorées de  $C_{1s}$  avec celles de  $F_{1s}$  :

$$R_1 = \frac{F_{1s}}{C_{1s}} \quad R_2 = \frac{\sum_{x=1}^3 x I_{CF_x}}{I_{C_{1s}}} = \frac{3I_{CF_3} + 2I_{CF_2} + I_{CF}}{I_{C_{1s}}}$$

Le rapport  $R_1$  est proportionnel à la concentration de fluor, le rapport  $R_2$  correspond aux groupes fluorés greffés à la surface.

Nous calculons	TFM :	$R_1 = 1,35$	$R_2 = 0,89$
	TDFH :	$R_1 = 1,79$	$R_2 = 1,70$

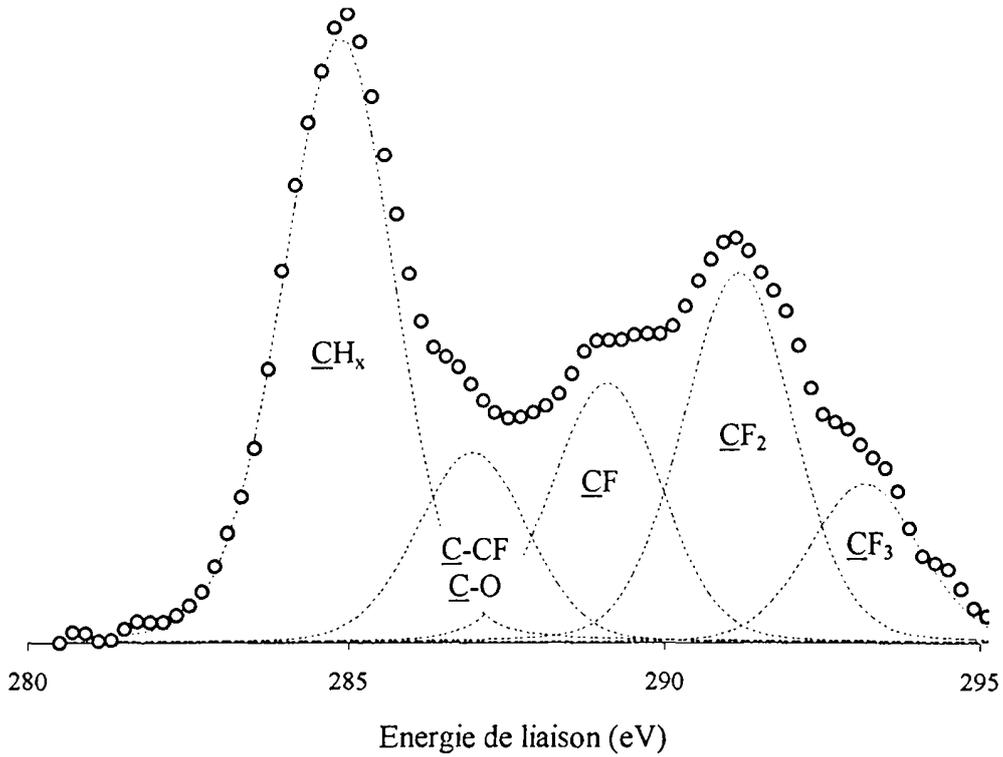


Figure 3-6 : Spectre  $C_{1s}$  XPS du PEUHMW traité par plasma de TFM avec  $\Phi_{TFM} = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{Ar} = 0$ ,  $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 5 \text{ min}$ .

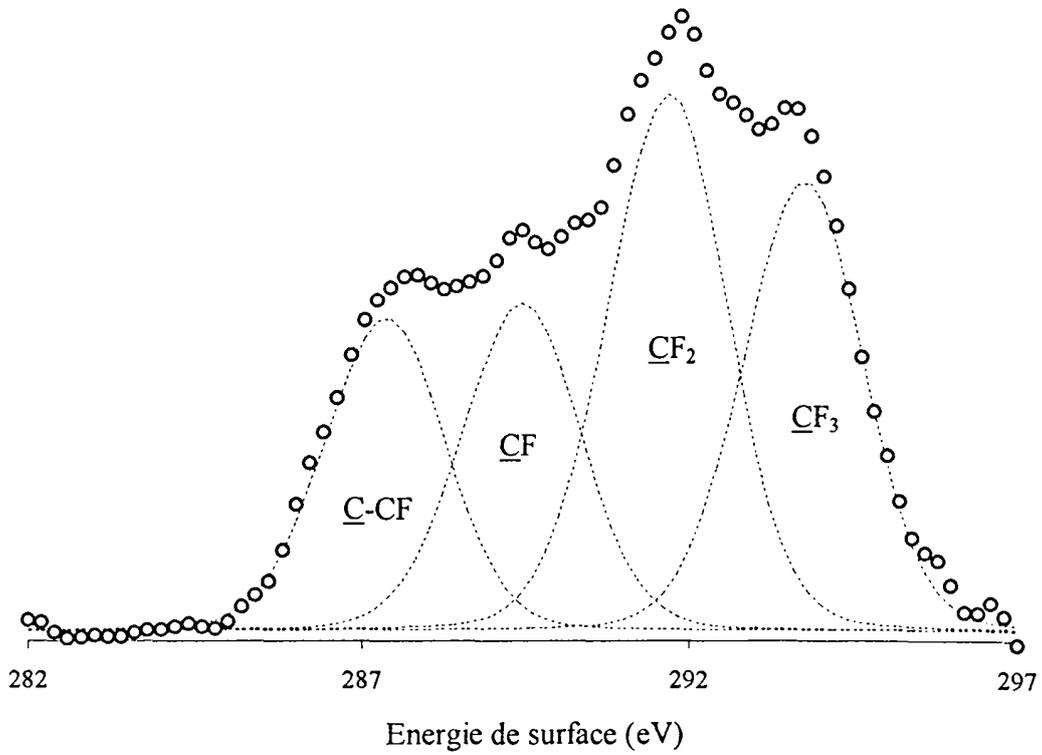


Figure 3-7 : Spectre  $C_{1s}$  XPS du PEUHMW traité par plasma de TDFH avec  $\Phi_{TDFH} = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{Ar} = 0$ ,  $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 5 \text{ min}$ .

Dans le cas de la surface du PEUHMW traitée par TDFH,  $R_1$  et  $R_2$  sont proches. A l'opposé, le traitement par TFM présente des rapports éloignés ce qui semble indiquer pour TFM que près d'un tiers du fluor détecté en XPS n'est pas lié de façon covalente au substrat.

Parallèlement à l'étude XPS de la surface du PEUHMW fluorée des mesures d'énergie libre de surface sont effectuées.

### 2.1.3. Tensiométrie

La surface du matériau traitée par les monomères fluorés présentent un  $\gamma_s$  plus faible que le composé initial (Tab.3-2), avec une composante polaire quasi absente ( $\gamma_s^p < 1 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) se traduisant en XPS par des taux  $O_{1s} / C_{1s}$  très faibles pour les traitements de surface à base de TFM et de TDFH. Les énergies libres de surface entre les trois traitements ne peuvent être comparées de part les débits différents de monomère. Les faibles valeurs d'énergie libre de surface sont à relier à la présence plus importante des composantes polyfluorées ( $CF_2$  et  $CF_3$ ) du  $C_{1s}$ .

	Débit ( $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ )	$\gamma_s$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma_s^d$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )	$\gamma_s^p$ ( $\text{mJ.m}^{-2}$ )
non-traité	0	30,9	28,9	2,0
TFM	30	22,2	21,8	0,4
HFP	6	17,8	17,6	0,2
TDFH	10	17,3	17,2	0,1

Tableau 3-2 : Energie libre de surface et ses composantes du PEUHMW traité par plasma de TFM, TDFH et HFP ( $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$ ,  $\Phi_{Ar} = 0$ ).

La présence d'une insaturation, dans la structure de HFP, semble augmenter le caractère hydrophobe de la surface traitée. Une étude comparative de différents monomères fluorés en décharge atmosphérique [Amou1] met en évidence que la quantité de fluor greffé est d'autant plus grande que le monomère est insaturé ( $CF_4 < C_2F_4 < C_4F_6$ ).

## 2.2 Puissance

Les énergies libres de surface de PEUHMW traité par décharge de TDFH et de TFM (sans addition d'argon) présentent en fonction de la puissance incidente des évolutions différentes (Fig.3-8).

- Dans le cas d'un traitement par plasma de TFM, la valeur de  $\gamma_s$  est identique ( $17,1 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) à  $P_i = 25 \text{ W}$  et à  $P_i = 50 \text{ W}$ , puis elle augmente ( $23,4 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) à  $P_i = 100 \text{ W}$ .

Avec l'augmentation de la puissance l'équilibre gravure - polymérisation (Chap.1 § 4.2.2) se déplace vers la dégradation [Oehr1]. Des études démontrent que le nombre de groupements fluorés greffés en surface du PEUHMW diminue avec la puissance [Agos1].

- A l'opposé l'énergie libre de surface du PEUHMW traité par plasma de TDFH décroît avec la puissance depuis  $\gamma_s = 17,3 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $P_i = 25 \text{ W}$  jusqu'à  $\gamma_s = 13,8 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $P_i = 75 \text{ W}$  puis augmente pour  $P_i = 100 \text{ W}$ ,  $\gamma_s = 15,1 \text{ mJ.m}^{-2}$ .

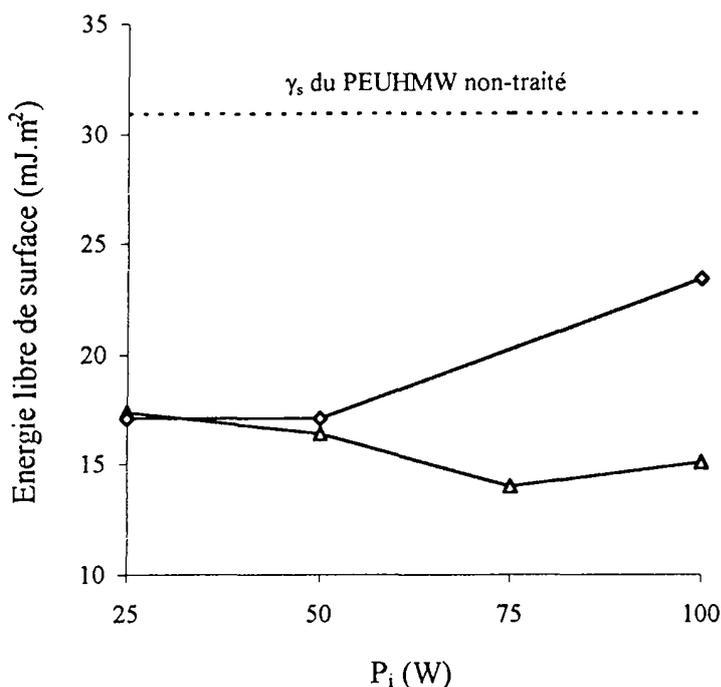


Figure 3-8 : Evolution de l'énergie libre de surface du PEUHMW fluoré par décharge de TFM (◇) et de TDFH (Δ) en fonction de la puissance  $\Phi_{\text{TDFH}} = 10 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{TFM}} = 20 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ,  $p = 18\text{-}22 \text{ Pa}$ ,  $t = 2 \times 5 \text{ min}$ .

De  $P_i = 25 \text{ W}$  à  $75 \text{ W}$ , la puissance semble un facteur limitant de la diminution de l'énergie de surface. Les énergies de liaison de C-C et C-F étant respectivement de 80 et 120 kcal.mol.<sup>-1</sup> (Tab.1-3), à faible puissance les liaisons C-C seront cassées plus facilement que C-F. Les liaisons C-F seront largement préservées. Il semblerait, qu'en fonction de  $P_i$ , le poids relatif des différents radicaux  $\text{CF}_x$  évolue au détriment de  $\text{CF}_2$  et encore plus certainement de  $\text{CF}_3$ , aux fortes puissances.

Des études [Morol] ont mis en évidence l'effet du bombardement des particules chargées. Le bombardement ionique croît avec  $P_i$ , il induit en surface du matériau une augmentation du degré de réticulation et une diminution des groupements chimiques les plus fluorés ( $-\text{CF}_2$  et  $-\text{CF}_3$ ). Aussi, pour des puissance importantes la composante dispersive sera plus élevée.

## 2.3 Débit de monomère

A pression constante, les énergies libres de surface du PEUHMW en fonction du débit de monomère dans une décharge de TFM, HFP et TDFH (additionnée d'argon) montrent des évolutions différentes (Fig. 3-9) :

- D'une part, l'énergie libre de surface issue du traitement par HFP décroît de  $\gamma_s = 22,6 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{HFP}} = 2 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  à  $\gamma_s = 17,8 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{HFP}} = 6 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

Dans ce cas, le débit de gaz est le facteur limitant du caractère hydrophobe du traitement. Pour nos gammes de puissance, une étude démontre que la vitesse de dépôt à base de HFP croît linéairement avec le débit [Chen2]. Dans ces conditions, l'augmentation du flux de monomère tendrait à préserver les radicaux  $\text{CF}_2$  (responsables de la polymérisation) et  $\text{CF}_3$  (responsables des faibles valeurs d'énergies libres de surface), aussi l'énergie libre de surface diminue.

- D'autre part, l'énergie libre de surface issue des traitements par décharge de TFM et TDFH croît avec le débit. L'augmentation est linéaire pour TDFH, de  $\gamma_s = 16,2 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{TDFH}} = 2 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  à  $\gamma_s = 18,6 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{TDFH}} = 10 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ . La croissance est plus complexe pour TFM, de  $\gamma_s = 16,5 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{TFM}} = 10 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  à  $\gamma_s = 22,1 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{TFM}} = 30 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

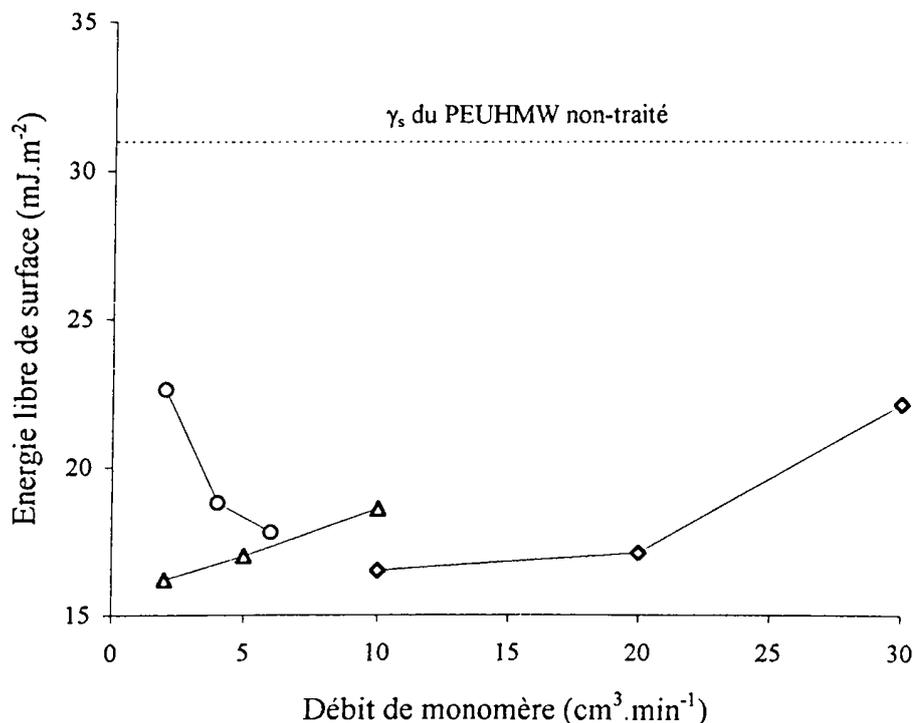


Figure 3-9 : Evolution de l'énergie libre de surface du PEUHMW fluoré en fonction du débit de monomère : TDFH ( $\Delta$ ), HFP (o) et TFM ( $\diamond$ ).

$\Phi_{\text{Ar}} = 50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ,  $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$ ,  $t = 2 \times 5 \text{ min}$ .

Si nous prenons en considération le rapport  $P_1 / \Phi_{\text{monomère}}$ , la répartition des différentes composantes fluorées obtenue par étude XPS est comparable pour une même valeur de ce rapport [Agos2]. Aussi, concernant la composition en CF, CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> de la surface fluorée, l'effet de l'augmentation du débit, à P<sub>1</sub> constante, doit apparaître proche de celui d'une diminution de la puissance, à  $\Phi_{\text{monomère}}$  constant. Dans ce cas le rapport F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> des surfaces traitées diminue,  $\gamma_s$  augmente.

Nous pouvons ajouter que le débit du gaz augmentant à pression constante, la vitesse du gaz augmente, ainsi le temps de séjour du gaz dans la décharge diminue. L'augmentation des débit de gaz peut diminuer l'efficacité de la dissociation des molécules dans la décharge. Pour TFM, le greffage de groupements fluorés serait moins efficace. Pour TDFH, la rupture des liaisons C-C du monomère à débit élevé serait partielle. Ces processus expliqueraient une diminution du caractère hydrophobe du traitement en décharge.

## 2.4. Taux d'hydrogène additionné

Les spectres IRTF des surfaces traitées par décharge de gaz fluoré additionné de H<sub>2</sub> (Fig.3-10) présentent en comparaison de ceux des surfaces traitées dans les mêmes conditions, mais en absence d'hydrogène (Fig.3-3) :

- pour TDFH une intensification de la bande  $\nu_{\text{CF}_x}$  (plus particulièrement  $\nu_{\text{as CF}_2}$  à 1218 cm<sup>-1</sup>) liée à une vitesse de dépôt plus importante, cette structure chimique n'apparaît clairement que pour un temps de traitement de 30 min. (Fig.3-10d), elle est peu visible pour de faible durée de traitement (Fig.3-10c).

- pour HFP le massif  $\nu_{\text{CF}_x}$  s'élargit entre 980 et 1350 cm<sup>-1</sup> et diminue d'intensité avec l'addition de H<sub>2</sub> ce qui correspondrait à une complexification de la structure chimique et généralement à une décroissance du rapport F<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub> [Agos2].

Sous l'action d'un débit croissant de H<sub>2</sub>, les valeurs d'énergie libre de surface du PEUHMW traité par décharge de TDFH (Fig.3-11) et de HFP (Fig.3-12) globalement augmentent. Cette augmentation est d'autant plus grande que le débit de gaz fluoré est faible :  $\gamma_s = 39,3 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{TDFH}} = 2 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  et  $\gamma_s = 40,3 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{\text{HFP}} = 2 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  avec  $\Phi_{\text{H}_2} = 6 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

L'addition d'hydrogène dans la décharge de gaz fluoré déplace l'équilibre gravure / polymérisation vers la polymérisation en réduisant dans la phase gaz le fluor atomique en HF [Yasu1] [Agos2]. Une étude sur le traitement par décharge de TDFH à différents débits, additionné d'un débit constant de H<sub>2</sub> [Clar2], met en évidence une diminution du rapport F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> d'autant plus importante que le débit de monomère est faible. Il en résulte une énergie libre de surface du polymère traité croissante avec l'augmentation du rapport  $\Phi_{\text{H}_2} / \Phi_{\text{TDFH}}$ . Complémentairement, une étude par XPS de dépôts réalisés à partir d'hexafluoroéthane porte sur l'évolution de la nature chimique des films déposés en fonction du rapport des débits H<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Pour une faible puissance de P<sub>1</sub> = 30 W, à partir du rapport des débits H<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> = 2 les structures fluorées (en particulier CF<sub>3</sub>) décroissent au profit des groupements carbonés CH<sub>x</sub>.

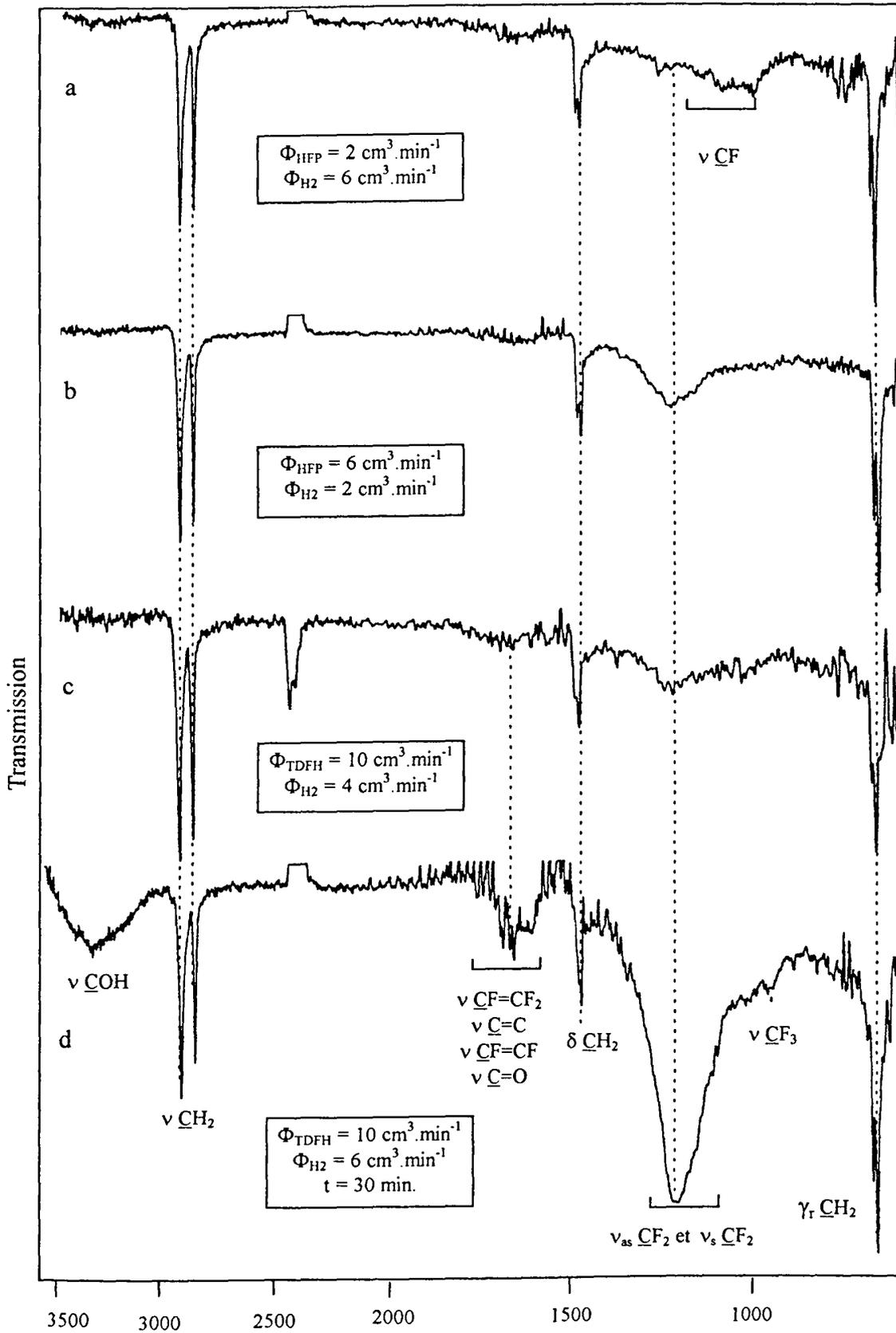


Figure 3-10 : Spectres IRTF du PEUHMW traité décharge de HFP et de TDFH avec  $\Phi_{\text{H}_2} = 2, 4$  et  $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{Ar}} = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $P_1 = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 2 \times 5 \text{ min}$ . (a, b et c sauf d).

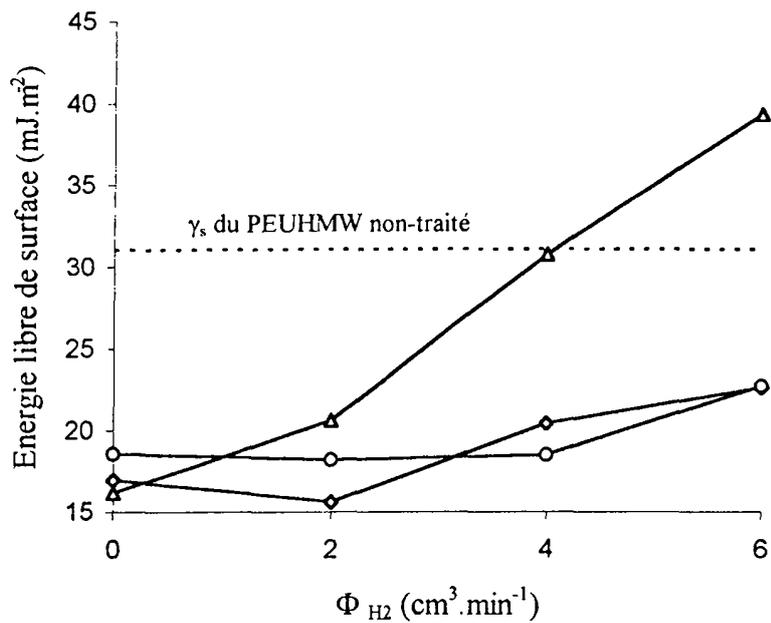


Figure 3-11 : Evolution de l'énergie libre de surface du PEUHMW fluoré par décharge de TDFH en fonction du débit de H<sub>2</sub>. Débit de TDFH : 2 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (Δ), 5 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (◇) et 10 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (○).  $\Phi_{Ar} = 50$  cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>,  $P_i = 25$  W,  $p = 18$  Pa et  $t = 2 \times 5$  min.

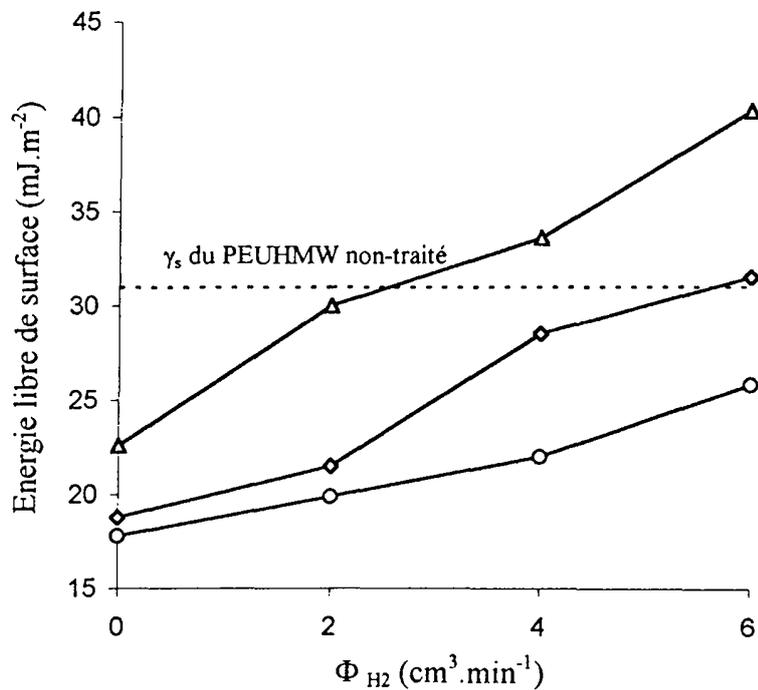


Figure 3-12 : Evolution de l'énergie libre de surface du PEUHMW fluoré par décharge de HFP en fonction du débit de H<sub>2</sub>. Débit de HFP : 2 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (Δ), 4 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (◇) et 6 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> (○).  $\Phi_{Ar} = 50$  cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>,  $P_i = 25$  W,  $p = 18$  Pa et  $t = 2 \times 5$  min.

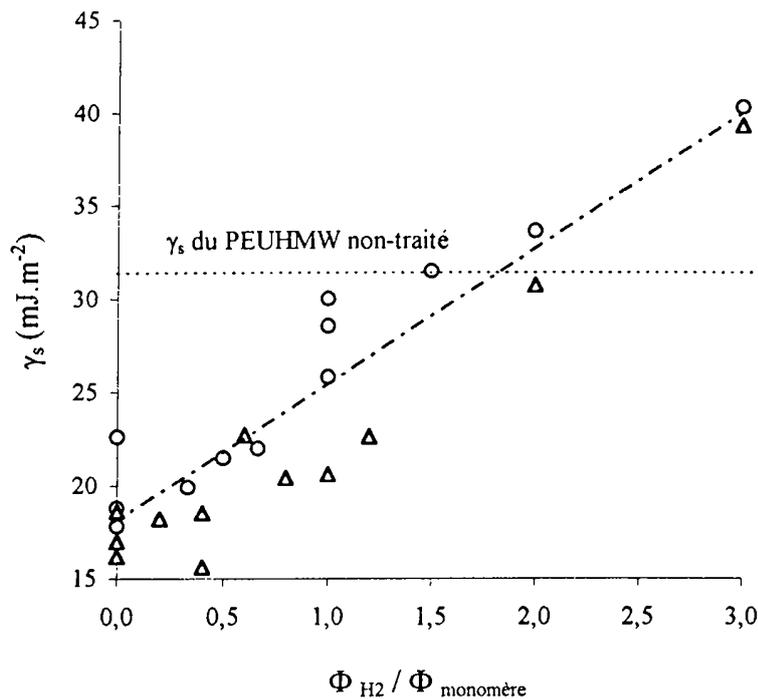


Figure 3-13 : Evolution de l'énergie libre de surface du PEUHMW fluoré par plasma de HFP (o) et de TDFH (Δ) en fonction du rapport en débit  $\Phi_{H_2} / \Phi_{\text{monomère}}$   
 $\Phi_{Ar} = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 2 \times 5 \text{ min}$ .

Lorsque nous portons les énergies libres de surface des PEUHMW fluorés par plasma de TDFH et de HFP en fonction du rapport  $\Phi_{H_2} / \Phi_{\text{monomère}}$  (Fig.3-13),  $\gamma_s$  apparaît globalement linéairement dépendant de ce rapport. Les disparités des valeurs d'énergie libre de surface diminuent lorsque  $\Phi_{H_2} / \Phi_{\text{monomère}}$  augmente, dans ce cas la nature du monomère fluoré et son débit semblent jouer un rôle secondaire devant le rapport. Pour  $\Phi_{H_2} / \Phi_{\text{monomère}} = 3$ , les valeurs de  $\gamma_s$  sont plus importantes ( $\gamma_s \sim 40 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) que celle du matériau non traité, la surface ne présente pas de composante polaire contrairement à celle traitée par une décharge d'hydrogène pur. Ce phénomène peut être expliqué par des réactions de dégradation ou de densification de la surface du matériau par réticulation des chaînes macromoléculaires que nous observons sur le spectre IRTF (Fig.3-10a).

### 3. Etude sur les matériaux poreux utilisés industriellement

Le but de ce travail est la modification de l'énergie libre de surface de manchons poreux de PEUHMW pour qu'ils acquièrent une propriété d'absorption de l'encre à alcool d'autant plus grande que l'échauffement de l'article d'écriture est important (Chap.2 § 1.3). Deux voies sont envisagées pour répondre à cet objectif :

- D'une part, le traitement hydrophobe des pièces poreuses, la valeur de  $\gamma_s$  est contrôlée par le choix des conditions expérimentales de la décharge fluorée (nature du gaz, puissance,

débit, addition de  $H_2, \dots$ ). La difficulté réside dans la détermination précise de l'énergie libre de surface nécessaire et dans la reproductibilité du traitement sur tous les manchons.

- Aussi nous envisageons d'autre part, le traitement hydrophobe de la poudre de PEUHMW constituant le manchon, la valeur du  $\gamma_s$  de la pièce serait contrôlée par les proportions de poudres hydrophobe et hydrophile (non traitées) utilisées pour le frittage des manchons.

### **3.1. Traitement de pièces poreuses**

Différents essais de fluoration ont été réalisés sur des pièces moulées constituées de poudre de type C (Chap.2 § 2.4.1). Des tests d'encrage avec un encre industrielle à alcool permettent d'orienter nos essais en visualisant la vitesse de montée capillaire et les zones anti-mouillables. Ils peuvent être complétés par des tests de coulure couplés à des mesures de longueur d'écriture (Chap.2 § 3.3). Ces essais qualitatifs nous apportent différents renseignements :

- Les traitements en décharge de gaz fluorés polymérisables tels que le TDFH et le HFP sont, vis à vis de l'anti-mouillabilité, limités à la périphérie du manchon. Il apparaît clairement que même pour des temps de traitement importants ( $t \sim 30$  min.) le coeur du réseau poreux du manchon n'est pas traité puisque l'ascension capillaire y est aussi rapide que dans le manchon non traité alors qu'aucune absorption n'est observée à l'extérieur de la pièce. Il semblerait que la diffusion dans le réseau poreux des espèces fluorées est limitée par la taille des molécules, leur grande réactivité avec la surface, leur faible durée de vie ainsi que les dépôts que ces espèces peuvent former par polymérisation, qui obturent progressivement les pores du manchon. Ce dernier processus est clairement mis en évidence par microscopie électronique sur des membranes de polyhydroxybutyrate traitées par TDFH [Clar3]. Aussi, le TDFH et le HFP n'ont pas été retenus comme gaz fluorés dans notre application.

- Les essais avec TFM en décharge permettent de définir les conditions ( $\Phi_{TFM} = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$ ,  $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $t = 10 \text{ min.}$ ) d'obtention d'une anti-mouillabilité totale vis à vis de l'encre des manchons jusqu'au coeur du réseau poreux, où l'ascension capillaire est inexistante. Une étude qualitative en fonction du temps de traitement permet d'obtenir, pour  $t < 120\text{s}$ , un profil de l'énergie libre de surface croissant de la périphérie au centre du manchon, à savoir, une anti-mouillabilité croissante du coeur de la pièce à sa périphérie. Ce phénomène est lié à la diffusion d'espèces actives fluorées, non-polymérisables, au sein d'un réseau poreux. Une étude par XPS [Yasu8] sur des traitements par TFM et  $C_2F_4$  de différentes épaisseurs de non-tissé (fibres de polyéthylène téréphthalate) met en évidence cette diffusion. Les rapport  $F_{1s} / C_{1s}$  font apparaître une pénétration plus importante des espèces du plasma de TFM par rapport à celle de la décharge de  $C_2F_4$  du fait du caractère non-polymérisable de TFM.

En utilisant un temps de traitement faible,  $t \sim 90$  s, pour les manchons de poudre de type C, la surface modifiée des manchons répond aux propriétés de régulation du débit d'encre recherchées industriellement. Lors de l'échauffement de l'article d'écriture, une partie de l'encre pénètre dans le réseau de pores du manchon. Puis, lorsque l'équilibre des pressions entre l'extérieur et le réservoir est établi, cette encre est restituée progressivement. Malgré l'élévation de température de l'article, l'encre ne coule pas. Le manchon ainsi traité passe les

tests de coulure jusqu'à la consommation totale de l'encre (correspondant à 10 cycles chaud-froid et environ 200 mètres d'écriture). Dans les conditions définies ci-dessus, le traitement en décharge de TFM des manchons répond pleinement aux objectifs industriels.

### **3.2. Traitement de poudres**

Pour répondre à une demande industrielle qui consiste à mouler des manchons poreux à partir de mélange de poudres de différentes énergies libres de surface, un dispositif expérimental de traitement hydrophobe de poudre a été mis au point (§ 1.2.2). Il s'agit donc de traiter non plus des pièces finies mais la matière première utilisée pour la fabrication de celles-ci. Le frittage des poudres traitées hydrophobes pose différents problèmes qui justifient une étude sur le devenir des groupements fluorés en surface après chauffage à différentes températures. Ce travail est effectué sur des plaques pour obtenir une bonne reproductibilité des mesures, du fait des problèmes déjà évoqués (Chap.2 § 2.4.4) d'homogénéité du facteur de tortuosité des pièces poreuses.



#### **3.2.1. Conditions de traitement**

Les conditions standards de traitement fluoré par TFM ( $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$ ,  $\Phi_{\text{TFM}} = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) sont utilisées pour traiter la poudre, cependant le temps de traitement est augmenté considérablement,  $t = 30 \text{ min.}$ , pour permettre la diffusion des espèces fluorées au travers des parois du tambour. La vitesse de rotation du tambour est de  $50 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$  permet par brassage d'homogénéiser le traitement de la poudre. La poudre de PEUHMW ainsi traitée a une énergie libre de surface inférieure à sa valeur initiale. En effet, lorsque celle-ci est mise en contact avec une encre à alcool, dans un cylindre de verre à l'extrémité frittée, aucune ascension capillaire n'est observée contrairement à la poudre non-traitée, où l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ .

Des plaques de PEUHMW sont nettoyées par un dégraissage dans l'acétone durant 5 min. en bain ultrason suivi d'un étuvage à  $323 \text{ K}$  durant 4h. Elles sont traitées en décharge capacitive TFM ( $P_i = 25 \text{ W}$ ,  $\Phi_{\text{TFM}} = 30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $p = 18 \text{ Pa}$  et  $t = 2 \times 5 \text{ min.}$ ). Les mesures des angles de contact sont effectuées avec l'eau, le formamide, l'éthanediol, le diméthylformamide et le 1,4-dioxane. Chacune des deux faces est traitée. Le chauffage s'effectue durant 5 min. dans un four micro-onde (Panasonic) équipé d'un système de convection forcée qui homogénéise le chauffage. Pour chaque étuvage, avant d'introduire les plaques, le four est préchauffé jusqu'à ce que l'équilibre de la température soit atteint.

#### **3.2.2. Effet du chauffage sur la surface du matériau**

A partir de poudre de PEUHMW de type C (Chap.2 § 2.4.1) traitée en décharge radio-fréquence de TFM, des manchons sont moulés par frittage en chauffage convectif. Contrairement aux poudres dont elles sont issues, les pièces obtenues par ce chauffage ne sont plus caractérisées par des propriétés hydrophobes vis à vis des encres à alcool, bien au

contraire l'ascension capillaire est plus rapide que dans le cas d'un manchon non-traité ce qui semble indiquer l'acquisition d'un caractère hydrophile du manchon.

Notons que le temps et la température de frittage ont du être augmentés par rapport aux conditions utilisées avec une poudre de PEUHMW non-traitée. En effet, dans les conditions standards les grains des pièces poreuses ne sont pas suffisamment soudés entre eux, en exerçant une faible pression sur le manchon entre deux doigts celui-ci perd sa cohésion et est réduit à l'état de poudre.

Pour comprendre ce phénomène, une étude en XPS couplée à des mesures de tensiométrie est effectuée sur des plaques de PEUHMW. Les évolutions des compositions stoechiométriques et des énergies libres de surface de polyéthylènes fluorés et chauffés à différentes températures (de  $T = 373 \text{ K}$  à  $513 \text{ K}$ ) sont discutées.

### ① Etude XPS

- Après chauffage à  $373 \text{ K}$ , la décomposition du spectre  $C_{1s}$  du PEUHMW traité par décharge de TFM (Fig.3-14) présente une allure proche de celle de la surface fluorée non-chauffée (Fig.3-6). Les structures  $CF_x$  sont toujours présentes et le poids des différents groupements est pratiquement identique exception faite d'une légère décroissance de  $\underline{CF}_2$  et  $\underline{CF}_3$  et d'une augmentation de la part de  $\underline{C-CF} / \underline{C-O}$ . Après un chauffage à  $513 \text{ K}$  (Fig.3-15), ces phénomènes sont amplifiés  $\underline{C-CF} / \underline{C-O}$  devient la composante majoritaire du spectre  $C_{1s}$  après  $\underline{CH}_x$ ,  $\underline{CF} / \underline{C=O}$  supprime  $\underline{CF}_2$ ,  $\underline{CF}_3$  devient particulièrement faible. Cette évolution est confirmée par la répartition quantitative des composantes de  $C_{1s}$  (Tab.3-3), la part des carbones di- et tri-fluorés diminue de moitié,  $\underline{CF} / \underline{C=O}$  est stable et représente 15-16 % de l'aire du massif de  $C_{1s}$ , la part de  $\underline{CH}_x$  et de façon plus importante celle de  $\underline{C-CF} / \underline{C-O}$  croît.

Nous observons avec l'augmentation de la température du chauffage une diminution de l'aire du pic de  $F_{1s}$  et parallèlement une augmentation importante de celle de  $O_{1s}$  (Fig.3-16). La contribution principale du pic d'oxygène correspond à une structure à basse énergie de liaison ( $\sim 532 \text{ eV}$ ) de type étheroxyde :  $\underline{C-O-C}$ . Les évolutions des rapports stoechiométriques  $O_{1s} / C_{1s}$  et  $F_{1s} / C_{1s}$  sont linéaires en fonction de la température (Fig.3-17), les pentes sont de  $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et de  $- 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  respectivement pour ces deux rapports. Parallèlement à un phénomène d'oxydation de surface (chauffage en four oxydant), d'autant plus marqué que la température est importante, la diminution du taux de fluor peut difficilement s'expliquer par le départ de groupements fluorés faiblement liés au substrat.

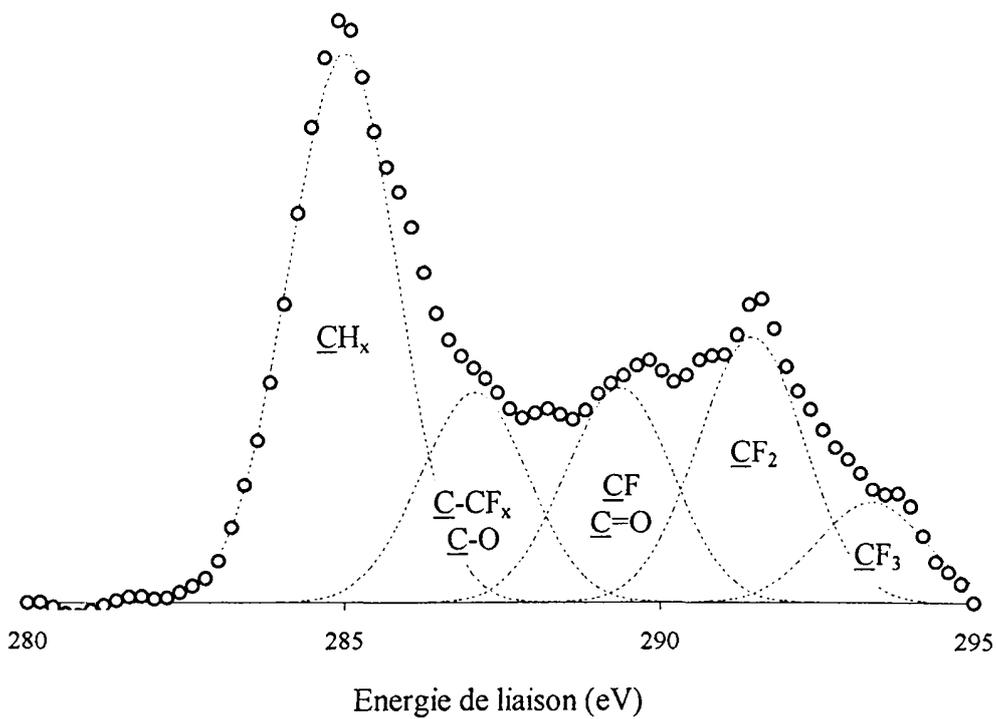


Figure 3-14 : Spectre  $C_{1s}$  XPS du PEUHMW traité par décharge TFM puis chauffé à 373K.

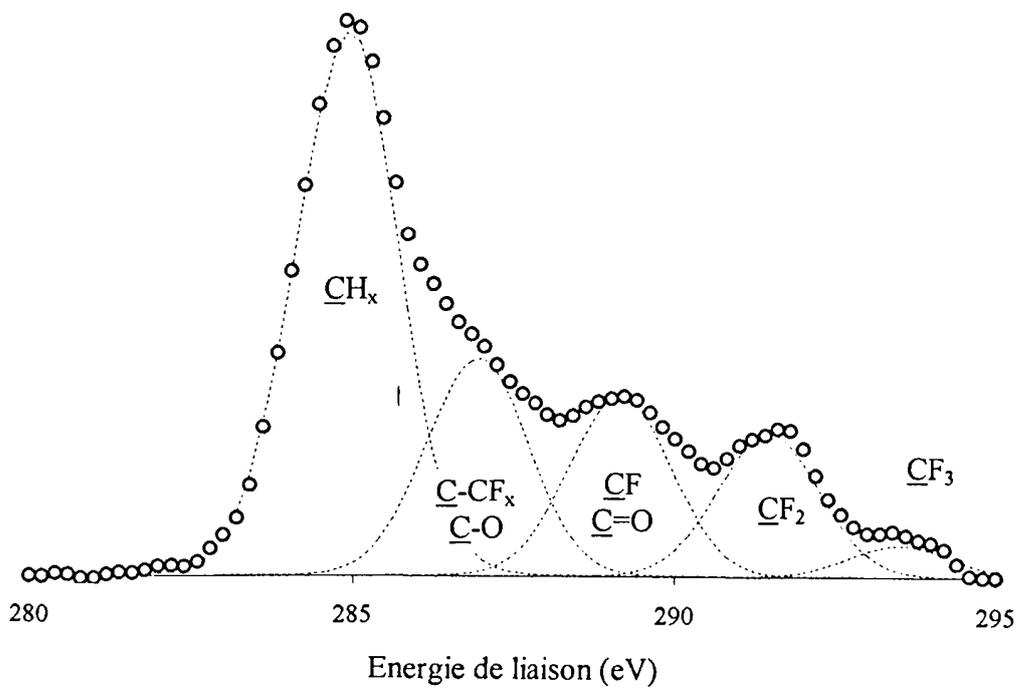


Figure 3-15 : Spectre  $C_{1s}$  XPS du PEUHMW traité par décharge TFM puis chauffé à 513K.

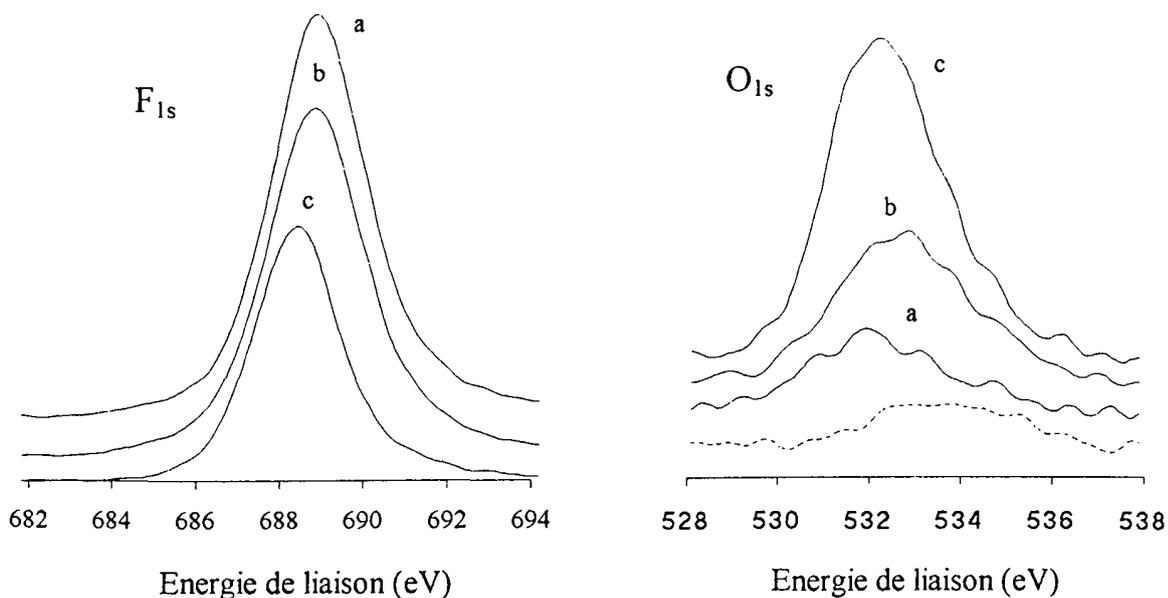


Figure 3-16 : Spectres  $O_{1s}$  et  $F_{1s}$  XPS de la surface initiale de PEUHMW (en pointillé) et de la surface traitée par une décharge de TFM à température ambiante (a) et après chauffage à  $T = 373$  K (b) et à  $513$  K (c)

	$\underline{C}H_x$	$\underline{C}-CF_x / \underline{C}-O$	$\underline{C}F / \underline{C}=O$	$\underline{C}F_2$	$\underline{C}F_3$	$F_{1s}/C_{1s}$	$O_{1s}/C_{1s}$
Energie de liaison (eV)	285	287	289	291,5	293,5		
non-traité	100 %	-	-	-	-	-	0,11
293 K	39 %	13 %	16 %	23 %	9 %	1,35	0,05
373 K	43 %	16 %	15 %	20 %	6 %	1,19	0,07
513 K	48 %	19 %	16 %	13 %	4 %	0,71	0,20

Tableau 3-3 : Rapports stoechiométriques F/C, O/C et répartition en pourcentage des composantes du  $C_{1s}$  du PEUHMW non-traité, traité par un plasma de TFM, traité et chauffé.

L'étude détaillée de l'évolution des composantes de  $C_{1s}$  (Fig.3-18) montre une décroissance linéaire, sans rupture de pente, de  $\underline{C}F_2$  et  $\underline{C}F_3$  en fonction de la température. Les composantes  $\underline{C}-CF_x / \underline{C}-O$  et  $\underline{C}F / \underline{C}=O$  présentent des évolutions plus complexes, compréhensible par la présence de deux contributions :

- D'une part, pour  $\underline{C}-CF_x / \underline{C}-O$ , la composante  $\underline{C}-CF_x$  décroît du fait de la diminution du degré de fluoruration. Il semblerait qu'en surface les chaînes macromoléculaires se réarrangent au détriment des groupements fluorés, ce phénomène est lié à l'activation thermique qui accroît la mobilité des chaînes macromoléculaires. Parallèlement, des groupements carbonyles  $\underline{C}-O$  apparaissent, ils sont directement liés à l'oxydation de la surface. Cette dernière augmente proportionnellement avec la température de chauffage

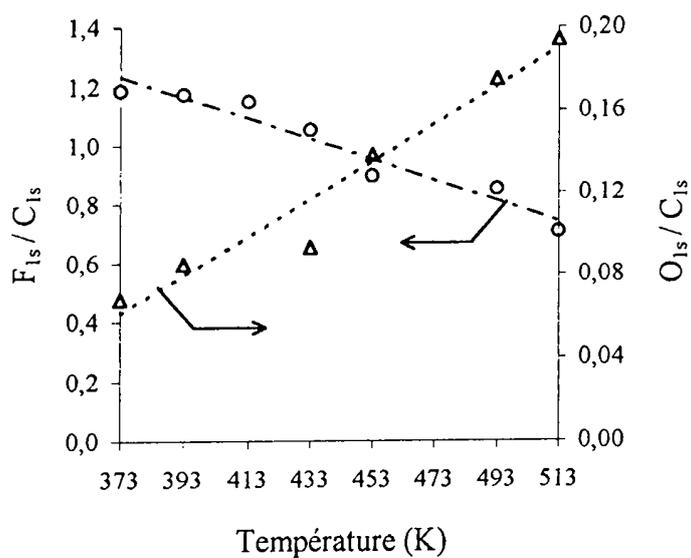


Figure 3-17 : Evolution des rapports stoechiométriques  $F_{1s} / C_{1s}$  (o) et  $O_{1s} / C_{1s}$  ( $\Delta$ ) en fonction de la température de chauffage des plaques de PEUHMW fluorées.

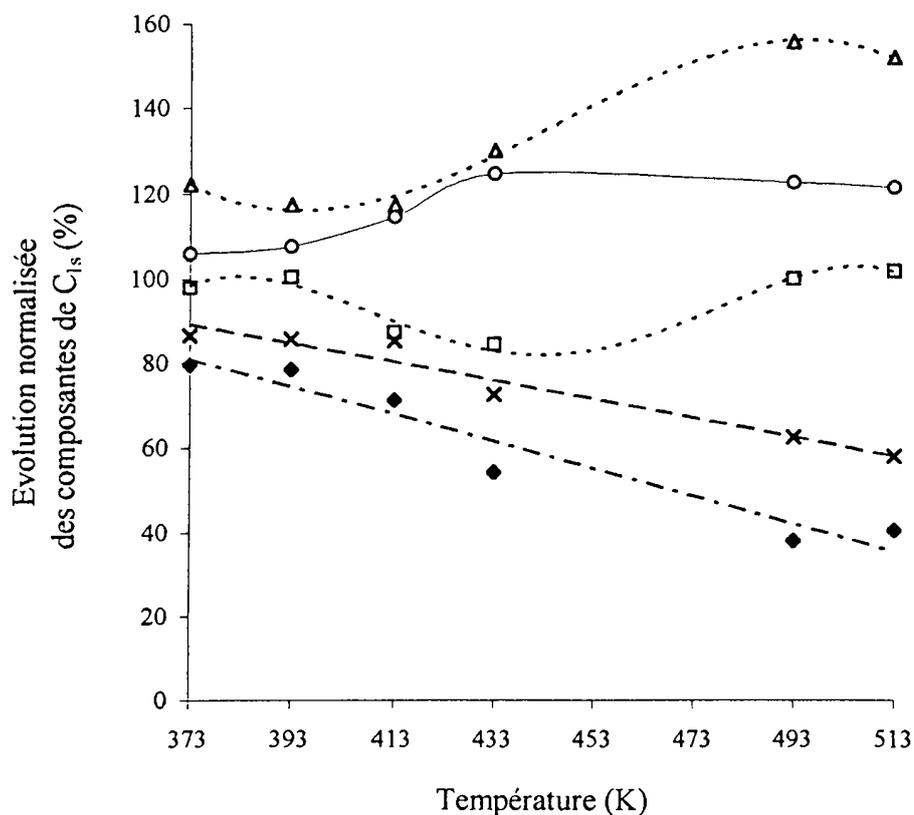


Figure 3-18 : Evolution des aires des composantes du  $C_{1s}$  de PEUHMW traité par une décharge de TFM et chauffé à différentes températures, normalisées aux valeurs obtenues à température ambiante.  
 $CH_x$  (o);  $C-CF_x / C-O$  ( $\Delta$ );  $CF / C=O$  ( $\square$ );  $CF_2$  (x) et  $CF_3$  ( $\blacklozenge$ )

- D'autre part, pour  $\underline{CF} / \underline{C=O}$ , il semblerait que dans un premier temps la diminution de cette composante jusqu'à 433 K est liée à la décroissance de  $\underline{CF}$  attachée à la diminution globale de tout les groupements fluorés, puis la croissance après 493 K aurait pour origine l'apparition de structures chimiques de type carboxyles  $\underline{C=O}$ , ce phénomène devient prédominant sur la décroissance de CF dès 433 K.

⊙ Evolution des l'énergies libres de surface

L'étude par tensiométrie de l'évolution de l'énergie libre de surface de PEUHMW fluoré après un chauffage à 373 et 513 K (Tab.3-4) permet de quantifier la perte du caractère hydrophobe. A 373 K, la surface perd son caractère hydrophobe vis à vis des encres à alcool,

	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
non-traité	30,9	28,9	2,0
293 K	22,2	21,8	0,4
373 K	30,1	28,4	1,7
513 K	42,2	38,5	3,6

Tableau 3-4 : Energie libre de surface du PEUHMW non-traité, traité par décharge TFM, traité et chauffé.

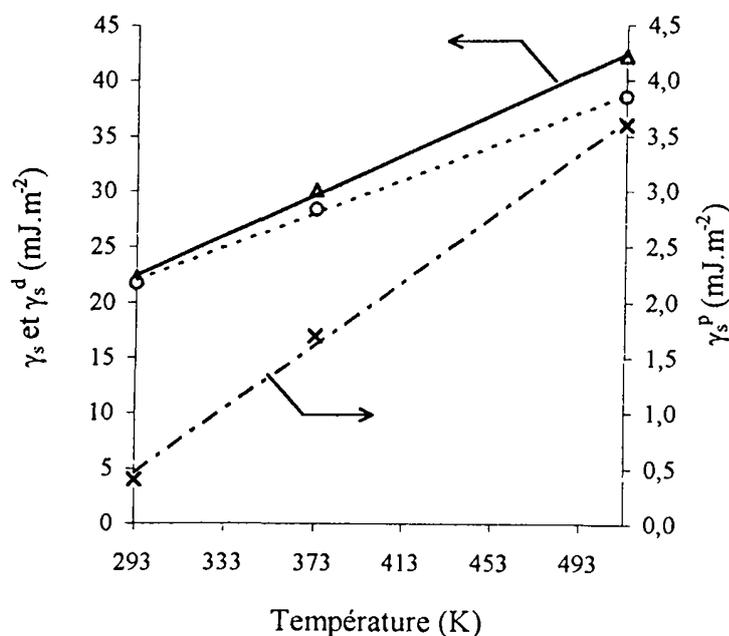


Figure 3-19 : Evolution de l'énergie libre de surface ( $\Delta$ ) et de ses composantes polaire (x) et dispersive (o) du PEUHMW fluoré en fonction de la température de chauffage

elle présente une énergie libre de surface très proche du polyéthylène non-traité ( $\gamma_s = 30,1 \text{ mJ.m}^{-2}$  contre  $30,9 \text{ mJ.m}^{-2}$ ,  $\gamma_s^p = 1,7 \text{ mJ.m}^{-2}$  contre  $2,0 \text{ mJ.m}^{-2}$ ).

L'énergie libre de surface et ses composantes semblent augmenter proportionnellement à la température de chauffage (Fig.3-19). Etant entendu que pour valider cette relation les trois points expérimentaux utilisés doivent être complétés par d'autres mesures.

L'augmentation de la composante polaire est liée au phénomène d'oxydation observé en XPS (taux d'oxygène proportionnel à la température), cependant elle ne peut expliquer à elle seule l'accroissement de l'énergie libre de surface.

### ③ Interprétation des résultats

Les résultats obtenus en XPS et en tensiométrie doivent s'interpréter en prenant en considération que la première méthode concerne une épaisseur de plusieurs nanomètres ( $\sim 5 \text{ nm}$ ) alors que l'angle de contact est sensible aux toutes premières monocouches de surface soit de  $0,5$  à  $1 \text{ nm}$  [Berg1] [Ratn2]. L'oxydation de la surface observée en XPS affecte aussi les premières monocouches de surface et se traduit par l'augmentation de la composante polaire de l'énergie libre de surface. Par contre, bien que toujours présents après chauffage, les groupements fluorés détectés en XPS ne semblent plus influencer l'énergie libre de surface. Celle-ci devient importante et elle n'est plus compatible avec le taux de fluor mesuré.

Des réorientations des premières monocouches de surface peuvent expliquer cette contradiction apparente. La mobilité des chaînes macromoléculaires fluorées du PEUHMW augmente progressivement avec la température, il y a perte progressive de la cristallinité du polymère. Ce phénomène est observé par diffraction X sur des fluorocarbones chauffés rapidement et refroidis par immersion dans un liquide, ceux-ci se figent dans un état de haute énergie moins cristallin [Kata1]. Cette transition tend à minimiser l'énergie interfaciale avec le milieu oxydant du four. A cette réorientation s'ajoutent très certainement des phénomènes diffusionnels des chaînes non-fluorées du coeur du matériau à la surface qui expliqueraient la décroissance des composantes  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  du spectre  $\text{C}_{1s}$  observée en XPS. L'étude de *Yasuda et Al.* [Yasu3] sur le PET établit pour les polymères semi-cristallins un modèle à trois phases : amorphe, intermédiaire et cristalline. Celles-ci se caractérisent par des mobilités de chaînes macromoléculaires décroissantes depuis l'état amorphe où elles sont mobiles jusqu'à l'état cristallin où elles sont figées.

Ainsi lorsqu'un polymère fluoré est placé dans un four oxydant :

- La phase amorphe est sensible à l'environnement. Les groupements fluorés pivotent vers le coeur du polymère, en plus de cette réorientation les chaînes macromoléculaires diffusent au coeur du matériau (Fig.3-20). Le recouvrement partiel du caractère hydrophobe du PET par chauffage après une immersion prolongée dans l'eau démontre que la diffusion est réversible.

- Au contraire, dans la phase cristalline les chaînes macromoléculaires sont figées, l'orientation des groupements fluorés est constante et insensible quelle que soit la polarité de l'environnement.

- Dans la phase de transition seule une migration rotationnelle selon l'axe de la chaîne macromoléculaire intervient. Aucune modification de conformation de chaînes se produit. La contribution de cette phase est d'autant plus importante que la température est élevée. Lors de la remise à l'air, après chauffage, la faible mobilité des chaînes disparaît. Cette transformation est irréversible.

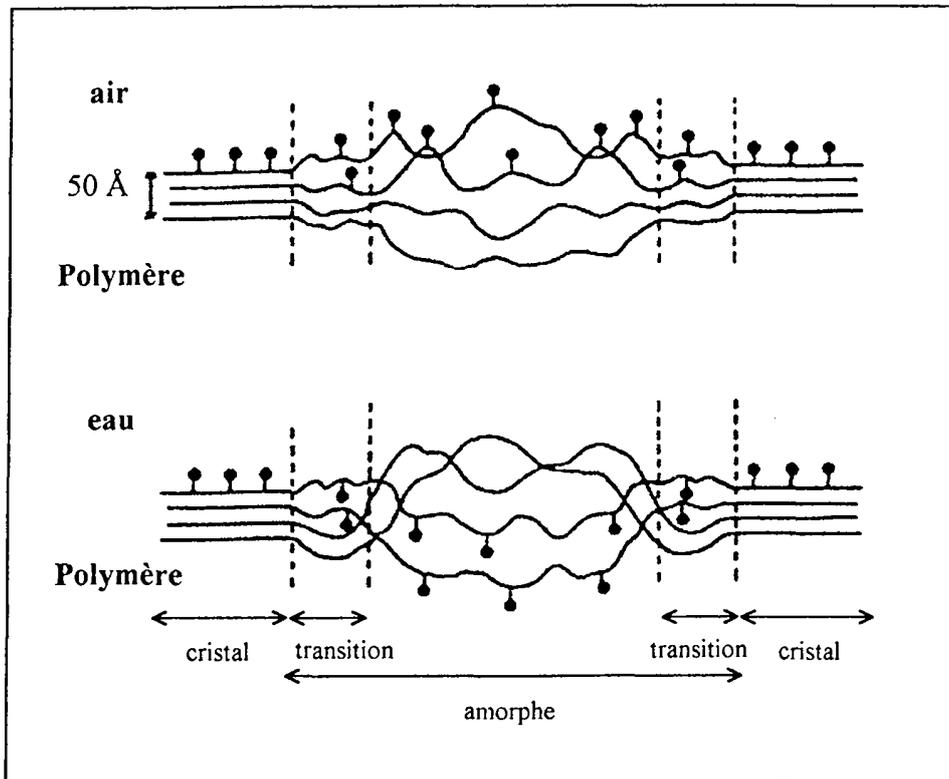


Figure 3-20 Schéma de la réorientation des chaînes macromoléculaires fluorées selon le milieu et l'état de cristallinité [Yasu3]

Ce modèle, et plus particulièrement l'existence de la phase intermédiaire entre l'état amorphe et cristallin, explique la perte du caractère hydrophobe par chauffage malgré la présence importante de groupements fluorés observée par XPS. La valeur élevée de la composante dispersive de l'énergie libre de surface a certainement aussi pour origine une densification par réticulation des premières monocouches. Dans ce sens une étude [Okam1] sur des fibres de PET chauffées et étirées met en évidence que l'augmentation de  $\gamma_s^d$  est liée à celle de la densité des fibres.

## 4. Conclusion

---

Préliminairement aux traitements hydrophobes des manchons, une étude physico-chimique de la surface de plaques de polyéthylène, traitées par décharge radiofréquence dans des gaz fluorés, nous a permis de distinguer le caractère polymérisable de  $C_3F_6$  et de  $C_6F_{14}$  de celui de  $CF_4$  non-polymérisable. Effectivement pour les deux premiers gaz, les spectres infrarouge des dépôts font apparaître un large massif à  $1250-1150\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des bandes d'élongation des films fluorocarbonés, bandes absentes pour  $CF_4$ . Cette polymérisation est accrue par l'addition d'hydrogène

Seule la décharge de  $CF_4$  permet de traiter efficacement le coeur du réseau poreux des manchons. Dans le cas de  $C_3F_6$  et  $C_6F_{14}$ , le traitement se limite à la périphérie de la pièce poreuse, aussi ces deux gaz n'ont pas été retenus pour l'application industrielle. En appliquant une puissance réduite ( $P_1 = 25\text{ W}$ ) et un temps de traitement relativement faible ( $t < 3\text{ min.}$ ), les manchons acquièrent une énergie libre de surface décroissante radialement depuis le centre de l'échantillon jusqu'à sa périphérie. Montés sur des articles d'écriture ainsi traités, les manchons remplissent efficacement leur rôle de régulation du débit d'encre, ils évitent la coulure du marqueur lorsque celui-ci est soumis à une élévation de température d'une vingtaine de degrés.

Les essais de fabrication de manchons aux propriétés comparables, par frittage de poudres fluorées dans une décharge de  $CF_4$ , n'ont pas été concluants : la disparition partielle du caractère hydrophobe des manchons après leur moulage semble correspondre à une oxydation de surface accompagnée d'une réorientation des chaînes macromoléculaires, parallèlement à l'apparition de groupements étheroxyde C-O-C et carbonyle C=O une partie des groupements fluorés pivoteraient de manière irréversible de l'interface vers le coeur du polymère. Cette hypothèse permet d'expliquer la contradiction apparente d'une augmentation considérable de l'énergie libre de surface du polyéthylène fluoré ( $22,2\text{ mJ.m}^{-2}$  à  $42,2\text{ mJ.m}^{-2}$ ) avec un taux de fluoration mesuré par XPS encore élevé ( $F_{1s} / C_{1s} = 0,7$ ) après un chauffage à  $513\text{ K}$  ( $5\text{ min.}$ ).

A cette température, la faible augmentation de la composante polaire constatée ( $\gamma_s^p = 3,6\text{ mJ.m}^{-2}$ ) ne permet pas à elle seule d'expliquer la diminution du caractère hydrophobe, celui-ci est lié à l'accroissement des forces dispersives à la surface du polymère fluoré. Ce phénomène semble avoir pour origine une densification de la surface, le taux de réticulation augmenterait avec la température de chauffage.

Les objectifs industriels sur le traitement hydrophobe de manchons poreux sont pleinement remplis. La phase de faisabilité étant achevée, le transfert technologique sera l'étape suivante vers l'utilisation en production de ce procédé. Avant d'être validé, il conviendra d'effectuer un contrôle rigoureux de la reproductibilité et de l'homogénéité du traitement sur des lots importants de pièces.

## Chapitre 4 : Traitements hydrophiles appliqués aux pointes

*Notre travail porte sur les traitements en post-décharge d'azote initiée par un plasma à une fréquence de 2450 MHz. L'objet de cette étude est de définir les conditions expérimentales de ces traitements hydrophiles qui permettent l'encrage des pointes poreuses vis à vis d'encre à l'eau.*

*Dans un premier temps, nous évoquons les résultats de l'étude de faisabilité de ce traitement hydrophile. Ils autorisent la conception d'un réacteur de grand volume, dont nous donnons la description. L'étude de l'évolution de la mouillabilité en fonction des paramètres de traitement dans cette enceinte réactionnelle permet l'optimisation du cycle de production industrielle. Enfin, la réalisation d'un nouveau coupleur en 915 MHz et son étude par comparaison à une cavité 2450 MHz nous permettent d'envisager une nouvelle source micro-onde pour le traitement hydrophile en post-décharge d'azote*

### 1. Etude préliminaire de faisabilité

L'étude préliminaire de faisabilité des traitements hydrophiles sur des pointes industrielles est réalisée sur un réacteur de laboratoire (Fig.4-1).

Le plasma d'azote est généré au sein d'un tube de quartz ( $\varnothing$  extérieur 33 mm et  $\varnothing$  intérieur 30 mm) à l'aide d'un coupleur coaxial tout métal (Fig.4-2) [Dupr2], à la fréquence de 2450 MHz. La cavité résonnante est adaptée à l'impédance de l'ensemble générateur microonde - guide d'onde en jouant sur la pénétration de l'antenne. Cet accord permet d'obtenir un champ électrique intense dans la région du tube à décharge plasma. Dans nos conditions expérimentales, le réglage de l'antenne donne un Taux d'Onde Stationnaire (TOS) de l'ordre de 1.

$$\frac{P_r}{P_i} = \left[ \frac{\text{TOS} - 1}{\text{TOS} + 1} \right]^2 \quad \text{avec } P_r \text{ la puissance réfléchie} \quad (4-1)$$

et  $P_i$  la puissance incidente

Le tube de décharge est refroidi par de l'air comprimé. De part le bon accord ( $\text{TOS} \sim 1$ ) la puissance micro-onde transmise au plasma est optimale, elle correspond à un maximum de 1200W délivrée par le générateur de fréquence 2450 MHz (SAIREM).

Une pompe primaire à palettes de  $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Alcatel CP33) permet par pompage d'extraire les espèces excitées issues de la décharge plasma et de les amener à la chambre réactionnelle (tube de borosilicate de 150 mm de diamètre sur 500 mm de longueur). Peu avant la chambre, un coude de verrerie permet de s'affranchir des rayonnements ultraviolet unidirectionnels issus de la décharge. La pression est contrôlée par une jauge de type Pirani (MKS modèle HPS 103).

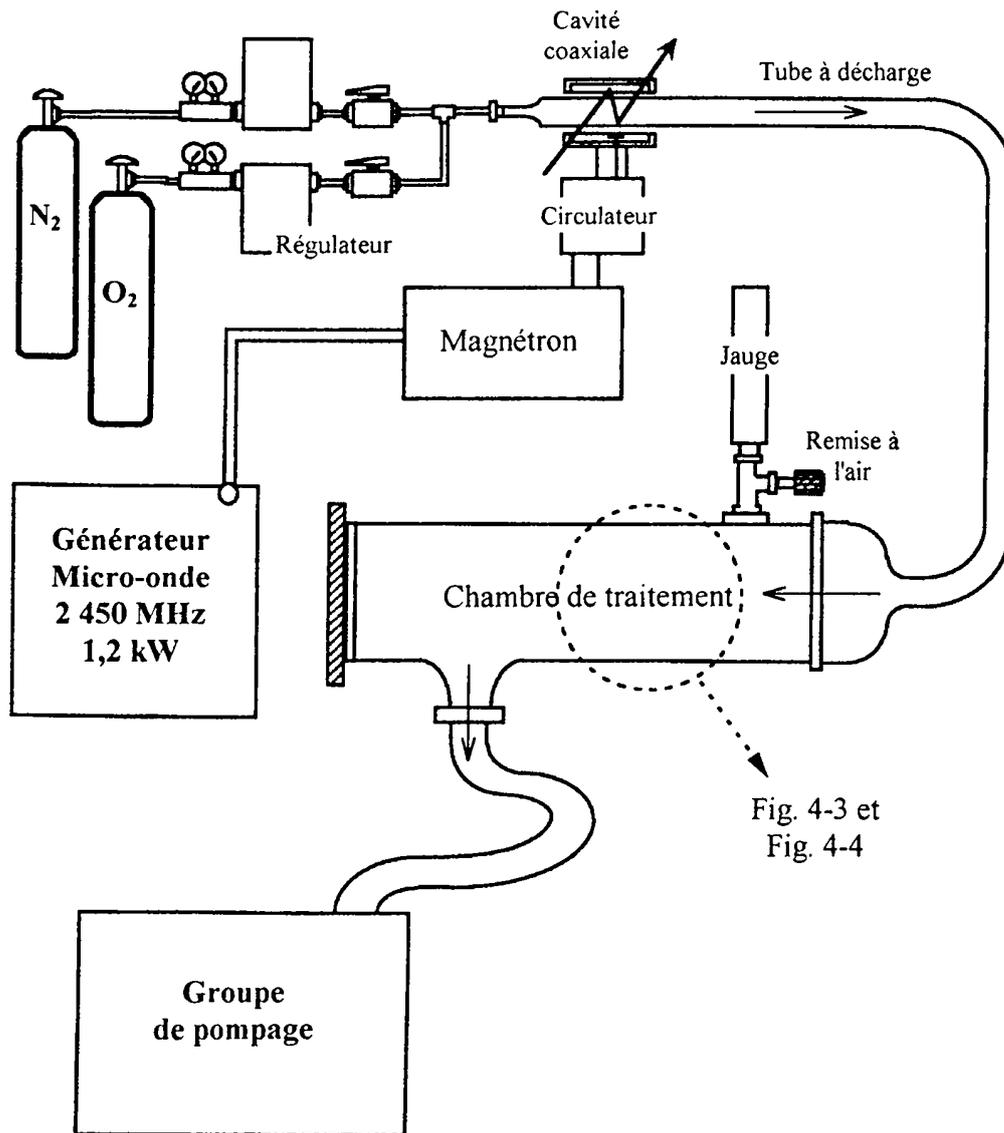


Figure 4-1 : Schéma du dispositif expérimental de traitement des pointes par plasma différé d'azote

Les débits des gaz, diazote (Air Liquide, qualité R) et dioxygène (Air Liquide, qualité A) sont régulés et contrôlés par des régulateurs de débits massiques (MKS type 1179).

- Dans un premier temps, les pièces sont positionnées sur un support plan en polytétrafluoroéthylène percé de trous au diamètre de la section du corps des pointes. Ce porte-substrat est posé dans la chambre réactionnelle (Fig.4-3) à environ 2 mètres de la décharge dans la zone de post-décharge lointaine.

Arbitrairement le temps de traitement est choisi constant,  $t = 15 \text{ min.}$ , le débit d'azote  $\Phi_{N_2} = 3 \text{ L.min}^{-1}$  et la pression est maintenue à  $p = 400 \text{ Pa}$ , ce qui correspond à la pression moyenne généralement utilisée dans les traitements en post-décharge d'azote [Jama1] [Mute1].

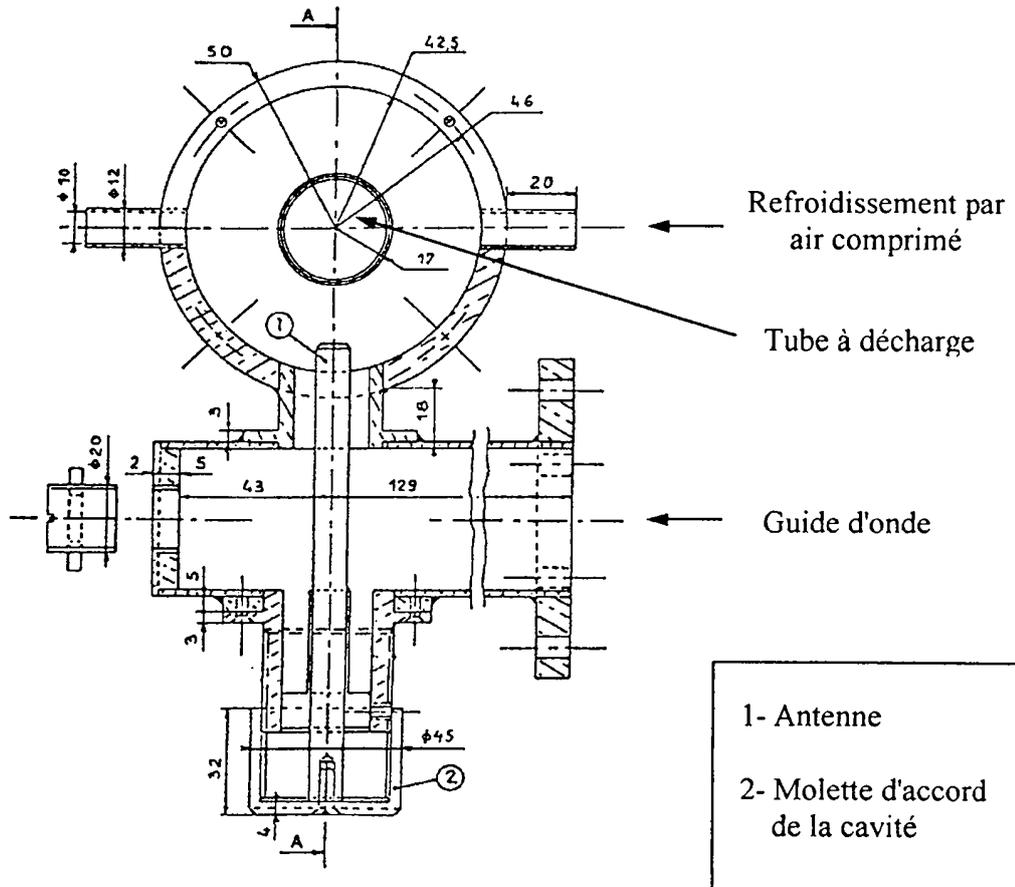


Figure 4-2 : Plan en coupe longitudinale du coupleur coaxial (dimensions en mm)

Différentes conditions de traitement sont testées en faisant varier la puissance incidente micro-onde ( $P_i = 300-1000 \text{ W}$ ) et le taux d'oxygène ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} = 0-10\%$ ). Des mesures qualitatives sont effectuées par des tests d'encrage avec une encre à l'eau colorée (tension de surface  $\gamma_t = 34,9 \text{ mN.m}^{-1}$  avec une composante polaire  $\gamma_t^p = 10,5 \text{ mN.m}^{-1}$ ).

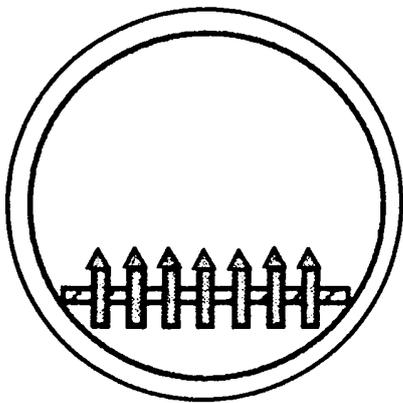


Figure 4-3 : Coupe transversale du réacteur expérimental permettant de visualiser la disposition des pointes sur une plaque porte-échantillons.

Initialement, les pointes poreuses ne sont pas mouillées par l'encre, l'angle de contact entre le matériau et le liquide est donc supérieur à  $90^\circ$  (Chap.2 § 1.2.2). Les pointes traitées sont coupées longitudinalement pour vérifier leur mouillabilité de coeur. Le traitement hydrophile avec une post-décharge d'azote pur, sans oxygène, donne un encrage partiel, en périphérie des pointes. Les paramètres de traitement retenus donnant des résultats satisfaisants sont les suivants :  $P_1 = 1000 \text{ W}$ ,  $p = 400 \text{ Pa}$ ,  $\Phi_{N_2} = 3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{O_2} = 90 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  et  $t = 15 \text{ min}$ .

- Dans un second temps, l'efficacité de la diffusion des espèces actives issues de la décharge au travers de plusieurs couches d'échantillons (~ 6 couches) est testée. Rappelons que notre objectif est à terme de traiter un grand nombre d'échantillons. Des essais sont effectués, dans les conditions précédentes de traitement, sur une centaine d'échantillons disposés en vrac dans la chambre réactionnelle (Fig.4-4).

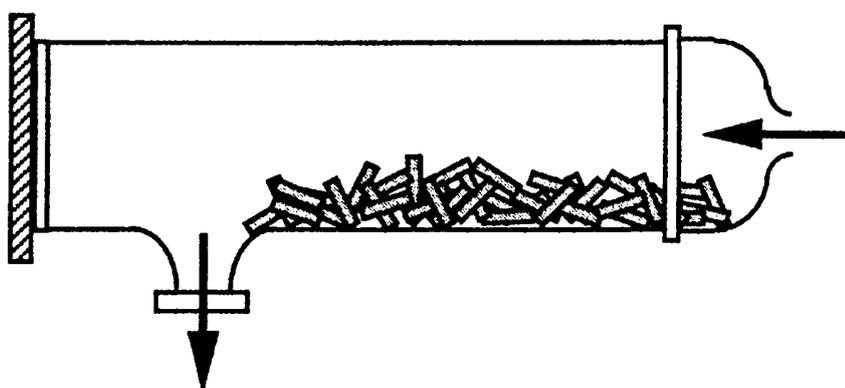


Figure 4-4 : Coupe longitudinale du réacteur expérimental, disposition en vrac des pointes.

Par les tests d'encrage nous constatons une dégradation rapide de l'efficacité du traitement d'autant plus marquée que les pointes appartiennent à une couche profonde. Il semblerait que la diffusion des espèces actives se limite à une épaisseur de plusieurs dizaines de millimètres dans les matériaux poreux industriels. Les échantillons directement en regard de la post-décharge d'azote sont mieux traités. Ainsi, une orientation très nette du traitement est observée selon la position de l'échantillon. A partir de la quatrième couche, le traitement est totalement inefficace. Cette double constatation nous interdit d'envisager un traitement industriel en statique des pièces disposées en vrac dans l'enceinte réactionnelle.

## 2. Réacteur industriel

Dans le domaine des traitements hydrophiles, des réalisations antérieures permettent de traiter industriellement en statique dans une post-décharge d'azote des pièces de très grande dimension (telles que des boucliers automobiles). Les volumes réactionnels de traitement alors mis en jeu peuvent être de plusieurs  $\text{m}^3$  [Hoye1] [Hoye2] [Hoye3].

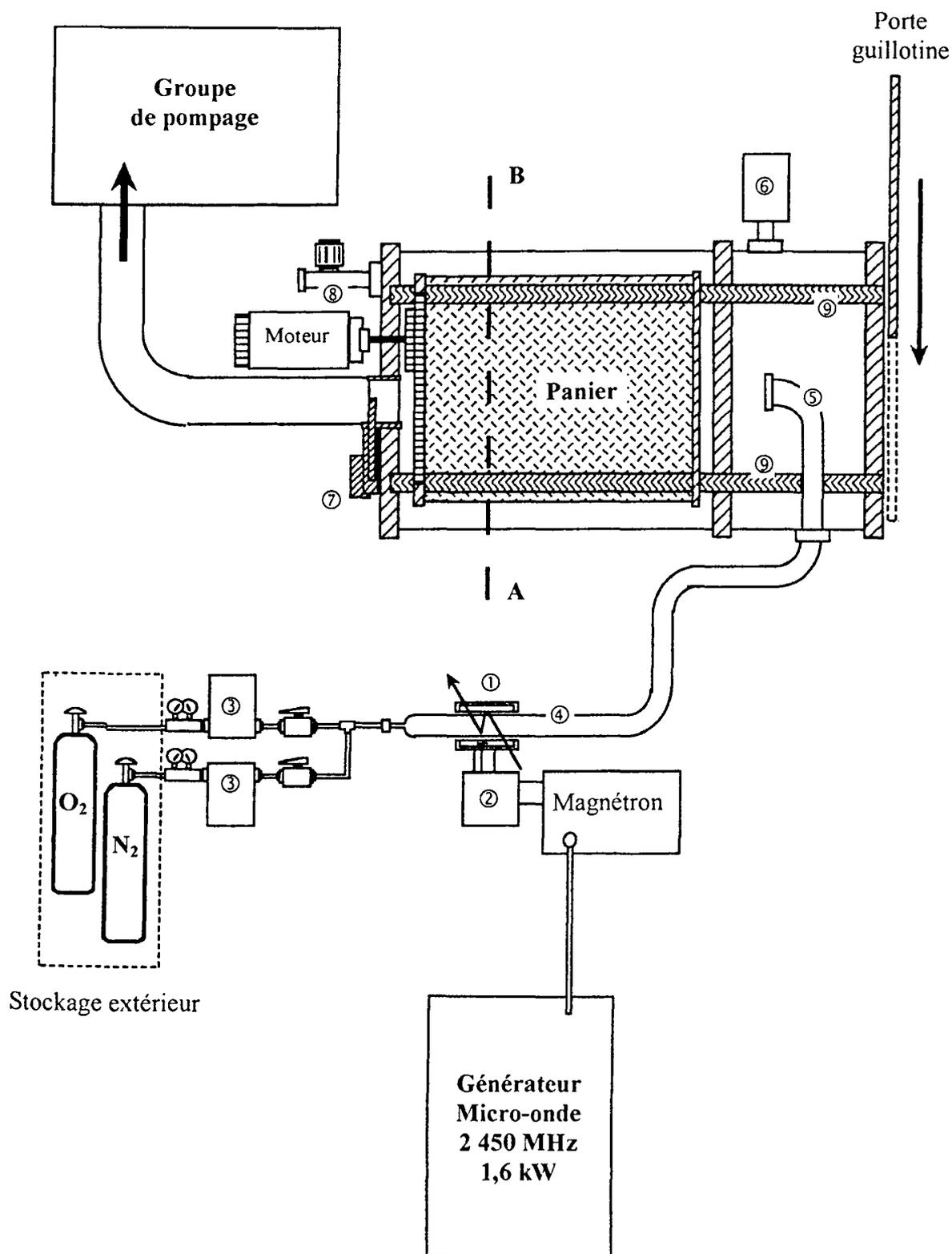


Figure 4-5 : Schéma du dispositif industriel de traitement des pointes par post-décharge d'azote

Pour résoudre le problème de l'homogénéité du traitement lié à la diffusion des espèces actives de la post-décharge dans un grand volume poreux de pointes (de plusieurs milliers de pièces), un système de brassage est réalisé. Celui-ci s'inspire d'un panier tournant utilisé dans un procédé de dépôt assisté par post-décharge d'azote [Asfa1]. Ce système rotatif est dimensionné pour un réacteur industriel de production dont nous développons les caractéristiques et le déroulement d'un cycle de traitement. Enfin, la validation industrielle de cet appareillage par des tests de contrôle-qualité est évoquée.

## 2.1. Caractéristiques

Le réacteur industriel présente (Fig.4-5) des caractéristiques communes avec le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la faisabilité. En particulier, la source plasma est générée dans une cavité coaxiale ① en mode TEM de conception C. Dupret [Dupr2] alimentée via un magnétron (protégé de la puissance réfléchie par un circulateur ②) par un générateur micro-onde 2450 MHz (SAIREM) délivrant une puissance maximale de 1600W. Les gaz, stockés extérieurement, sont régulés par deux régulateurs de débit massique ③ (MKS - RDM1159 de gamme  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $500 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  pour respectivement  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ ) et sont introduits dans un tube à décharge en quartz ④ ( $\varnothing$  extérieur 33 mm et  $\varnothing$  intérieur 30 mm) qui traverse la cavité en son centre.

- De part les exigences de capacité de traitement, l'appareil industriel se distingue de la chambre réactive de laboratoire par son volume et les aménagements liés à la sécurité et à une automatisation partielle (châssis et carénage de l'appareil, porte guillotine d'ouverture, vannes électro-pneumatiques, ...).

- La chambre réactive, d'un volume de 300 L, est constituée d'un tube en verre de borosilicate ( $\varnothing$  600 mm, longueur 750 mm) fixé à une pièce de même diamètre en aluminium anodisé (longueur 300 mm). Cette dernière assure une fermeture étanche avec la porte guillotine. Les quatre brides ( $\varnothing$  40 mm) soudées sur son flanc permettent la fixation de deux vannes d'extraction (permettant l'évacuation des vapeurs de désorption de la chambre) et d'une jauge de pression ainsi que la connexion de la verrerie ( $\varnothing$  40 mm) transportant les espèces issues de la décharge. Le flux de gaz est orienté suivant l'axe longitudinal de la chambre par un coude déflecteur ⑤. La jauge de pression ⑥ de type Baratron<sup>®</sup> (MKS - 127 A) permet le suivi précis de la pression de 10 à 1000 Pa.

- Le groupe de pompage est composé d'un Roots (EDWARDS - EH500A -  $500 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) couplé à une pompe primaire bi-étagée à palettes (EDWARDS - E2M80 -  $80 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ) qui permet une descente en vide rapide (Fig.4-6). Le groupe de pompage est protégé des poudres et des particules par un filtre à poussière de grande capacité muni d'un tamis métallique (EDWARDS - ITM100). Une vanne tiroir ⑦ (VAT - Série 12 -  $\varnothing$  100 mm) en entrée de pompage assure les fonctions d'isolement des pompes et de laminage par l'asservissement de la position du clapet à la pression. Comme l'ouverture de la vanne est impossible au delà d'une pression différentielle de 200 Pa, un by-pass muni d'une vanne à soufflet (VAT -  $\varnothing$  40 mm) assure la descente en vide de la chambre jusqu'à cette pression critique. La remise à pression atmosphérique s'effectue par l'intermédiaire d'une vanne à soufflet ⑧ (VAT -  $\varnothing$  15 mm).

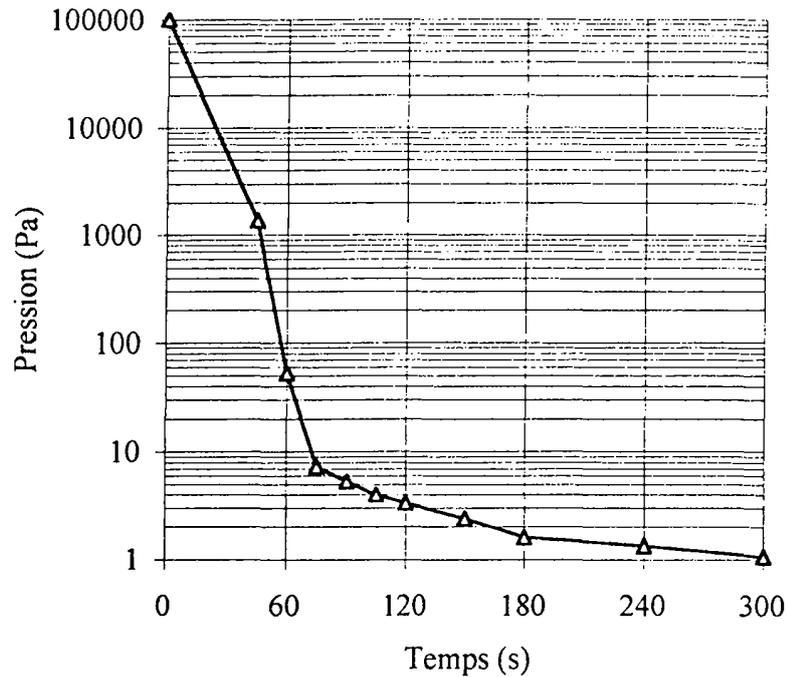


Figure 4-6 : Descente en pression de l'enceinte industrielle en fonction du temps de pompage.

La variation de la pression de l'enceinte réactionnelle après isolement du groupe de pompage est de  $1,3 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$ , ce qui constitue un taux de fuite acceptable pour un volume de 300 litres.

- Le panier rotatif et amovible (Fig.4-7) constitue la principale particularité de ce réacteur industriel, il est formé d'un cylindre de polycarbonate à 8 pâles d'une capacité de 90 litres ( $\varnothing$  450 mm, longueur 620 mm). La face avant est escamotable pour permettre les opérations de chargement et de déchargement des pièces à traiter.

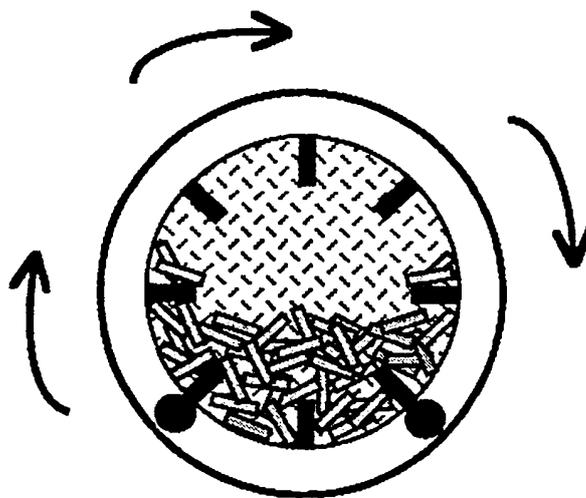


Figure 4-7 : Section transversale suivant AB du réacteur industriel (Fig.4-5), visualisation du brassage des pointes dans le panier.

Deux rouleaux ⑨, qui s'étendent sur toute la longueur de la chambre de traitement, portent le panier, facilitent sa libre rotation et son extraction hors de la chambre. La rotation du panier est assurée par un moteur rotatif équipé d'un réducteur, ce couplage s'effectue par l'intermédiaire d'une couronne dentelée fixée sur la partie arrière du panier, et d'un pignon. Ce dernier est relié à l'arbre de transmission du moteur via un passage tournant. La vitesse de rotation est réglable de 0 à 25 tours.min<sup>-1</sup>.

## **2.2. Déroulement d'un cycle de traitement**

Le déroulement d'un cycle de traitement se décompose en trois étapes précédées éventuellement d'une étape préliminaire de mise en route qui ferait suite à un arrêt prolongé du réacteur industriel (vérification des branchements) au cours de laquelle un cycle sans charge de pointes est effectué pour désorber les parois de la chambre réactionnelle :

- étape 1, le balayage à l'azote (installation du panier contenant les pièces à traiter, fermeture de l'enceinte, pompage sommaire, mise en rotation du panier, balayage durant 1 min. avec un flux d'azote  $\Phi_{N_2} = 5 \text{ L.min}^{-1}$ , pompage jusqu'à atteindre  $p = 4 \text{ Pa}$ ) ;
- étape 2, le traitement (réglage des débits et de la pression, mise en rotation du panier, initiation du plasma, réglage de la puissance, traitement...)
- étape 3, la remise à pression atmosphérique qui nécessite 2 min. (arrêt de la décharge, coupure de l'alimentation en gaz, isolement de la pompe, remise à l'air, sortie du panier...).

Chaque étape est décomposée en opérations simples de lecture ou de commande (marche/arrêt, ouverture/fermeture) permettant rapidement à un opérateur sans qualification d'effectuer seul les cycles de traitement. Les vannes sont équipées de commandes électropneumatiques ainsi que la porte guillotine montée sur vérin, l'alimentation électrique des appareillages est commandée à partir d'un unique pupitre. Cette automatisation partielle confère un réel confort d'utilisation à l'opérateur.

L'étape 2 fait l'objet d'une étude paramétrée (débits de gaz, puissance microonde et temps de traitement) qui permet de définir les paramètres optimaux du traitement.

## **2.3. Contrôle qualité**

L'étude paramétrée de l'évolution de l'énergie libre de surface, que nous exposerons ci-après, nous permet de définir les paramètres optimaux du cycle de traitement. Ces choix sont validés par des tests d'encrage (Chap.2 § 3.2) réalisés avec une encre à l'eau, les prélèvements sont effectués sur différents lots de pointes traitées. La pérennité du traitement selon diverses conditions de stockage (air libre, en caisses, en sachets,...) a été étudiée. Les résultats démontrent que, même après six mois de vieillissement, les pièces traitées fatissent au test d'encrage.

Ajoutons que pour des problèmes d'usure mécanique du cul des pointes, particulièrement fragile lors du brassage dans le panier rotatif, les dimensions et la tranche des pales ont été ajustées. Finalement, le service métrologie de la société Conté a validé dimensionnellement les pointes après brassage. Elles conservent une longueur entrant dans les tolérances établies par le cahier des charges.

### **3. Etude paramétrée en vue d'optimiser le traitement**

L'objectif de cette étude est d'optimiser les paramètres de traitement du dispositif industriel en répondant à trois impératifs : une quantité traitée par cycle d'au moins 5000 pièces, un temps de traitement suffisamment faible pour envisager une cadence de deux à trois cycles de traitement par heure et un zéro défaut vis à vis du test d'encrage des lots de pointes contrôlées.

- Le suivi de l'évolution de l'énergie libre de surface des pointes selon les conditions de traitement permettrait par une étude quantitative de définir les paramètres optimaux de ce procédé. Cependant, comme nous l'avons évoqué précédemment (Chap.2 § 2.4.4) l'inhomogénéité du facteur de porosité des pointes industrielles y fait obstacle. Aussi nous avons fait le choix de suivre les énergies libres de surface sur des plaques de polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHMW) placées avec la charge des pointes dans le panier en rotation.

- La charge utilisée, d'environ 12 500 pointes, correspond à un volume d'une douzaine de litres, soit 13% du volume du panier. Ce choix arbitraire est le résultat de contraintes de conditionnement (carton de 25 000 pointes) et d'essais infructueux de traitement avec 20 000 et 25 000 pointes (durant 15 min.). La vitesse de rotation de 20 tours.min<sup>-1</sup> permet un brassage qui homogénéise le traitement, à chaque tour les échantillons passent dans la zone réactive centrale plus efficace. Des tests qualitatifs pour évaluer l'efficacité du brassage des pièces sont effectués sur trois lots de pièces de couleurs différentes (représentant une charge de 12 500 pointes) placés longitudinalement dans le panier. Après 3 min. la dispersion est totale. Une vitesse de brassage supérieure entraîne une usure mécanique des pointes.

- Au cours de cette étude, la pression est maintenue constante  $p = 270$  Pa, les paramètres d'étude sont le débit d'oxygène  $\Phi_{O_2} = 0-500$  cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, la puissance incidente transmise à la décharge  $P_i = 0-1500$  W, le débit d'azote  $\Phi_{N_2} = 1-10$  L.min<sup>-1</sup> et le temps de traitement  $t = 0-60$  min. A l'exception du paramètre considéré comme variable les conditions d'étude sont les suivantes :  $\Phi_{N_2} = 5$  L.min<sup>-1</sup>,  $P_i = 1500$  W,  $t = 15$  min. et la valeur du débit d'oxygène sera précisée dans chaque cas.

- L'énergie libre de surface est calculée par la méthode géométrique d'Owens (Chap1 § 2.4.3) à partir des mesures d'angle de contact obtenues par tensiométrie. Les solvants utilisés pour cette étude sont l'eau, l'éthanol et le formamide, les caractéristiques physico-chimiques de ces liquides ont été données précédemment (Chap.2 § 2.1.6, Tab.2-1).

#### **3.1. Taux d'oxygène**

Quel que soit le taux d'oxygène dans le plasma d'azote, le traitement en post-décharge conduit à des énergies libres de surface ( $\gamma_s$ ) des plaques de PEUHMW plus importantes que le matériau non-traité,  $\gamma_s = 30,9$  mJ.m<sup>-2</sup> (Fig.4-8), et que celles issues du traitement avec un plasma d'azote pur,  $\gamma_s = 29,8$  mJ.m<sup>-2</sup>. Cette dernière valeur étonnamment plus basse que celle du matériau non-traité ne se comprend qu'en constatant que l'augmentation de la composante polaire,  $\gamma_s^p$ , de l'énergie libre de surface (de 2,0 à 4,1 mJ.m<sup>-2</sup>) liée à un phénomène d'oxydation de la surface ne compense pas entièrement la diminution plus importante de la composante dispersive,  $\gamma_s^d$  (de 28,9 à 25,7 mJ.m<sup>-2</sup>).

L'augmentation de  $\gamma_s$  est due à l'accroissement de la contribution de  $\gamma_s^p$  depuis  $4,1 \text{ mJ.m}^{-2}$  en l'absence d'oxygène ( $2 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour le PEUHMW non-traité) jusqu'à un maximum de  $20,8 \text{ mJ.m}^{-2}$  à  $\Phi_{O_2} = 40 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ . A l'inverse,  $\gamma_s^d$  décroît de  $25,7 \text{ mJ.m}^{-2}$  ( $\Phi_{O_2} = 0$ ) jusqu'à un minimum de  $17,1 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour  $\Phi_{O_2} = 10 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ . Nous constatons que globalement, les composantes polaire et dispersive évoluent en sens opposé.

Selon le débit d'oxygène additionné à l'azote dans le plasma, nous pouvons distinguer trois domaines dans l'évolution de la composante polaire de l'énergie libre de surface du PEUHMW, lesquels peuvent être corrélés aux émissions visibles observées à l'oeil dans la post-décharge :

- A des taux d'oxygène faibles,  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} \leq 1\%$  ( $10 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1} \leq \Phi_{O_2} \leq 50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ), la contribution de la composante polaire à l'énergie libre de surface est maximale ( $\sim 20 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) et supérieure à la contribution dispersive. Ce domaine correspond à une intensification de l'émission jaune de Lewis-Rayleigh caractéristique des émissions de la transition électronique  $N_2 (B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$  dont l'intensité est maximale pour la transition des niveaux vibrationnels  $v' = 11 \rightarrow v'' = 7$  ( $\approx 579 \text{ nm}$ ). La racine carrée de la concentration de  $N_2 (B^3\Pi_g)$  est liée à la densité atomique d'azote (Chap.1 § 4.3.1.⊙). L'addition de traces d'oxygène a pour effet, entre autre, de réduire les pertes d'azote liées à la désactivation par recombinaison aux parois en décharge [Trno1] [Tals1] et en post-décharge [Supi3]. Des réactions avec l'oxygène en volume interviennent également en intensifiant le champ électrique de la décharge. Ces réactions font l'objet d'une étude spectroscopique et d'un développement approfondi en deuxième partie de chapitre (§ 4.4.2).

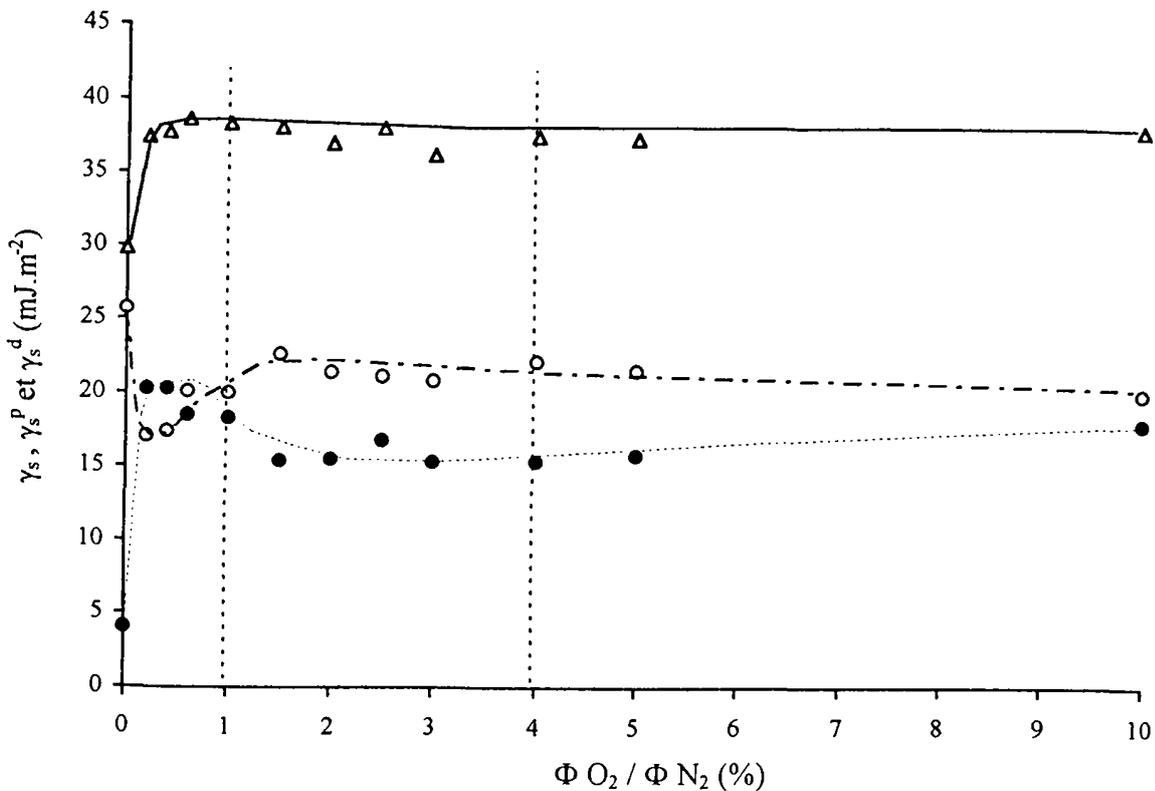


Figure 4-8 : Evolution de l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  ( $\Delta$ ) et de ses composantes polaire  $\gamma_s^p$  ( $\bullet$ ) et dispersive  $\gamma_s^d$  ( $\circ$ ) en fonction du taux d'oxygène.

- Pour  $1 \leq \Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} \leq 4\%$  ( $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1} \leq \Phi_{O_2} \leq 200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ) la valeur de la composante polaire diminue ( $\sim 17 \text{ mJ.m}^{-2}$ ) en demeurant toujours inférieure à la composante dispersive. Une luminescence blanchâtre est observée, elle est caractéristique d'une zone de transition. A savoir, les atomes d'azote encore majoritaires sont partiellement consommés par l'oxygène atomique en créant des espèces NO dont les émissions caractéristiques sont visibles.

- Au delà de  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} = 4\%$  ( $\Phi_{O_2} \geq 200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ), la composante polaire croît faiblement et selon semble-t-il une relation linéaire de 15 à 18  $\text{mJ.m}^{-2}$  fonction de  $\Phi_{O_2}$ . Parallèlement, la composante dispersive décroît de 22 à 20  $\text{mJ.m}^{-2}$ . Aussi, globalement, l'énergie libre de surface est constante. Ce domaine est caractérisé par une émission violette liée aux transitions  $\beta$  et  $\gamma$  de NO qui s'intensifie avec l'augmentation de  $\Phi_{O_2}$ , les atomes d'azote sont consommés par l'oxygène atomique et les espèces NO sont majoritaires devant les atomes d'azote.

### 3.2. Puissance micro-onde

L'évolution de l'énergie libre de surface du PEUHMW et de ses composantes a été étudiée pour une post-décharge d'azote pur et d'azote additionné d'oxygène à  $\Phi_{O_2} = 40 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  et  $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ , c'est à dire aux débits correspondant respectivement aux valeurs maximale et minimale de la composante polaire à  $P_i = 1500\text{W}$ .

Nous observons deux comportements distincts selon la présence ou l'absence d'oxygène :

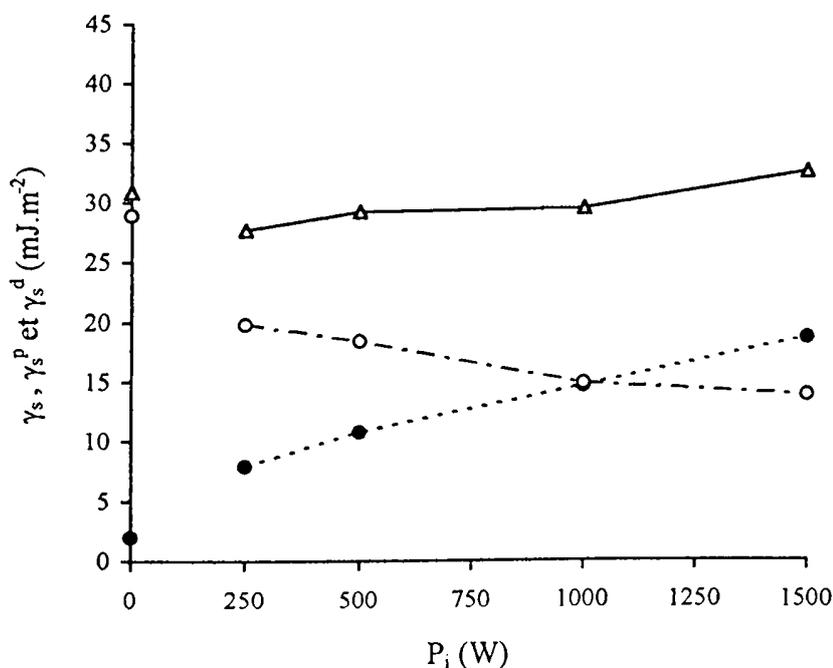


Figure 4-9 : Evolution de l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  ( $\Delta$ ) et de ses composantes polaire  $\gamma_s^p$  ( $\bullet$ ) et dispersive  $\gamma_s^d$  ( $\circ$ ) selon la puissance incidente en l'absence d'oxygène.

### 3.3. Débit d'azote

L'énergie libre de surface du PEUHMW présente une évolution complexe (Fig.4-12) lorsque le débit d'azote varie, avec  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2}$  et une pression totale maintenus constants.

A  $\Phi_{N_2} = 3 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\gamma_s$  et la composante polaire sont maximales et la composante dispersive minimale ( $\gamma_s = 43,4 \text{ mJ.m}^{-2}$ ,  $\gamma_s^p = 34,1 \text{ mJ.m}^{-2}$ ).

Pour un débit d'azote plus faible, tel que  $\Phi_{N_2} = 1 \text{ L.min}^{-1}$ , la densité atomique de  $N(^4S)$  est plus faible, le débit apparaît alors comme un facteur limitant du traitement hydrophile. Il semblerait dans ce cas que la vitesse faible des gaz privilégie les phénomènes de diffusion. Ainsi les réactions de perte aux parois par recombinaison de  $N(^4S)$  augmentent,  $[N(^4S)]$  présente un gradient axial d'autant plus marqué que la section du tube est faible.

Pour des débits plus importants le temps de contact du gaz dans la décharge diminue avec l'augmentation de  $\Phi_{N_2}$ , ce qui peut avoir pour effet de diminuer légèrement la densité d'azote atomique mais cela n'explique pas la diminution de l'efficacité du traitement hydrophile. En effet, lorsque  $P_i$  varie, dès 500 W,  $\gamma^p$  est maximal (Fig.4-10), aussi dans notre cas où  $P_i = 1500 \text{ W}$  la variation de  $[N(^4S)]$  n'affecterait pas l'énergie libre de surface. Plus certainement, à fort débit, des réactions de réticulation semblent être privilégiées à la surface entraînant la création d'insaturations [Ponc1].

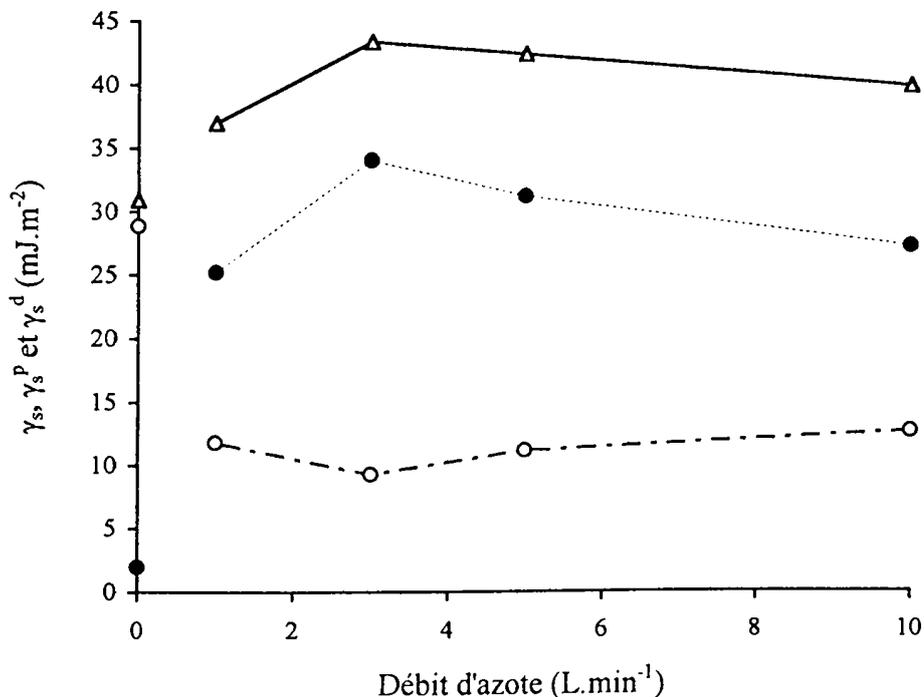


Figure 4-12 : Evolution de l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  ( $\Delta$ ) et de ses composantes polaire  $\gamma_s^p$  ( $\bullet$ ) et dispersive  $\gamma_s^d$  ( $\circ$ ) selon le débit d'azote avec  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} = 0,8\%$ .

### 3.4. Temps de traitement

En utilisant le taux d'oxygène donnant l'énergie libre de surface maximale, nous avons étudié la variation de celle-ci en fonction du temps de traitement (Fig.4-13).  $\gamma_s$  fluctue entre 40,3 et 43,8  $\text{mJ.m}^{-2}$  pour  $t$  augmentant de 5 min. à 60 min.

Les deux composantes de l'énergie libre de surface ont une évolution diamétralement opposée. A savoir,  $\gamma_s^p$  est maximale (34,5  $\text{mJ.m}^{-2}$ ) pour la durée de traitement la plus faible puis diminue de manière exponentielle jusqu'à une valeur de 22,1  $\text{mJ.m}^{-2}$ . Au contraire,  $\gamma_s^d$  est minimale à la durée la plus faible puis augmente linéairement depuis 10 jusqu'à 19  $\text{mJ.m}^{-2}$ , valeur atteinte à  $t = 30$  min. et qui reste constante pour  $t = 60$  min. Cette évolution peut s'expliquer par un phénomène de dégradation de la surface voire de densification de la surface par réticulation (CASING - *Crosslinking via Activated Species of INert Gases* - en littérature anglo-saxonne).

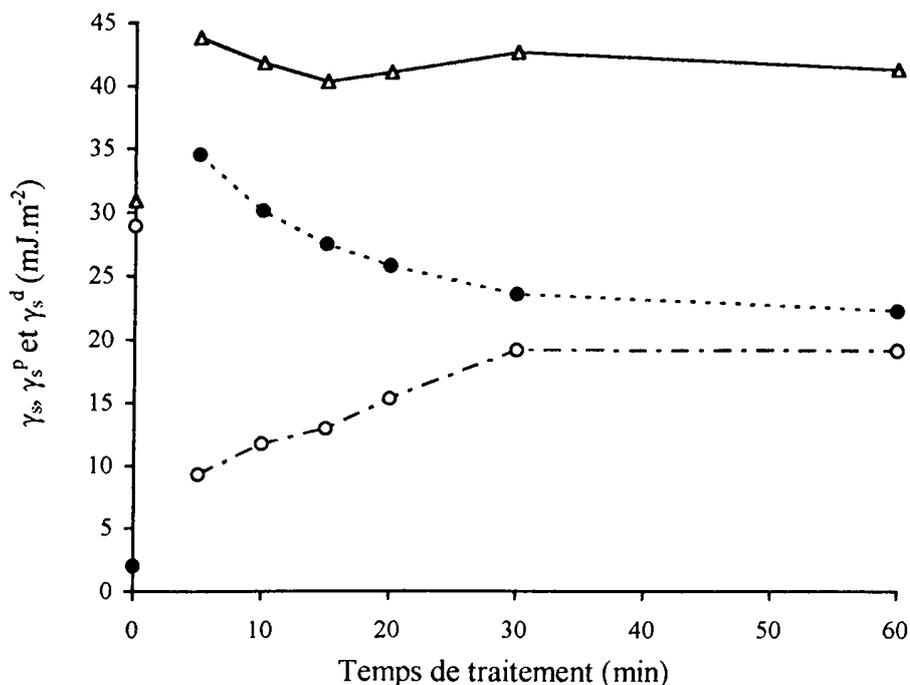


Figure 4-13 : Evolution de l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  ( $\Delta$ ) et de ses composantes polaire  $\gamma_s^p$  ( $\bullet$ ) et dispersive  $\gamma_s^d$  ( $\circ$ ) selon le temps de traitement avec  $\Phi_{O_2} = 40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Une étude menée sur le polypropylène [Ponc1] montre des évolutions comparables de la composante polaire, l'auteur propose que le mécanisme de réticulation soit initié par la création de doubles liaisons issues de l'ablation successive de deux atomes d'hydrogène sur deux carbones voisins.

### 3.5. Bilan

Dans le réacteur industriel de traitement hydrophile de pointes, nous avons mis en évidence que l'augmentation de l'énergie libre de surface sur du PEUHMW est attribuable à l'augmentation très importante de la composante polaire. Les composantes polaire et dispersive suivent généralement des lois antagonistes.

L'apparition d'une composante polaire semble étroitement liée à la densité d'azote atomique comme le suggèrent les résultats de notre étude ultérieure sur deux sources plasma (§ 4.5).

La densité de  $N(^4S)$  augmente avec l'augmentation de la puissance incidente micro-onde [Mute2], l'ajout de traces d'oxygène ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} = 0,8\%$ ) permet d'atteindre des densités d'azote atomique plus importantes. Néanmoins en présence de traces d'oxygène, pratiquement dès 250 W, l'augmentation de  $P_i$  n'influence plus la composante polaire qui atteint alors une valeur plateau (pour une même durée de traitement de  $t = 15$  min.). Dans ces conditions, il semblerait que le taux d'occupation des sites de greffage à la surface du polyéthylène soit constant.

Lorsque l'oxygène est présent à des taux importants ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} \geq 2\%$ ) il semble jouer un rôle actif dans la nature des groupements greffés [Jama2], plus polaires que dans le cas de l'ajout de traces ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} \sim 0,8\%$ ).

Enfin, pour des temps de traitement de plus de 5 min. et des débits de  $N_2$  supérieurs à  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , la composante polaire décroît. Cette évolution peut être décrite par des réactions de réticulation (augmentation de la composante dispersive) qui limitent la mobilité des groupements polaires (diminution de la composante polaire) [Ponc1], voire par des phénomènes de dégradation.

Ces mesures d'énergie libre de surface sur les plaques de PEUHMW traitées dans le réacteur industriel ont permis de définir, dans la limite de nos conditions d'étude, les paramètres optimaux de traitement :  $\Phi_{N_2} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} = 0,8\%$ ,  $P_i = 500 \text{ W}$  et  $t = 5 \text{ min}$ . De part des contraintes de disponibilité de la machine industrielle, la mesure de l'énergie libre de surface d'un polyéthylène traité selon ces paramètres n'a pu être réalisée. Les valeurs de  $\gamma_s$  et  $\gamma_s^p$  présentent pour des conditions communes de traitement ( $\Phi_{N_2} = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\Phi_{O_2} = 0$ ,  $P_i = 1500 \text{ W}$  et  $t = 15 \text{ min}$ ) une grande différence. Cet écart pose le problème du vieillissement à l'air des surfaces traitées [Morr2] [Morr3] (Chap.1 § 2.3.3), en effet la campagne de mesures liée à l'étude du taux d'oxygène (§ 3.1) a été effectuée plus de deux semaines après le traitement hydrophile alors que pour les autres paramètres une durée maximale de 48 h sépare le traitement de la mesure.

De plus, en post-décharge, un suivi spectroscopique de l'évolution des émissions de la transition électronique  $N_2 (B^3\Pi_g, v' = 11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$  couplé à un dosage par NO, selon les différents paramètres étudiés permettrait de confirmer une éventuelle relation entre l'augmentation de l'énergie libre de surface (et ses composantes) et la densité d'azote atomique.

Les cycles de traitement des pointes ont été effectués dans les conditions optimales énoncées ci-dessus. Notons que la durée de traitement utilisée est différente de l'optimum déterminé expérimentalement. Elle doit être supérieure ou égale à 10 min. pour permettre la diffusion efficace des espèces actives au coeur du réseau poreux des pièces. Dans ces conditions, l'ascension capillaire de l'encre à l'eau dans le réseau poreux des pointes traitées s'effectue efficacement alors qu'elle est inexistante sur des pointes non-traitées.

#### **4. Mise au point d'un réacteur en 915 MHz**

Le projet de réalisation d'une source plasma en fréquence 915 MHz pour des traitements hydrophiles en post-décharge d'azote était l'objectif initial de mon travail de recherche. Des contraintes matérielles et des retards de livraison nous ont obligés, pour répondre aux délais souhaités par la société Conté, à développer un procédé de traitement basé sur une source plasma antérieurement utilisée [Dupr3]. Ainsi le réacteur industriel de traitement des pointes décrit précédemment fut mis au point, assemblé, étudié et les paramètres des cycles de traitements définis. Les objectifs industriels ayant été pleinement atteints, ce travail a été complété par la réalisation d'une cavité de grosse section en fréquence 915 MHz. La caractérisation spectroscopique d'une décharge d'azote et de sa post-décharge dans cette cavité a été effectuée. Enfin, les performances de traitement de la post-décharge du point de vue de l'augmentation de la mouillabilité sont mesurées.

##### **4.1. Cavité micro-onde**

Pour obtenir un couplage maximal entre le champ électrique et le plasma, la cavité micro-onde est construite en mode rectangulaire  $TM_{110}$ . Nous définissons a, b et c comme les dimensions de la cavité selon les axes x, y et z (Fig.4-14).

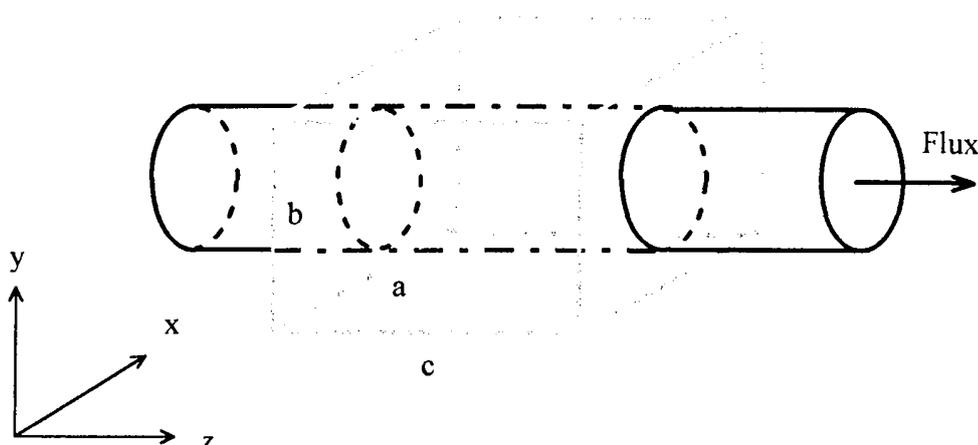


Figure 4-14 : Définition des axes selon la géométrie de la cavité

Le champ électrique  $E_z$  et par conséquent la puissance transmise au plasma sont maximaux suivant l'axe longitudinal  $z$ , correspondant à l'axe du tube de décharge, en  $x = a/2$  et  $y = b/2$  (Fig.4-15). Le principal intérêt de ce mode est qu'il permet de s'affranchir de la longueur de la cavité, ainsi le temps de contact du gaz dans la décharge peut être d'autant plus long que la longueur de la cavité est importante. A vide, le champ électrique est homogène longitudinalement.

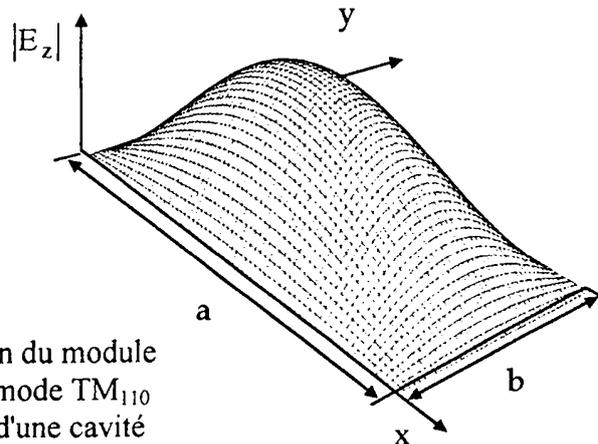


Figure 4-15 : Distribution du module du champ électrique en mode  $TM_{110}$  selon l'axe longitudinal d'une cavité

Expérimentalement, la cavité se présente comme un parallélépipède (Figs. 4-16 et 4-17). Elle est construite à partir de plaques d'aluminium de 10 mm d'épaisseur, chanfreinées pour un assemblage simple sur champs des différentes faces. Le guide d'onde ② WR975 [Bah11] est aussi en aluminium. Deux pièges à onde évanescente ① placés aux extrémités de la cavité diminuent les fuites micro-onde et protègent vis à vis des rayonnements l'environnement proche de la décharge. Un tube à décharge ③ ( $\varnothing$  externe 133 mm) traverse longitudinalement la cavité en son centre. L'énergie micro-onde est transmise à la cavité par l'intermédiaire d'un iris ④ (3 mm d'épaisseur). Les trois stubs ⑤ sont espacés de  $\lambda_g/8$  ( $\lambda_g$  longueur d'onde en guide de l'onde électromagnétique). Leur course de 90 mm permet l'adaptation d'impédance de l'ensemble générateur - guide - cavité et l'obtention d'un excellent taux d'onde stationnaire - TOS (§ 1).

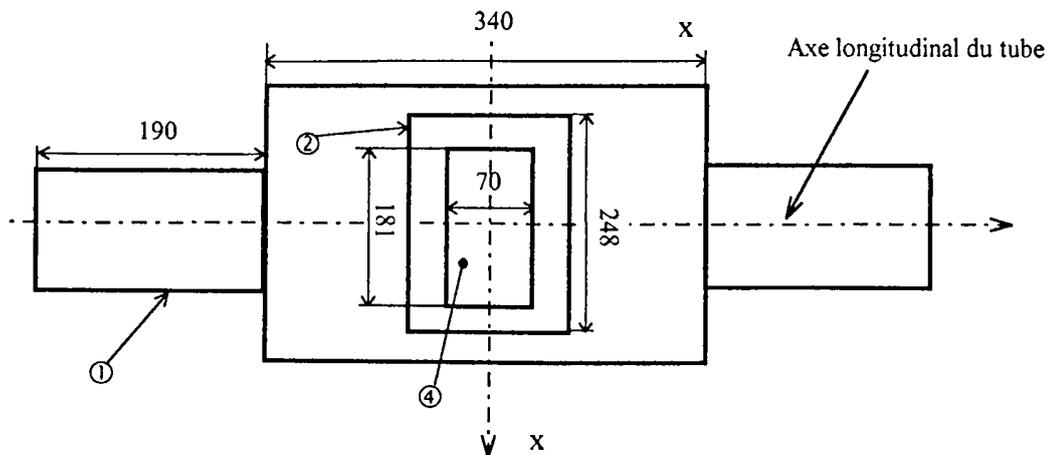


Figure 4-16 : Coupe longitudinale selon l'axe AA de la cavité expérimentale (dimensions en mm)



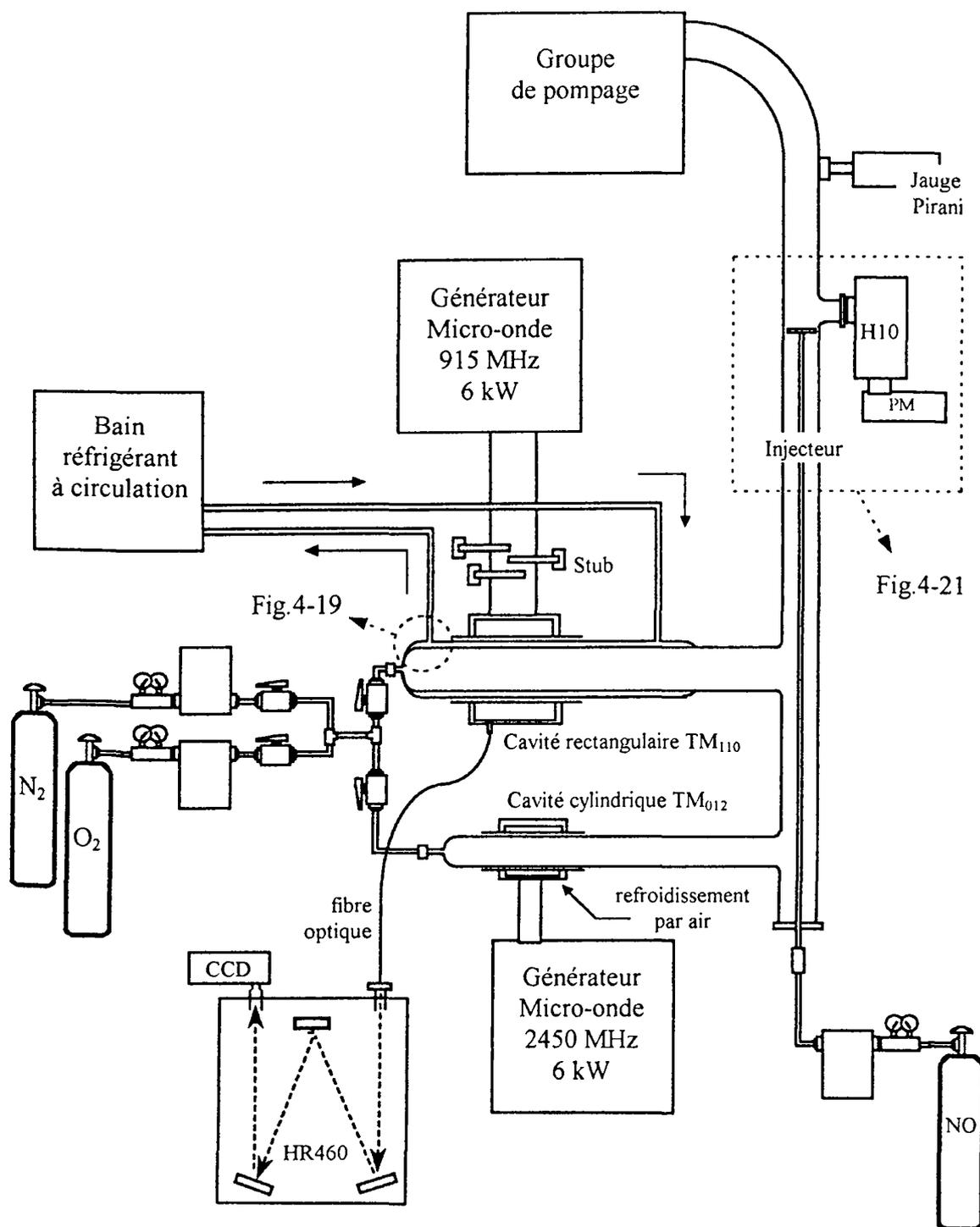


Figure 4-18 : Schéma du dispositif expérimental d'étude de la décharge et de post-décharge des cavités 915 et 2450 MHz.

(MKS, 103150010). Elle est régulée à l'aide d'une vanne d'équerre à soufflet (DN40) placée à l'entrée du groupe de pompage. Celui-ci consiste en une pompe primaire bi-étagée (Alcatel, CP33,  $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) couplée à un Roots (Alcatel, RSV 400,  $400 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ).

- Le refroidissement par air d'un tube à décharge est délicat, un refroidissement inapproprié d'un tube en quartz peut induire des fêlures ou des ramollissements dans le matériau. En remplaçant l'air par un liquide réfrigéré, de plus grandes capacités de refroidissement sont obtenues du fait des densités et des surfaces de contact plus importantes. De plus, dans ce cas, un tube en Pyrex (moins onéreux que le quartz) peut être utilisé comme tube à décharge. Le DiMéthylPoly-Siloxane (DMPS) satisfait aux propriétés de faible absorption aux micro-ondes, de non-toxicité et d'inflammabilité. Aussi, le DMPS a été retenu comme liquide de refroidissement, il présente une très faible absorption micro-onde [Schi1] ( $\alpha = 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$  par kW de puissance incidente micro-onde).

En pratique, une paroi extérieure de refroidissement en Pyrex ( $\varnothing$  interne 120 mm, 1,4 m de long) enveloppe le tube à décharge 915 MHz ( $\varnothing$  externe 100 mm avec 3,5 mm d'épaisseur). La dilatation indépendante de l'enveloppe et du tube à décharge est assurée par un bouchon muni d'un anneau de centrage en polytétrafluoroéthylène. Ce bouchon creux à vis est situé à l'extrémité de ceux-ci. Ainsi, les tensions dans le Pyrex sont limitées et l'étanchéité du système est assurée.

Un bain réfrigérant à circulation (Huber, 7020c, 2 kW de capacité de refroidissement à 288 K avec l'eau) assure le flux de DMPS dans l'enveloppe, et maintient le liquide à 293 K. Le DMPS avec un débit ( $f_{\text{DMPS}}$ ) mesuré expérimentalement de  $7,75 \pm 0,05 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  circule à contre-courant du flux gazeux.

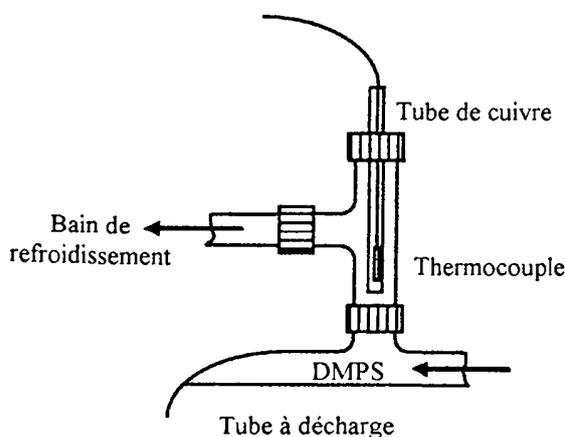


Figure 4-19 : Schéma du doigt de gant utilisé pour mesurer l'élévation de température du DMPS

Deux doigts de gant (Fig.4-19) sont disposés aux extrémités de l'enveloppe de refroidissement dans le but d'étudier l'évolution de la température du DMPS, celle-ci est mesurée par un thermocouple à fibre optique (ASEA 1010). Le liquide est fourni par la firme Rhone-Poulenc (Rhodorsil<sup>®</sup>, huile 4W20). A 293 K, les principales caractéristiques physiques sont sa densité ( $\rho = 950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), sa viscosité cinématique ( $20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et sa chaleur spécifique ( $C_p = 1510 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Le tube à décharge à 2450 MHz ( $\varnothing$  externe 60 mm, 1 m de long) est, quant à lui, refroidi par de l'air comprimé.

#### 4.2.2. Diagnostics spectroscopiques

• Les émissions de la décharge à 915 MHz sont collectées, à l'aide d'une fibre optique collimatée en silice fondue, au travers de trous pratiqués sur la face supérieure de la cavité ( $\varnothing$  3,5 mm espacés de 30 mm). Ces fenêtres sont alignées selon l'axe longitudinal du tube, noté z, où l'extrémité située en aval de la cavité est prise comme origine des abscisses. Le volume d'intégration des émissions recueillies par la fibre optique peut être décrit comme un cône tronqué avec pour petit et grand diamètres respectivement 4 et 12 mm (Fig.4-20). De ce fait, le signal mesuré spectroscopiquement est une valeur moyenne des émissions selon la section du tube de décharge.

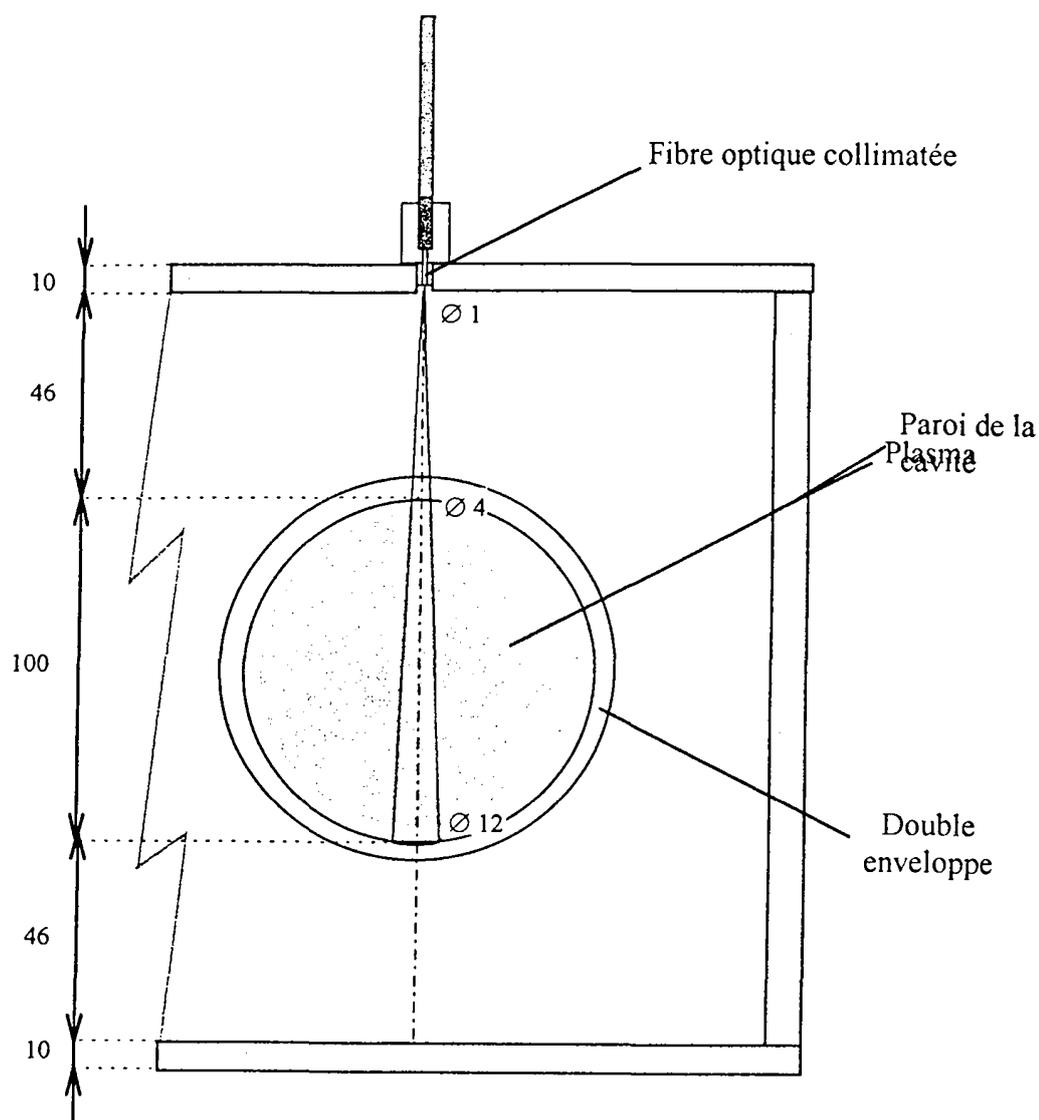


Figure 4-20 : Schéma du volume intégré des émissions dans la cavité 915 MHz, enregistré par la fibre optique collimatée : ce volume a la forme d'un cône tronqué. (dimensions données en mm).

Les transitions  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v''$ ) et  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ) sont étudiées entre 367 et 392 nm par un monochromateur. Le spectromètre d'émission (Jobin Yvon, HR460), de distance focale  $f = 460$  mm, est équipé d'un détecteur CCD (Charged Coupled Device) refroidi à l'azote liquide (Fig.4-18). Deux réseaux blazés à 500 nm et 250 nm caractérisés respectivement par 600 traits. $mm^{-1}$  et 2400 traits. $mm^{-1}$  permettent une résolution spectrale de 0,2 nm et 0,06 nm pour une ouverture de fente de 50  $\mu m$ . La réponse globale spectrale (CCD, réseau et fibre) estimée selon la longueur d'onde (Annexe I) autorise une exploitation semi-quantitative des données d'émission.

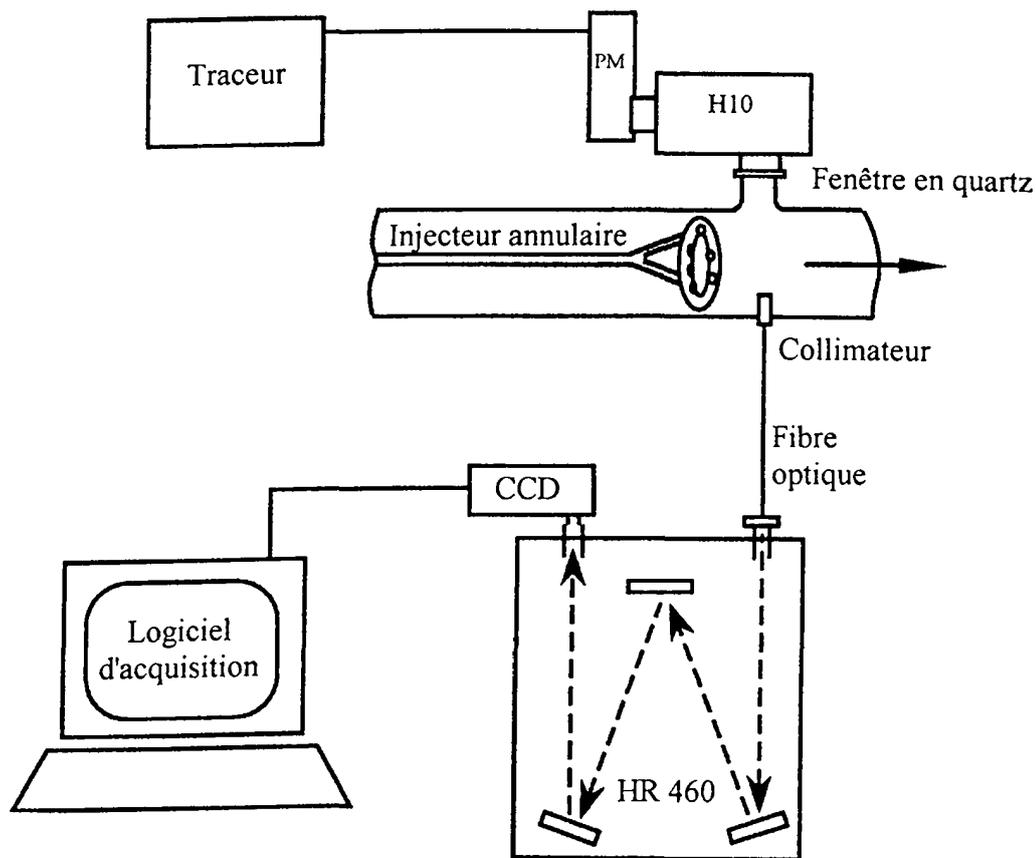


Figure 4-21 : Schéma de la zone d'acquisition spectrale en post-décharge lointaine différée.

- La post-décharge différée lointaine est étudiée à 2 m de la décharge, ce qui correspond à un temps d'écoulement depuis la décharge de 1 s à 400 Pa. Elle est caractérisée par l'émission des transitions  $N_2$  ( $B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v''$ ), notée  $1^+$ , qui sont suivies par spectroscopie d'émission (monochromateur H10) pour les deux fréquences micro-onde.

De plus, un dosage de la densité d'azote atomique est effectué par l'introduction de NO au travers d'un injecteur annulaire ( $\varnothing$  externe 90 mm) situé au même niveau que la zone de mesure de la fibre optique (Fig.4-21). Les variations des émissions lumineuses ( $1^+$  à 579 nm)

selon le débit de NO sont suivies au travers d'une fenêtre de quartz par un monochromateur (Jobin Yvon, H10), de distance focale  $f = 100$  mm. Le réseau blazé de 450 nm associé est caractérisé par 1200 traits.mm<sup>-1</sup>, il permet une résolution spectrale de 1,0 nm pour une ouverture de fente de 0,1 mm. Le signal est amplifié par un photomultiplicateur Hamamatsu R446, la sensibilité de ce montage permet un suivi en temps réel avec un niveau de signal élevé des émissions de faible intensité.

### 4.3. Etude de la décharge 915 MHz

La décharge 915 MHz apparaît, en observation visuelle, comme une couronne aux formes plus ou moins marquées, confinée près des parois. Les performances du coupleur sont mesurées à 400 Pa, pour une gamme de puissance incidente de 1 à 2,5 kW. Un TOS très proche de 1 est obtenu dans ces conditions. Pour comparaison, avec la cavité cylindrique TM<sub>012</sub> à 2450 MHz à la même pression et pour une puissance transmise de 1,5 kW, le TOS est de 1,8.

#### 4.3.1. Puissance thermique globale

L'enveloppe de refroidissement nous permet de réaliser un bilan thermique par la mesure de l'élévation de température du DMPS entre l'entrée et la sortie de la cavité 915 MHz. Les mesures de température (Tab.4-1) sont obtenues avec une puissance incidente micro-onde  $P_i$  variant de 1 kW à 2,5 kW. La valeur  $P_i = 2,5$  kW correspond au maximum compensable par le bain réfrigéré lorsque l'équilibre thermique est établi, pour de longues durées de cycles (20 min). Les fluctuations (0,8 K au doigt de gant à l'entrée de la cavité et 0,2 K à sa sortie) sont à relier aux discontinuités du système de réfrigération (fonctionnement en "tout ou rien"), aussi une valeur moyenne d'élévation de température  $\Delta T$  est donnée. En fonctionnement, l'augmentation de température du DMPS est inférieure à 10 K.

$P_i$ (W)	$\Delta T$ (K)	$P_{th}$ (W)	$P_{th} / P_i$
1 000	3,7	685	69 %
1 500	5,8	1 075	72 %
2 000	7,5	1 390	70 %
2 500	9,7	1 835	72 %

Tableau 4-1 : Evolution selon la puissance incidente  $P_i$  à 915 MHz de l'élévation de température ( $\Delta T$ ), de la puissance thermique calculée ( $P_{th}$ ) et du pourcentage ( $P_{th}/P_i$ ).

La différence de température  $\Delta T$  croît linéairement avec  $P_i$ . La dissipation calorifique ou puissance thermique ( $P_{th}$ ) transmise au liquide par le plasma via la paroi de Pyrex est donnée par la relation suivante :

$$P_{th} = \Delta T C_p \rho f_{DMPS} \quad (4-1)$$

Les résultats montrent que  $P_{th}$  est linéairement dépendant de  $P_i$ .

De fait, le rapport de  $P_{th}/P_i$  est pratiquement constant ( $70 \pm 2\%$ ). Cette proportion très importante de la puissance est transférée par conduction (électrons, ions) et par convection (flux d'espèces neutres) du plasma à la paroi interne de l'enveloppe [Pfen1]. Par conduction au travers de la paroi et par convection, la puissance est transmise de la paroi au DMPS. L'autre partie de la puissance ( $\sim 30\%$ ) absorbée par le plasma est véhiculée par les espèces ionisées et excitées. Cette énergie potentielle attachée aux atomes et aux molécules est sous forme d'énergie de translation ou d'énergie électronique et également, pour les molécules, sous forme d'énergies de vibration et de rotation.

#### 4.3.2. Spectroscopie d'émission dans la décharge 915 MHz

Pour compléter la caractérisation d'ensemble du coupleur, une analyse spectroscopique selon l'axe longitudinal de la décharge 915 MHz est effectuée à pression et puissance constantes ( $p = 400$  Pa et  $P_i = 1,5$  kW).

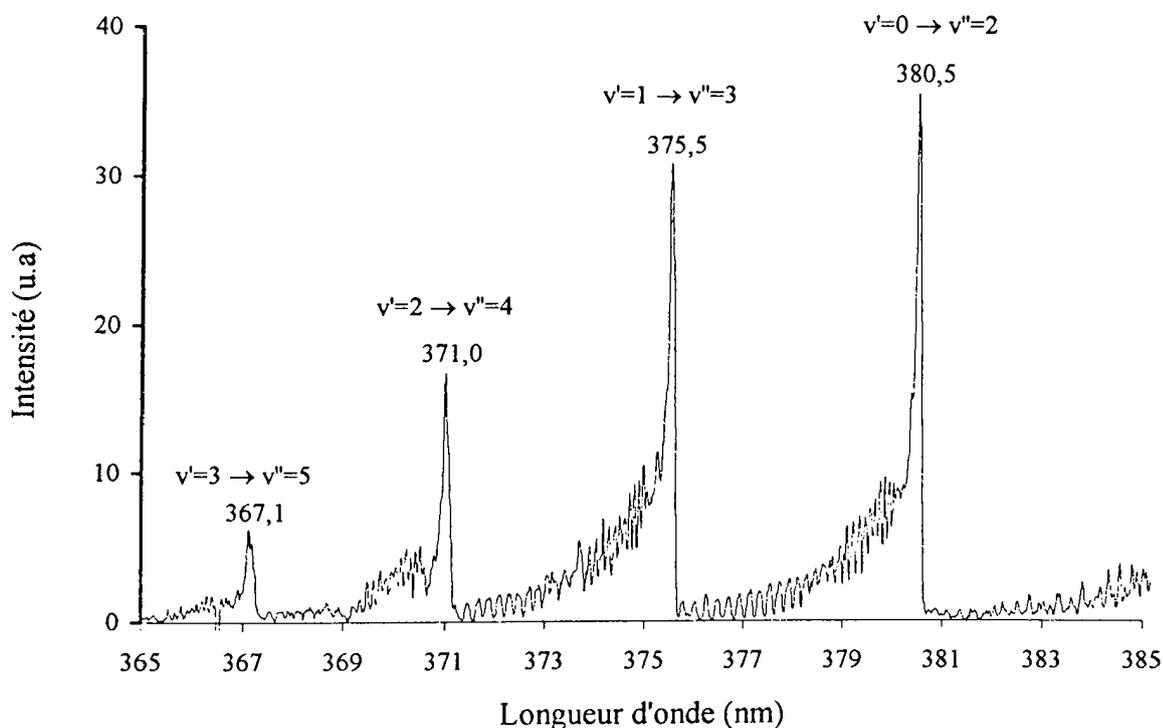


Figure 4-22 : Spectre d'émission des transitions  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) (séquence  $\Delta v = -2$ ) enregistrée dans la décharge à 915 MHz.

L'exploitation des enregistrements des émissions des transitions de  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, v'=0-3 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2-5$ ) (Fig.4-22) nous livre deux informations sur l'homogénéité du plasma :

- D'une part, la structure rotationnelle moyennement résolue de la transition ( $v'=0 \rightarrow v''=2$ ) permet par la fonction de distribution rotationnelle (Annexe II) d'accéder à la température de rotation ( $T_r$ ) des niveaux rotationnels  $16 \leq K \leq 22$  [Plai1].
- D'autre part, la température d'excitation vibrationnelle ( $T_v$ ) est déduite de l'intensité des têtes de bande des transitions vibroniques  $\Delta v = v' - v'' = -2$ . La fonction de distribution vibrationnelle (§ Annexe I) des niveaux  $v'=0-3$  obéit à une loi de type Boltzmann.

Le profil de la température rotationnelle (Fig.4-23) est symétrique et présente un maximum au centre de la cavité ( $T_r = 1050$  K). Cette température est approximativement représentative de l'évolution de la température du gaz, malgré une légère surestimation [Joll1] [Rapa1]. Le rapport entre le maximum de  $T_r$  et les températures rotationnelles attachées aux extrémités de la cavité est de 1,5.

L'évolution de  $T_v$  présente un large maximum ( $T_v = 12500$  K) faiblement décalé vers l'aval par rapport au centre de la cavité. Les variations brutales de  $T_r$  contrastent énormément avec l'homogénéité du champ électrique déjà citée dans le cas de la cavité à vide (§ 1). Ceci suppose une densité de puissance élevée au centre de la cavité qui peut être probablement reliée à la présence d'un iris de grandes dimensions 70 mm x 181 mm (Figs.4-16 et 4-17).

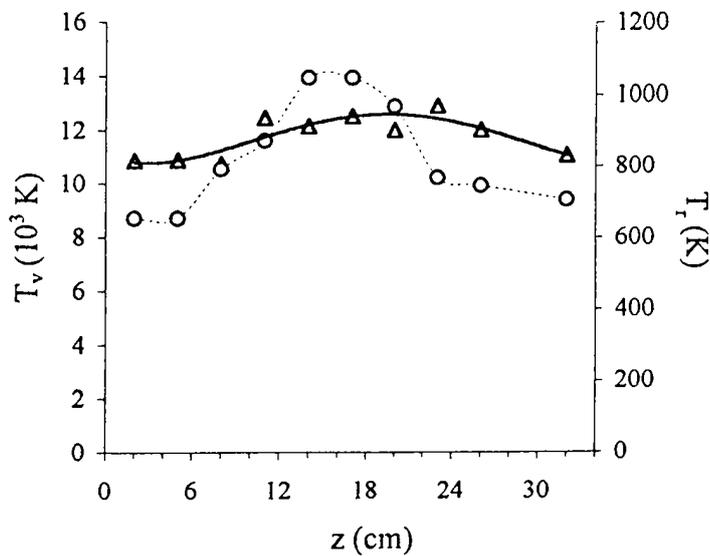


Figure 4-23 : Profil longitudinal de la température de rotation  $T_r$  (o) et de vibration  $T_v$  ( $\Delta$ ) des espèces  $N_2(C^3\Pi_u)$ .

Le profil de  $T_v$  (Fig.4-23) est une image approximative de l'excitation vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . En effet, l'excitation des espèces  $N_2(C^3\Pi_u)$  est supposée être directement induite en première approximation par impact électronique depuis l'état fondamental de  $N_2$ , ceci dans l'hypothèse où l'énergie électronique ne varie pas [Bock1]. Une valeur élevée de  $T_v$

( $T_v \sim 11000$  K) est rapidement atteinte dès l'entrée du gaz dans la cavité, puis celle-ci croît légèrement du fait de l'effet de saturation de l'excitation vibrationnelle de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ .

Cette saturation peut s'expliquer par le long temps de résidence du gaz dans la décharge ( $\sim 0,1$  s). L'infléchissement qui suit le maximum peut être attribué au profil de densité de puissance micro-onde ou / et de densité électronique qui décroît dans cette région. Cette dernière a été étudiée au travers des émissions de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ .

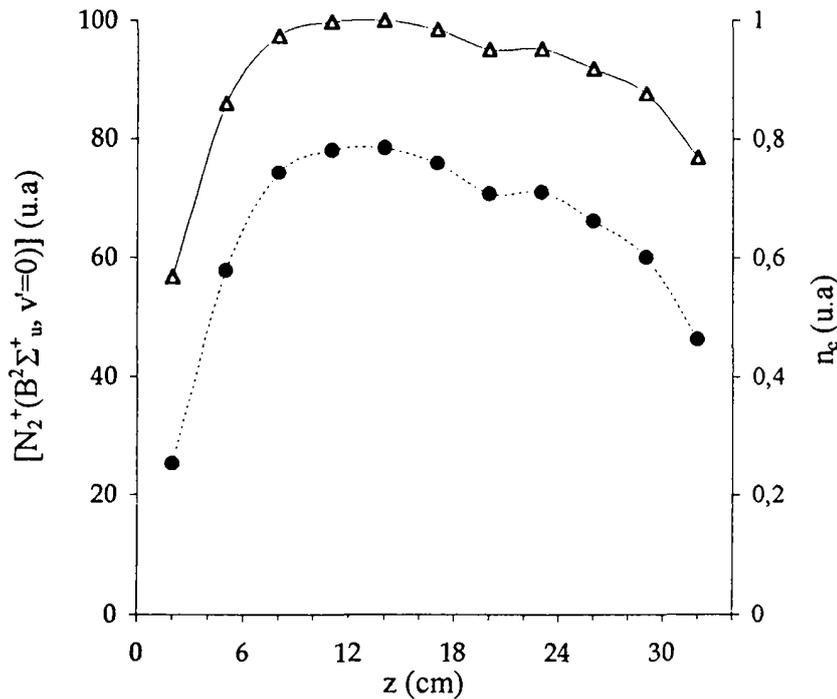


Figure 4-24 : Profil longitudinal d'émissions des espèces  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'=0)$  (●) et de la densité électronique en tenant compte des pertes collisionnelles (Δ).

La racine carrée de l'intensité des émissions de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  (Fig.4-24) est une bonne image des variations de la densité électronique (Annexe III). Le profil d'émission montre une certaine homogénéité au centre de la cavité, de  $z = 8$  à  $29$  cm, l'intensité des émissions est supérieure ou égale à 90% de la valeur maximale enregistrée, le profil forme un plateau légèrement décroissant. Aux extrémités, la densité électronique décroît, ce qui confirme l'hypothèse formulée sur l'infléchissement de  $T_v$ .

#### 4.4. Performances comparées de deux sources plasma

Les performances de la cavité 915 MHz comme source plasma sont étudiées au travers de la production d'azote atomique N ( $^4S$ ) en post-décharge lointaine. Une comparaison est effectuée avec les densités atomiques obtenues avec une cavité cylindrique  $TM_{012}$  à

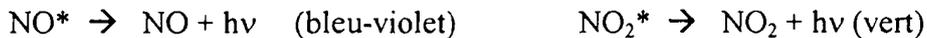
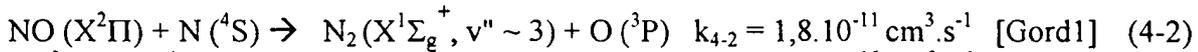
2450 MHz dans les mêmes conditions de puissance ( $P_i = 1500 \text{ W}$ ), de débit ( $\Phi_{N_2} = 4 \text{ L.min}^{-1}$ ) et à différentes pressions ( $p = 150 \text{ à } 1330 \text{ Pa}$ ). A titre indicatif, les densités de puissance minimales sont calculées en tenant compte de la géométrie des cavités et de  $P_i$ . Elles sont respectivement de  $0,56 \text{ W.cm}^{-3}$  à 915 MHz et  $2,4 \text{ W.cm}^{-3}$  à 2450 MHz. En supposant que la température est homogène sur toute la longueur de la décharge les temps de contact du gaz ramené pour comparaison à la température ambiante, sont de  $t_c \sim 167 \text{ ms}$  à 915 MHz et de  $t_c \sim 37 \text{ ms}$  à 2450 MHz. En prenant en compte aussi bien la densité de puissance que le temps de contact du gaz dans la décharge les densités d'énergie sont du même ordre à un facteur 2 ou 3 près.

#### 4.4.1. Post-décharge d'azote pur

##### ① Densité d'azote atomique

Les densités atomiques sont mesurées par dosage au monoxyde d'azote NO [Kauf1]. L'adjonction de NO dans la post-décharge d'azote s'effectue à l'aide d'un injecteur (§ 4.2.2) permettant une diffusion homogène du monoxyde sur toute la section de la chambre réactionnelle.

L'addition de NO conduit à plusieurs réactions compétitives [Wink1] [Kauf1] :



La cinétique de (4-2) est plus rapide que celles de (4-3) et (4-4).

Nous définissons  $[\text{N} (^4\text{S})]_0$  comme étant la population initiale de  $\text{N} (^4\text{S})$ . Le rapport des populations de  $[\text{N} (^4\text{S})]$  et de  $[\text{NO} (\text{X}^2\Pi)]$  orientent les réactions (4-3) et (4-4) :

- Quand  $[\text{NO} (\text{X}^2\Pi)] < [\text{N} (^4\text{S})]_0$ , l'oxygène produit par (4-2) réagit avec  $\text{N} (^4\text{S})$  aussi la réaction (4-3) est prépondérante.

- Au contraire, lorsque  $[\text{NO} (\text{X}^2\Pi)] > [\text{N} (^4\text{S})]_0$  tous les atomes  $\text{N} (^4\text{S})$  sont détruits par (4-2) l'oxygène atomique ainsi produit réagit avec NO en excès selon la réaction (4-4). Nous observons l'émission d'un continuum de  $\text{NO}_2^*$ .

- A l'équilibre  $[\text{NO} (\text{X}^2\Pi)] = [\text{N} (^4\text{S})]_0$  nous observons une extinction qui permet de doser précisément la densité d'azote atomique  $\text{N} (^4\text{S})$  en mesurant le débit de NO.

L'évolution des densités atomiques de  $\text{N} (^4\text{S})$  selon la pression (Fig.4-25) fait clairement apparaître un maximum autour de  $p = 400 \text{ Pa}$ , qui est de  $5,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et de  $4,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour respectivement 2450 MHz et 915 MHz. Pour des pressions supérieures à 400 Pa, les densités décroissent vers une valeur de  $2,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  commune aux deux fréquences.

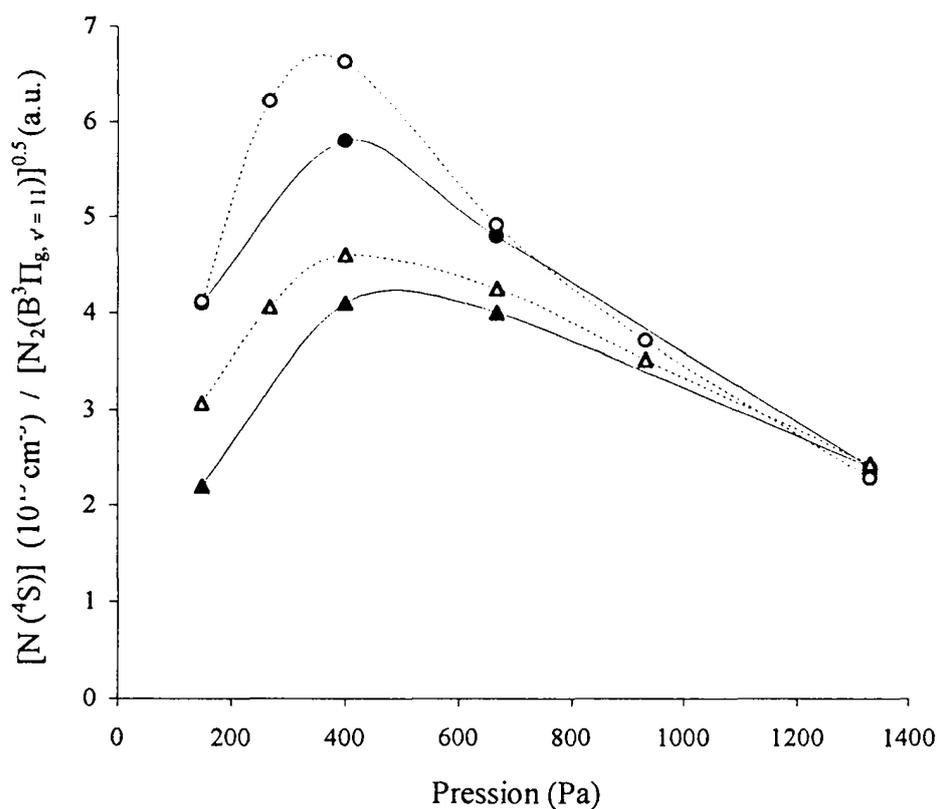


Figure 4-25: Densité atomique de l'azote déterminée par dosage de NO à 915 MHz (▲) et 2450 MHz (●) et racine carré de  $[N_2(B^3\Pi_g, v=11)]$  à 915 MHz (Δ) et 2450 MHz (○) en fonction de la pression.

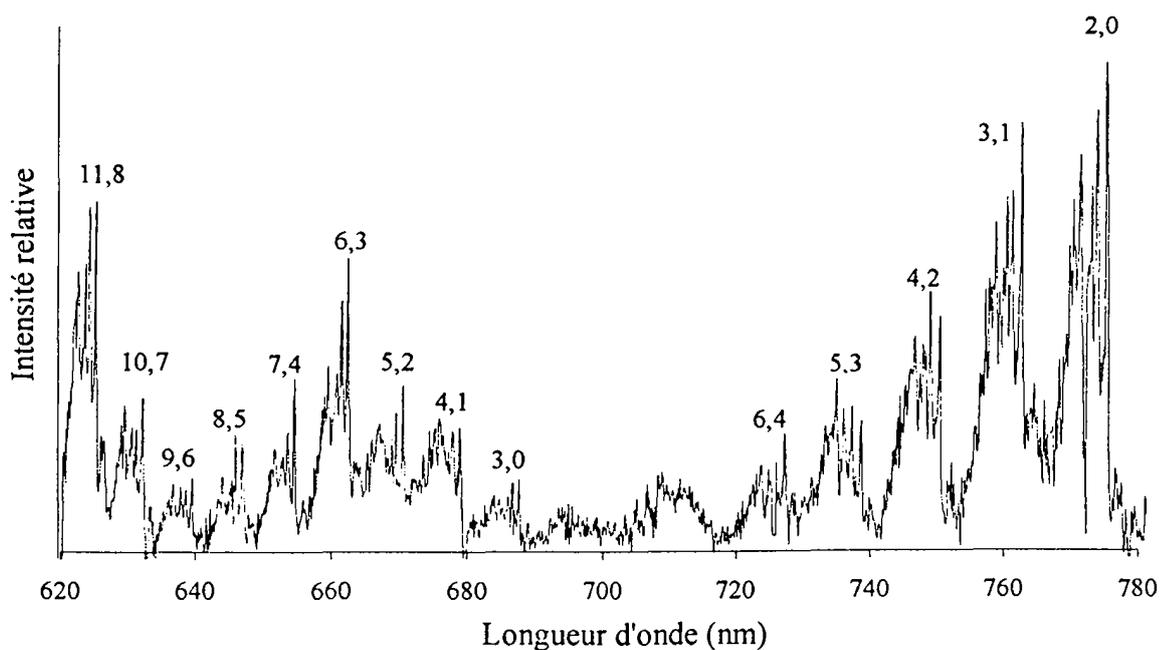
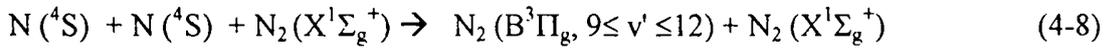


Figure 4-26: Spectre d'émission expérimental en post-décharge des transitions de  $N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$  pour les séquences  $\Delta v = 2$  et 3.

Nous pouvons recouper ces résultats en exploitant les émissions du  $1^+$  de l'azote (Fig.4-26). Pour les séquences  $\Delta v = 2, 3$  et  $4$ , la fonction de distribution vibrationnelle (Annexe I) présente pour les niveaux vibrationnels supérieurs à  $v' = 9$  un important déséquilibre thermodynamique (Fig.4-27). Cette surpopulation s'explique par une recombinaison des atomes d'azote  $N(^4S)$  caractéristique de la post-décharge de Lewis-Rayleigh :



Le terme de production des populations des niveaux vibrationnels 10, 11 et 12 est intimement lié au mécanisme (4-8). La désexcitation collisionnelle est dominante au regard de la désexcitation radiative [Pipe2]. Aussi la densité de  $N(^4S)$  est proportionnelle à la racine carrée des intensités des émissions issues de ces niveaux (Annexe I) (Fig.4-26). Il apparaît clairement (Fig.4-25) que l'évolution des populations de  $N(^4S)$  mesurées par le dosage par NO est comparable à celle déduite de  $N_2(B^3\Pi_g)$ . La comparaison des évolutions de  $[N(^4S)]$  en fonction de la pression pour les deux sources plasma est effectuée dans le paragraphe suivant (§ 4.4.2).

### ② Excitation vibrationnelle

Pour les niveaux vibrationnels inférieurs à  $v' = 9$ , la pente de la Fonction de Distribution Vibrationnelle (fig.4-27) permet de calculer la température vibrationnelle,  $T_v$ .

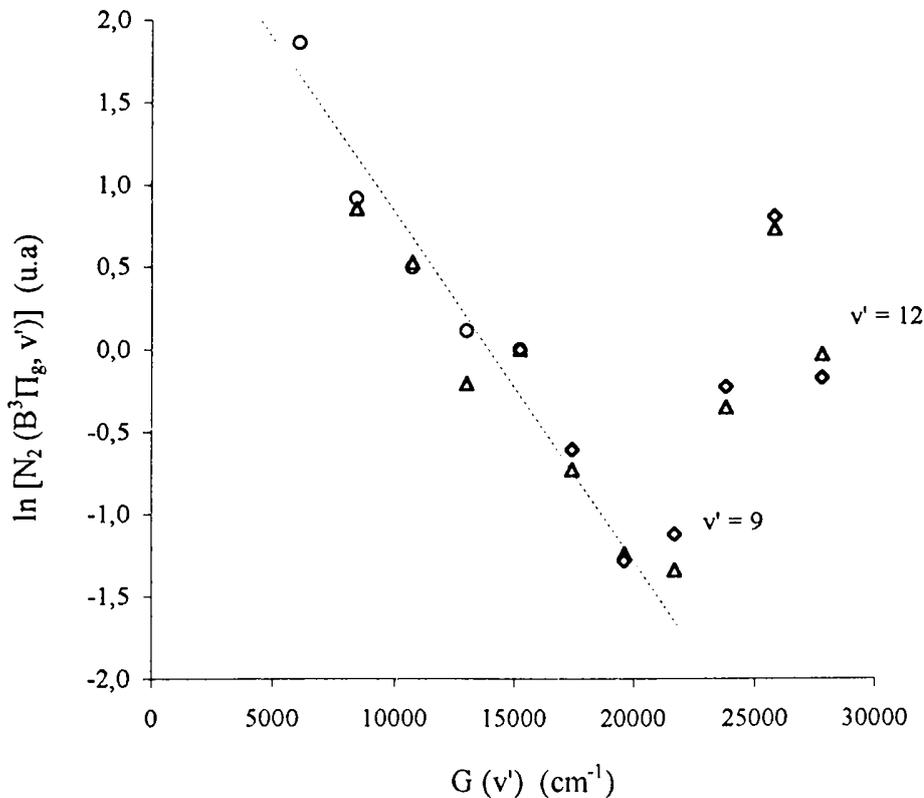
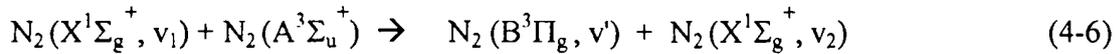


Figure 4-27: Fonction de distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  avec  $\Delta v = 4$  ( $\diamond$ ),  $3$  ( $\Delta$ ) et  $2$  ( $\circ$ ).

Aucune variation importante de  $T_v$  en fonction de la pression n'est observée aux deux fréquences micro-onde (Fig.4-28). La valeur de  $T_v$  à 2450 MHz (4800 K) est légèrement supérieure à celle à 915 MHz (4400 K). Il est connu que dans la post-décharge, au regard du comportement de la FDV par rapport à une loi de Boltzmann, l'excitation de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  est principalement issue de la réaction suivante [Supi1][Bock1] :



A partir de la réaction (4-6), pour les deux fréquences micro-onde, nous déduisons que les distributions des populations vibrationnelles de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  et de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  doivent être relativement proches ce qui implique des températures de vibration voisines.

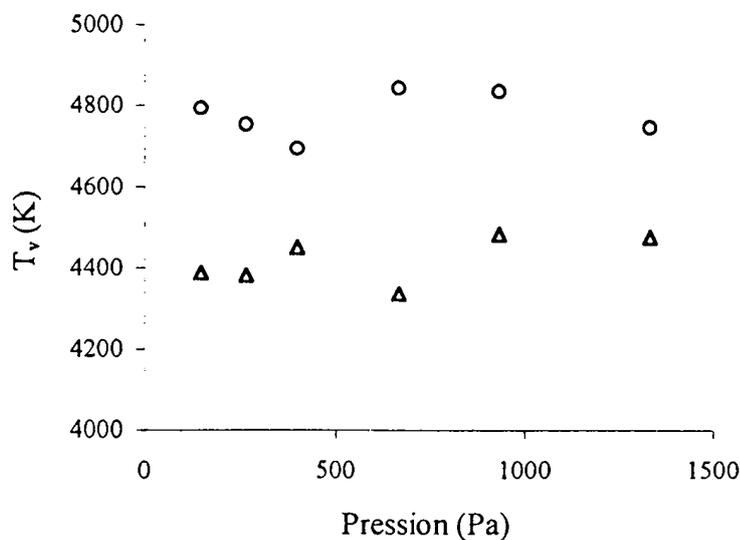


Figure 4-28: Evolution de la température vibrationnelle  $N_2(B^3\Pi_g, v' \leq 8)$  en post-décharge lointaine en fonction de la pression à 915 MHz ( $\Delta$ ) et à 2450 MHz (o).

#### 4.4.2. Effet de l'addition d'oxygène

Nous avons suivi l'intensité de l'émission la plus intense de la transition du  $1^+$ ,  $N_2(B^3\Pi_g, v' = 11) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v'' = 7)$  à 578 nm, d'une post-décharge d'azote additionné d'oxygène ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} = 0-2\%$ ,  $P_i = 1500$  W,  $p = 400$  Pa). Le monochromateur H10 situé à 2 mètres du gap dans la position décrite précédemment (Fig.4-21) a été utilisé pour cette acquisition.

Dans la post-décharge d'azote en l'absence d'oxygène, la racine carrée de l'intensité de l'émission de  $[N_2(B^3\Pi_g, v' = 11)]$  correspond à  $[N(^4S)]$  déterminée par dosage NO. A partir de la racine carrée des intensités de cette émission, l'évolution de la densité atomique d'azote est calculée en fonction du taux d'oxygène (Fig.4-29) [Supi3].

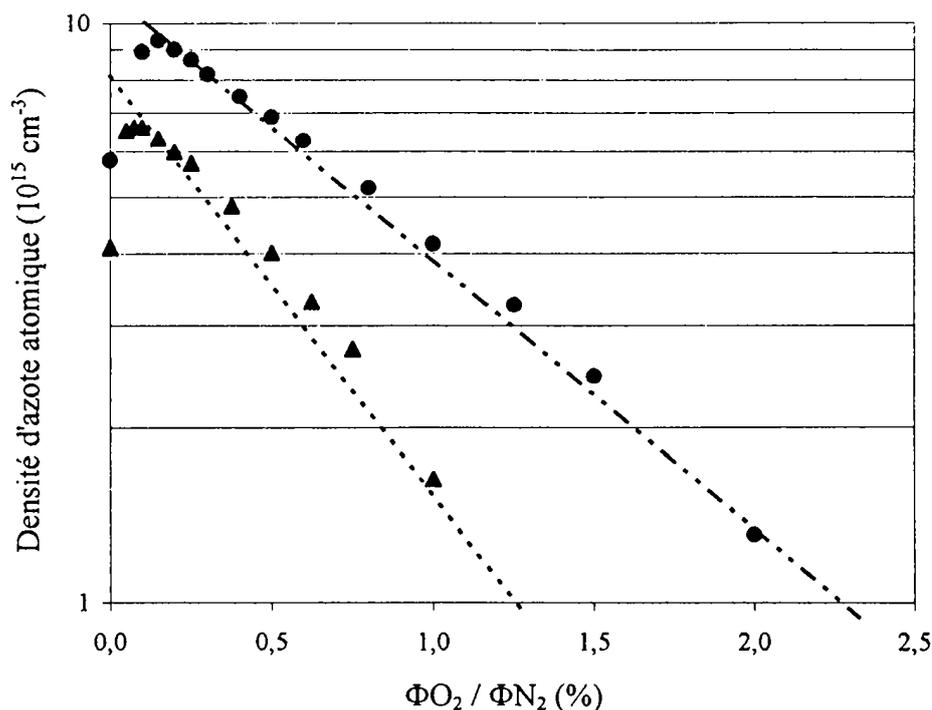


Figure 4-29: Evolution des densités atomiques  $[N(^4S)]$  en post-décharge à 2450 MHz (●) et 915 MHz (▲) selon le taux d'oxygène additionné au plasma d'azote.

#### ① Etablissement des lois de variation de $[N(^4S)]$

Par l'ajout de traces d'oxygène la densité atomique croît rapidement en passant par un maximum, de  $6,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en 915 MHz et de  $9,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  en 2450 MHz, ce qui correspond à une intensification de plus de 60% des densités obtenues en l'absence d'oxygène. Au delà de ces maxima, la densité atomique décroît avec l'augmentation de  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2}$  selon une loi du pseudo premier ordre de type exponentiel :

En posant  $x_{O_2} = \Phi_{O_2} / \Phi_{N_2}$ , les lois de décroissance (Fig. 4-29) ont pour équations :

$$\text{- A 2450 MHz,} \quad [N(^4S)] = 11,5 \cdot 10^{15} \exp(-1,06 x_{O_2}) \quad (4-7)$$

$$\text{- A 915 MHz,} \quad [N(^4S)] = 8,2 \cdot 10^{15} \exp(-1,54 x_{O_2}) \quad (4-8)$$

On désigne par  $[N(^4S)]_{\text{théorique}}$  les valeurs de  $[N(^4S)]$  calculées par les relations (4-7) et (4-8), par  $[N(^4S)]_{\text{expérimentale}}$  celles mesurées expérimentalement et par  $\Delta N(^4S)$  les différences  $[N(^4S)]_{\text{théorique}} - [N(^4S)]_{\text{expérimentale}}$ .

Pour des taux d'oxygène faibles ( $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} \leq 0,4\%$ ),  $\Delta N(^4S)$  décroît exponentiellement en fonction du taux d'oxygène (Fig. 4-30). L'évolution de la densité d'azote atomique en fonction du taux d'oxygène semble obéir à deux lois compétitives. Celles-ci sont de forme exponentielle. D'une part, aux faibles taux de  $\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2}$ , les réactions induisant une

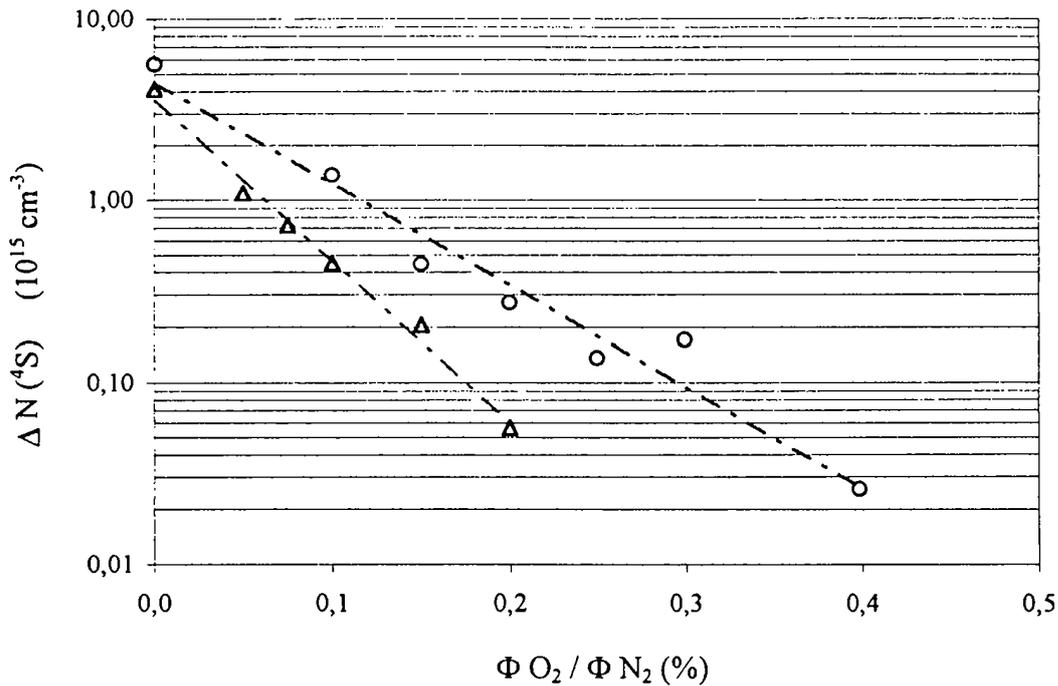


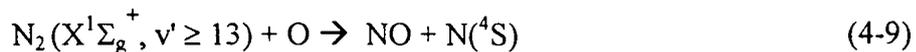
Figure 4-30: Evolution de  $\Delta N(^4S) = [N(^4S)]_{\text{théorique}} - [N(^4S)]_{\text{expérimentale}}$  en fonction du taux d'oxygène à 2450 MHz (o) et à 915 MHz ( $\Delta$ ).

croissance de la densité sont majoritaires. D'autre part, pour  $\Phi O_2 / \Phi N_2 > 0,1\%$ , les réactions de perte deviennent déterminantes. Si nous considérons, dans notre gamme étroite, que le taux d'oxygène atomique est proportionnel au débit d'oxygène ajouté, la consommation des atomes d'azote est directement liée à la densité d'atome d'oxygène.

### ② Décroissance de $[N(^4S)]$

La décroissance de  $N(^4S)$  est très liée à la population de NO et à l'influence de l'ajout d'oxygène sur le champ électrique de maintien de la décharge [Guer1] :

- D'une part, elle est le résultat de la destruction de  $N(^4S)$  par réaction avec NO (4-2) et de la production de  $N(^4S)$  par réaction entre  $N_2$  vibrationnellement excitée et l'oxygène atomique (4-9). Le premier processus devenant dominant lorsque le taux d'oxygène augmente.



- D'autre part, l'existence croissante dans la décharge d'espèces oxygénées dont le potentiel d'ionisation est plus faible que celui de l'azote [Hube1] ( $N_2$  : 15,5 eV,  $O_2$  : 12,1 eV, NO : 9,3 eV) contribue à la diminution du champ électrique. Il en résulte une plus faible production de  $N(^4S)$ .

Ces deux processus contribuent à la diminution de la densité de  $N(^4S)$  avec le taux d'oxygène qui est observée expérimentalement.

### ③ Croissance de $[N(^4S)]$

Dans la décharge et la post-décharge [Supi3] d'azote pur et en présence de traces d'oxygène, la perte par recombinaison aux parois concerne préférentiellement les atomes d'oxygène à ceux d'azote [Trno1] [Tals1]. Ce processus est dépendant de la nature des parois [Rica1]. Les atomes d'azote sont ainsi partiellement préservés. De part sa section, la surface de paroi de la source à 915 MHz est plus importante, le maximum de la valeur  $[N(^4S)]$  doit être plus sensible à la recombinaison préférentielle. Il n'en est rien, les densités d'azote atomique présentent aux deux fréquences un maximum correspondant tout deux à 60% de la valeur de  $[N(^4S)]$  obtenue dans une post-décharge d'azote pur. De plus, ce mécanisme de recombinaison ne peut expliquer à lui seul cette importante augmentation observée en 915 MHz et en 2450 MHz.

Dans la décharge, des processus efficaces d'ionisation associative [Guer1] existent à partir de molécules d'azote, notées  $N_2^*$ , vibrationnellement excitées ou/et dans un état électronique métastable :



En présence d'oxygène,  $N_2^*$  se désexcite, aussi le taux de production d'électrons décroît ce qui induit une augmentation du champ électrique de maintien de la décharge visant à compenser cette perte. Ainsi les électrons plus énergétiques, bien qu'en nombre inférieur, induisent une production de  $N(^4S)$  plus efficace observée expérimentalement (Fig.4-30).

### ④ Incidence de la source plasma sur $[N(^4S)]$

Des études antérieures [Gran1] effectuées sur des décharges de  $N_2 + O_2$  établissent que les champs électriques de maintien sont, d'une part comparables dans des décharges d'azote et d'oxygène (en 2450 MHz), et d'autre part très proches dans une décharge d'oxygène en 2450 MHz et en 433 MHz. En extrapolant la seconde constatation à une décharge dans l'azote, l'effet de la fréquence micro-onde ne semblerait pas déterminant dans l'explication des différences de densité de  $[N(^4S)]$  constatées entre la post-décharge en 915 MHz et en 2450 MHz. Dans ce même travail, il est établi [Gran1] que le champ électrique de maintien diminue avec l'augmentation de la section du tube de décharge. Les diamètres de tube étant pour le 915 MHz et le 2450 MHz respectivement de 100 et 60 mm, le champ électrique de maintien est certainement plus faible pour la cavité à 915 MHz engendrant une plus faible densité en atomes d'azote que pour celle à 2450 MHz.

Pour la fréquence 915 MHz, de part le champ électrique plus faible qu'en 2450 MHz, la décharge est plus sensible à l'ajout d'oxygène. En effet, le maximum de la densité d'azote atomique intervient à  $x_{O_2} = 0,08\%$  pour la fréquence 915 MHz ( $\varnothing$  interne 100 mm) alors que pour la fréquence 2450 MHz, il se situe à  $x_{O_2} = 0,15\%$  ( $\varnothing$  interne 60 mm).

Enfin, une étude spectroscopique comparative en fonction du taux d'oxygène entre les deux décharges permettrait de compléter ce travail, notamment au travers des émissions de  $N_2 (C^3\Pi_u)$  [Guer1] [Gord1] permettant d'accéder à la température de rotation (et donc de translation) ainsi qu'à la population de cette espèce.

## 4.5. Comparaison de l'efficacité des traitements hydrophiles

Les performances des deux cavités sont testées vis à vis de l'efficacité du traitement hydrophile en post-décharge sur du polyéthylène (avec  $\Phi_{N_2} = 4 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $P_i = 1500 \text{ W}$  et  $p = 400 \text{ Pa}$ ).

Pour chaque fréquence, un traitement en post-décharge d'un plasma d'azote pur et un en post-décharge d'un plasma d'azote additionné de traces d'oxygène sont étudiés. Le temps de traitement est arbitrairement de  $t = 5 \text{ min}$ . Le taux d'oxygène additionné et la pression  $p = 400 \text{ Pa}$  sont choisis pour obtenir la densité d'azote atomique maximale (Fig.4.29). Des plaques de PEUHMW (30 mm x 30 mm) sont disposées verticalement dans la post-décharge. L'énergie libre de surface est calculée par la méthode géométrique d'Owens (§ Chap.1.2.4.3) à partir des mesures d'angle de contact obtenues par tensiométrie une journée après le traitement. Les solvants utilisés pour cette étude sont l'eau, l'éthanol, l'aniline et le 1,4-dioxane dont la large gamme des valeurs de tensions de surface et de ses composantes (Chap.2 § 2.1.6, Tab.2-1) permet d'obtenir une précision dans le calcul de l'énergie libre de surface du matériau traité.

Les résultats de ces traitements (Tab.4-2) montrent une efficacité accrue en 2450 MHz par rapport au 915 MHz. L'addition de traces d'oxygène augmente le caractère hydrophile du traitement. La composante dispersive des échantillons décroît avec l'augmentation de l'énergie libre de surface (depuis  $29 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour le polyéthylène non-traité jusqu'à  $16 \text{ mJ.m}^{-2}$  en présence d'une post-décharge  $N_2 + O_2$ ). L'augmentation de la mouillabilité a pour origine un accroissement très important de la composante polaire (depuis  $2 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour le polyéthylène non-traité jusqu'à  $38,7 \text{ mJ.m}^{-2}$ ).

	$\Phi_{O_2} / \Phi_{N_2} (\%)$	$\gamma_s (\text{mJ.m}^{-2})$	$\gamma_s^d (\text{mJ.m}^{-2})$	$\gamma_s^p (\text{mJ.m}^{-2})$
915 MHz	0,00	40,4	23,9	16,5
	0,08	49,6	16,1	33,5
2450 MHz	0,00	45,7	23,2	21,9
	0,15	55,5	16,8	38,7

Tableau 4-2 : Energie libre de surface et ses composantes du PEUHMW traité en post-décharge d'azote additionné ou non d'oxygène.

Nous observons qu'à l'augmentation de  $\gamma_s$  correspond en post-décharge une intensification de l'émission de Lewis-Rayleigh, aussi la valeur de  $\gamma_s^p$  est portée en fonction des densités d'azote atomique maximales obtenues dans la post-décharge d'azote en présence de traces d'oxygène (Fig.4-31) et dans celle d'azote uniquement. De façon étonnante nous observons une relation assez proche de la linéarité entre la composante polaire et  $[N(^4S)]$ . Il semblerait que l'efficacité du traitement hydrophile, qui est étroitement liée à la composante polaire du matériau, croît avec la densité d'azote atomique selon une relation linéaire.

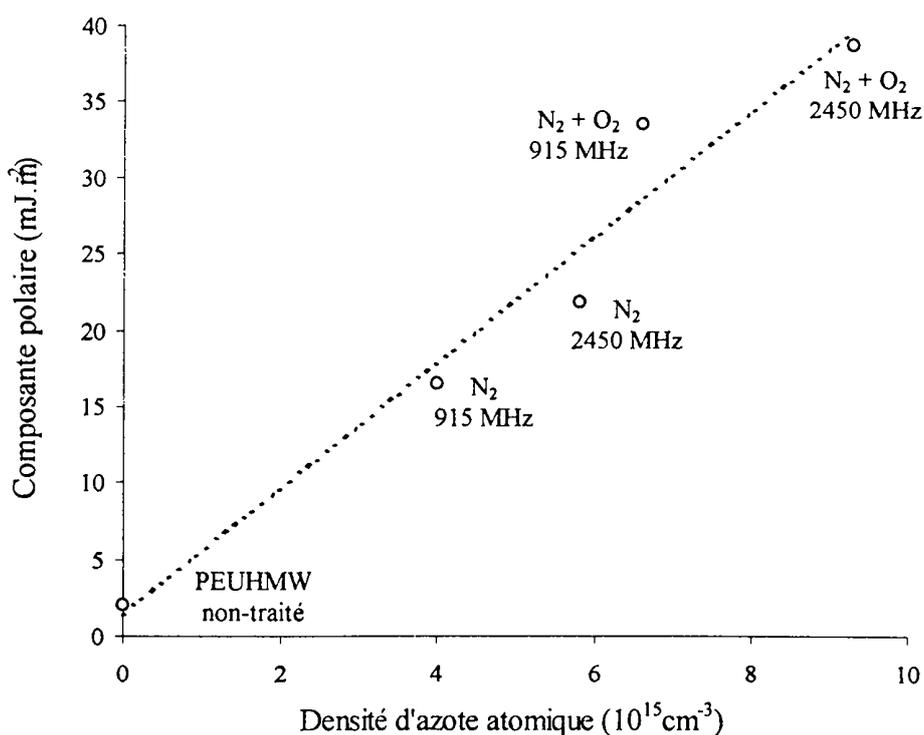


Figure 4-31 :  $\gamma_s^p$  du PEUHMW traité en post-décharge (915 MHz et 2450 MHz) en fonction de la densité d'azote atomique.

Dans nos conditions de traitement, cette relation n'est vérifiée que lorsque l'addition d'oxygène dans la décharge se limite à des traces ( $\Phi_{\text{O}_2} / \Phi_{\text{N}_2} \sim 0,1\%$ ). Ces très faibles débits d' $\text{O}_2$  influencent uniquement la densité d'azote atomique (qui croît) mais jouent un rôle négligeable dans le degré d'oxydation des groupements greffés en surface du polyéthylène. Il conviendrait de vérifier cette observation par d'autres acquisitions.

## 5. Conclusion

L'étude de faisabilité a mis en évidence, qualitativement, une augmentation importante de la mouillabilité des pointes d'écriture traitées en post-décharge d'un plasma d'azote. L'efficacité du traitement hydrophile au coeur du réseau poreux de ces pièces en polyéthylène est très sensible à la diffusion des espèces actives de la phase gaz, elle se limite à une épaisseur équivalente à deux ou trois couches d'échantillons lorsqu'ils sont disposés en vrac. Aussi, un dispositif de brassage des pièces a été intégré lors de la conception du réacteur industriel de plus grand volume. Cette enceinte offre une capacité de production de plus de 10 000 pointes par cycle.

L'efficacité de l'encre des pointes, en fonction de différents paramètres de traitement, est évaluée par le calcul de l'énergie libre de surface calculée sur des matériaux plans placés dans le dispositif de brassage avec une charge de pointes. La mouillabilité du polyéthylène traité

apparaît directement liée à l'accroissement de la composante polaire,  $\gamma_s^p$ , de l'énergie libre de surface. La composante dispersive  $\gamma_s^d$  présente une évolution opposée à celle de  $\gamma_s^p$ . Une durée de traitement ou un débit d'azote importants ( $t > 5$  min. et  $\Phi > 3$  L.min<sup>-1</sup>) semblent induire un accroissement du taux de réticulation en surface qui conduit à l'augmentation de  $\gamma_s^d$ .

La mouillabilité semble évoluer dans le même sens que la densité d'azote atomique de la post-décharge ainsi, les paramètres du plasma favorisant N(<sup>4</sup>S) augmentent l'efficacité du traitement hydrophile. L'ajout de trace d'oxygène ( $\Phi O_2 / \Phi N_2 < 0,2$  %) intensifie la densité de N(<sup>4</sup>S) : la réaction d'ionisation associative  $N_2^* + N_2^* \rightarrow N_4^+ + e^-$  est inhibée en présence d'O<sub>2</sub>, comme la production d'électrons s'en trouve diminuée, le champ électrique de maintien augmente, ce qui induit une production d'azote atomique plus efficace à partir de ces électrons plus énergétiques.

La conception d'une cavité parallélépipédique en mode TM<sub>110</sub> a permis de concevoir une nouvelle source plasma de grande section ( $\varnothing$  100 mm) en 915 MHz. L'utilisation d'un refroidissement de la décharge par circulation de liquide réfrigéré nous a permis de calculer que 70% de la puissance micro-onde transmise au plasma est perdue sous forme thermique. L'énergie restante semble être essentiellement sous forme vibrationnelle (voir à ce propos le développement de l'article en annexe de Plasma Source) La densité atomique de  $4.10^{15}$  cm<sup>-3</sup> mesurée par dosage au monoxyde d'azote dans la post-décharge lointaine d'azote est comparable, pour une gamme de pression de 150 à 1330 Pa, à celle obtenue avec une source de référence en 2450 MHz.

## Conclusion

Ce travail a été initié par la volonté d'innover d'un industriel soucieux de conserver, voire d'accroître, ses parts de marché dans le secteur très concurrentiel de l'article d'écriture grand public. Cet objectif a stimulé la recherche de produits de substitution des pointes d'écriture et des chicanes actuellement utilisées. De plus, stratégiquement, la maîtrise des procédés de fabrication était un but supplémentaire pour l'entreprise car elle permettrait de diminuer la dépendance de sa production vis à vis des fournisseurs de ces pièces. La pointe et les chicanes assurent respectivement le transport par capillarité de l'encre jusqu'au support d'écriture et la régulation du débit afin d'éviter la coulure de l'article lors de son échauffement, provoqué par la prise en main de son utilisateur.

L'utilisation de corps poreux en polyéthylène de mouillabilité définie permet de répondre à ces attentes industrielles. Cependant, elle pose le problème de la modification contrôlée de la mouillabilité au sein d'un réseau de pores : d'une part, la nécessité d'augmenter la mouillabilité des pointes vis à vis d'encres à l'eau et d'autre part, l'acquisition d'une mouillabilité décroissante du centre à la périphérie des manchons (se substituant aux chicanes) par rapport à des encres à l'alcool. Le choix des traitements par plasmas froids basse pression nous a permis de relever ce défi tout en répondant aux contraintes économiques.

Nos investigations dans les traitements hydrophobes par décharge en radiofréquence de gaz fluorés nous ont amenés à ne retenir, pour nos applications sur les manchons, que des précurseurs ne polymérisant pas, tel  $CF_4$ . En effet la pénétration par diffusion des espèces réactives de gaz polymérisables, à l'exemple de  $C_3F_6$  et de  $C_6F_{14}$ , se limite à la périphérie des manchons, la diffusion est trop faible pour prétendre traiter le cœur des pièces poreuses. L'addition d'hydrogène dans la décharge inhibe les réactions de gravure en réduisant le fluor atomique présent dans la phase gaz, l'effet résultant de cet ajout est de privilégier le dépôt de film fluoré en surface du matériau, ce phénomène est confirmé par spectroscopie IRTF, une intensification des bandes d'élongation des groupements  $CF_x$  est observée.

L'utilisation de faible durée de traitement en décharge de  $CF_4$  permet de parvenir au gradient recherché d'énergie libre de surface. Les mesures des longueurs d'écriture effectuées sur des marqueurs indélébiles montés avec ces manchons ainsi traités, soumis à des passages successifs de froid et de chaud, montrent une absence de coulure, une complète utilisation de l'encre du réservoir et des débits réguliers d'utilisation de l'encre. Aussi, le remplacement des chicanes préexistantes par des pièces frittées ayant acquis un gradient radial d'anti-mouillabilité est pleinement validé.

L'adaptation d'un tambour rotatif au réacteur de décharge nous a permis de fluorer des poudres de PE. Ce résultat nous a incités à envisager, comme second procédé d'élaboration des manchons, le frittage de ces poudres hydrophobes. Néanmoins, la

perte du caractère anti-mouillable observée lors du chauffage ferme cette voie. Des mesures par XPS couplées à de la tensiométrie ont mis en évidence que ce phénomène s'explique par des réactions d'oxydation et de réorientation irréversible des chaînes macromoléculaires de surface portant les groupements fluorés de l'extérieur vers le coeur du matériau.

La diffusion des espèces fluorées au sein du réseau macroporeux des manchons est la clé de la réussite du traitement hydrophobe. La faisabilité du traitement sur des lots de 100 pièces étant démontrée, elle ouvre la porte à la conception de réacteurs de plus grande capacité utilisables en production industrielle. Bien entendu ce procédé autorise l'extension à d'autres matériaux de porosité et de dimensions différentes de celles de nos échantillons (domaine de la microfiltration, imperméabilisation des textiles, ...). Dans le domaine des articles d'écriture qui nous intéresse tout particulièrement, la rétention de l'encre dans les réservoirs des stylos à bille est l'exemple de problème qui pourrait être résolu. La grande longueur et la section relativement faible de ces pièces tubulaires nécessitent une diffusion efficace des espèces réactives du traitement.

Le second objectif de notre travail a été la mise au point d'un traitement permettant l'encrage de pointes frittées en PE. Initialement, les encres mouillent médiocrement ces matériaux, le caractère hydrophobe du PE explique l'absence d'ascension capillaire constatée lorsque l'extrémité des pointes est plongée dans une coupelle d'encre. Les précédents travaux du laboratoire dans le domaine de l'activation de surface de polymères par un traitement en post-décharge d'un plasma d'azote nous ont amenés tout naturellement à choisir ce procédé pour traiter les pointes d'écriture.

Réalisée dans un réacteur de laboratoire, une première étape a validé la faisabilité du traitement et mis en évidence la limite de diffusion des espèces actives à deux ou trois couches de pièces lorsqu'elles sont disposées en vrac. Une enceinte industrielle de grand volume (300 L) d'une capacité de 12000 pièces a été réalisée. Le problème de la pénétration des espèces et d'homogénéité du traitement est contourné en utilisant un panier rotatif contenant les articles à traiter.

Une étude par tensiométrie de l'influence de différents paramètres du plasma a permis d'optimiser le cycle de traitement. L'augmentation de la mouillabilité est liée à la composante polaire,  $\gamma_s^P$ , de l'énergie libre de surface. Le dosage par NO de la densité d'azote atomique  $N(^4S)$  dans la post-décharge couplé à des mesures d'angles de contact font apparaître une proportionnalité entre  $\gamma_s^P$  et la densité de  $N(^4S)$ . L'addition de traces d'oxygène dans la décharge d'azote permet d'augmenter considérablement la densité d'azote atomique (de près de 60% dans nos conditions) et par delà d'accroître l'efficacité du traitement hydrophile. L'augmentation de la composante dispersive constatée pour des durées de traitement ou des débits d'azote croissant semblent fonction de phénomènes de dégradation voire de réticulation de la surface du PE.

Soulignons enfin que la confirmation de la relation établie entre la densité d'azote atomique en post-décharge et l'efficacité du traitement hydrophile permettrait dans les procédés industriels d'accéder à une mesure quantitative de l'efficacité du procédé à

partir d'une simple mesure spectroscopique in-situ et en continu de l'intensité de l'émission jaune de Lewis-Rayleigh proportionnelle au carré de la densité de N (<sup>4</sup>S).

La conception d'une nouvelle cavité résonnante et la caractérisation par spectroscopie d'émission UV-visible de cette source plasma de grande section (Ø 100 mm) en fréquence micro-onde 915 MHz complète cette étude. Le bilan thermique de la décharge à partir des mesures d'élévation de température du fluide réfrigérant le tube plasma détermine que 70 % de la puissance est dissipée thermiquement, le restant de l'énergie est principalement sous forme vibrationnelle et d'énergie de dissociation. La densité d'azote atomique mesurée en post-décharge ( $4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) est comparable à celle obtenue à même puissance avec une autre source plasma micro-onde. Moyennant un système de refroidissement performant du tube à décharge, la répartition de la puissance sur une grande section autoriserait l'utilisation de très grande puissance (> 10 kW) permettant une production efficace d'azote atomique. Sachant que le développement de volumes plus importants des chambres de traitement en post-décharge d'azote est dépendant de la source plasma, la configuration étudiée permettrait certainement le passage à des volumes d'enceintes de traitement supérieur à  $10 \text{ m}^3$ .

## Bibliographie

---

- [Agos1] R. d'Agostino, F. Cramarossa, V. Colaprico, R. d'Ettole, *J. Appl. Phys.*, 54-3 (1983), pp. 1284-1288
- [Agos2] R. d'Agostino, *Plasma Deposition Treatment, and Etching of Polymers*, Academic Press Ed. (1990), San Diego (USA).
- [Agos3] R. d'Agostino, P. Capezzuto, G. Bruno, F. Cramarossa, *Pure Appl. Chem.*, 57-9 (1985), pp. 1287-1298
- [Agos4] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, E. Desimoni, L. Sabbatini, P. Zambonin, G. Caporiccio, *Thin Solid Films*, 143 (1986), pp. 163-175
- [Agos5] R. d'Agostino, F. Cramarossa, F. Illuzzi, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987), p. 2754
- [Amou1] J. Amouroux, F. Arefi, S. Mournet, N. Laidani, P. Spartacus, A. Gicquel, XI Congreso Internacional de Electrotermia, 3-7 Sept. 1988, Malaga, Espagne, pp. 1-16
- [Amou2] S. Mournet, F. Arefi, M. Goldman, J. Amouroux, 9<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chemistry, 4-8 Sept. 1989, Pugnochiuso, Italy
- [Amou3] N. Shahidzadeh, M. Chehimi, F. Arefi, N. Foulon, J. Amouroux, M. Delamar, *Colloids and Surfaces : Part A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 105 (1995), pp. 277-289
- [Amou4] N. Shahidzadeh, F. Arei, J. Amouroux, *J. Mater.*, 5-2 (1995), pp. 229-236
- [Amou5] N. Shahidzadeh, F. Arefi, M. Chehimi, J. Amouroux, *Surface science*, 352-354 (1996), pp. 888-892
- [Amou6] N. Shahidzadeh, M. Chehimi, F. Arefi, J. Amouroux, M. Delamar, *Plasmas and Polymers : Intern. Interdisci. J.*, Vol.1, 1 (1996) , pp. 27-45
- [Atki1] R. Atkinson, D. Baulch, R. Cox, R. Hampson, J. Ker, M. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26-6 (1997), pp. 1329-1500
- [Asfa1] K. Asfadjani, C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand et L. Caburet, Brevet, "*Procédé de traitement d'un element de conditionnement, notamment à usage médical et pharmaceutique; élément de conditionnement ainsi traité*", BF 95/05333 (1995).
- [Bah11] I.J. Bahl, *Handbook of microwave and optical components*, Vol.1, Ed. Kai Chang, New-York : Wiley Interscience press (1989).
- [Berg1] J. Berg, E. A. Vogler, *Wettability*, Marcel Dekker Ed. (1993), pp.183-250

- [Bock1] S. Bockel, A.M. Diamy, A. Ricard, *Surface and Coating Tech.*, 74-75 (1995), pp. 474-478
- [Bock2] S. Bockel, D. Ablitzer, H. Michel, A. Ricard, *XXXIII ICPIG Proc.*, IV, 17-22 July Toulouse (France), (1997), pp. 200-201
- [Brak1] J. Van Brakel, S. Modry, M. Svata, *Powder Tech.*, 29, (1981), pp. 1-12
- [Buck1] G. Buckton, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7-3 (1993), pp. 205-219
- [Cacc1] M. Cacciatore, M. Capitelli, C. Gorse, *Chemical Physics*, 66 (1982), pp. 141-151
- [Chan1] C. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Publishers, New York (1994).
- [Char1] J. Charpin, B. Rasneur, *Mesures de surfaces spécifiques, Techniques de l'ingénieur*, P 1045
- [Chau1] M. Chaudhury, *Materials Science and Engineering*, R16, 19-3 (1996), pp. 97-159
- [Chen1] Y. Chen, C. Helm, J. Isrelachvili, *J. Physical Chemistry*, 95-26 (1991), pp. 10736-10747
- [Chen2] R. Chen, V. Gorelik, M.S. Silverstein, *J. Applied Polym. Sci.*, 56 (1995), pp. 615-623
- [Chen3] R. Chen, M.S. Silverstein, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 34 (1996), pp. 207-216
- [Clar1] G. Clarotti, F. Schue, J. Sledz, K.E. Geckeler, W. Göpel, A. Orsetti, *J. Membrane Sci.*, 61 (1991), pp. 289-301
- [Clar2] G. Clarotti, D. Flösch, K.E. Geckeler, W. Göpel, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 31 (1993), pp. 1779-1788
- [Clar3] D. Flösch, G. Clarotti, K.E. Geckeler, F. Schue, W. Göpel, *J. Membrane Sci.*, 73 (1992), pp. 163-172
- [Clar4] P. Coussot-Rico, G. Clarotti, A. Ait Ben Aoumar, A. Najimi, J. Sledz, F. Schue, R. Quatrefages, *Eur. Polym. J.*, 30-11 (1994), pp. 1327-1333
- [Clar5] D. Clark, W. Brennan, *J. Elect. Spect. Rel. Phenom.*, 41 (1986) pp. 399-410
- [Cost1] P.M. Costanzo, R.F. Gieze, C.J. Van Oss, *J. Adhesion Science Tech.*, 4-4 (1990), pp. 267-275
- [Cour1] A. Courtot, Thèse n° 96PA066527, Paris VI, France (1996).

- [Dalg1] A. Dalgarno, *Atomic and molecular processes*, Academic Press, New York (1962)
- [Damm1] H. Van Damme, A. Hogt, J. Feijen, *J. Colloid Interf. Sci.*, 114-1 (1986), pp. 167-172
- [Douc1] A. Doucouré, C. Guizard, J. Durand, R. Berjoan, L. Cot, *J. Membrane Sci.*, 117 (1996), pp. 143-150
- [Dupe1] Dupeyrat, *Phénomènes d'interface - Agents de surface*, Institut Français du Pétrole, Ed. technip (1989), pp. 51-66
- [Dupr1] A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villars Imprimeur, Paris (1869), p. 368
- [Dupr2] C. Dupret, P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *Rev, Sci, Instrum.*, 65-11 (1994), pp. 3439-3443.
- [Dupr3] C. Dupret, C. Hoyez, O. Dessaux, P. Goudmand, Brevet européen, "*Dispositif de production d'un plasma*", EP91/402057-3 (1991).
- [Flag1] R. Flagan, J. Appleton, *J. Chem. Phys.*, 56-3 (1972), p.1163
- [Fowk1] F. Fowkes, *Industrial Eng. Chem.*, 56-12 (1964), pp 40-52
- [Fowk2] F. Fowkes, F. Riddle, W. Pastore, A. Webe, *Colloids surfaces*, 43 (1990), pp. 367-387
- [Germ1] C. Germain, D. Sage, P. de Saint-Romain, *Journée Mouillabilité - Angles de contact*, le 06/05/1993, Nemours.
- [Gilm1] R. Laher, F. Gilmore, *J. Phys. Chem.*, 20-4 (1991), p.686
- [Gilm2] R. Laher, F. Gilmore, P. Espy, *J. Phys. Chem.*, 21-5 (1992), pp. 1005-1107
- [Gong1] B. Gongjian, W. Yunxuan, H. Xingzhou, *J. Applied Polymer Science*, 60 (1996), pp. 2397-2402
- [Good1] R.J. Good, L.A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960), pp. 561-565
- [Good2] R.J. Good, *J. Colloid Interface Science*, 59 (1977), pp. 398-419
- [Good3] R.J. Good, Li Kuang Shu, Hung-Chang Chiu, C.K. Yeung, *J. Adhesion*, 59 (1996), pp. 25-37
- [Good4] *Catalogue commercial 1996/97 de la société Goodfellow*, p. 492

- [Gord1] B. Gordiets, F. Ferreira, V. Guerra, J. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, M. Vialle, IEEE Transactions on plasma science, 23-4 (1995), pp. 750-767
- [Gors1] C. Gorse, M. Capitelli, J. Appl. Phys., 62 (1987), p. 4072
- [Gran1] A. Granier, K. Henda, R. Safari, D. Chereau, P. Leprince et J. Marec, Laboratoire de Physique des gaz et des plasmas, Rapport Interne, LP 258 (1992), Université de Paris Sud - Centre d'Orsay
- [Grun1] K. Grundke, M. Boerner, H-J. Jacobasch, Colloids and surfaces, 58 (1991), pp. 47-59
- [Guer1] V. Guerra, L. Loureiro, Plasma Sources Sci. Technol., 6 (1997), pp. 373-385
- [Guer2] V. Guerra, L. Loureiro, J. Phys. D : Appl. Phys., 28 (1995), pp. 1903-1918
- [Hodg1] K. T. Hodgson, J.C. Berg, J. Colloid Interface Science, 121-1 (1988), pp. 22-31
- [Hoye1] C. Hoyez, Thèse n°1265, Lille I, France (1994).
- [Hoye2] C. Hoyez, C. Jama, O. Dessaux, B. Mutel, P. Goudmand, J. Grimblot, L. Gengembre, B. Dreviron, S. Vallon, CIP'95 International Colloquium on plasma processes, Antibes, 11-14 Juin 95, pp.126-129
- [Hoye3] C. Hoyez, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, L. Gengembre, 12th ISPC Minneapolis Minnesota, 21-25 August 95, pp.167-172
- [Hube1] K. Huber, G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold company (1979).
- [Hütt1] K.J. Hüttinger, S. Höhmann-Wien, M. Sciferling, Carbon, 29 (1991), pp.449-455
- [Ip1] S.W. Ip, J.M. Toguri, J. Materials Science, 29 (1994), pp.688-692
- [Jama1] C. Jama, Thèse n°1554, Lille I, France (1995).
- [Jama2] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot, Surf. Interface Analysis, 18 (1992), pp. 751.756.
- [Jasp1] J.J. Jasper, J. Phys. Chemistry, Reference Data 1 (1972), pp. 841-864
- [Joll1] J. Jolly, J. de Phys. III (France), 5 (1995), pp. 1089-1114
- [Kata1] Y. Katano, H. Tomono, T. Nakajima, Macromolecules, 27 (1994), pp. 2342-2344
- [Kauf1] F. Kaufman, J.R. Kelson, *7<sup>th</sup> Internatinal Symposium on Combustion*, (Oxford) Oxford University Ed., (1958), p. 53

- [Kim1] Y. C. Kim, M. Boudart, *Langmuir*, 7 (1991), pp. 2999-3005
- [Kuzu1] M. Kuzuya, A. Noguchi, Y. Tanaka, K. Sawada, D-T. Yang, Y. Yanagihara, K. Kamiyaya, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chemistry*, 2 (1989), pp. 209-214
- [Kwok1] D.Y. Kwok, C.J. Budziak, A.W. Neumann, *J. colloid and interface Sci.*, 173 (1995), pp. 143-150
- [Leco1] P. Lecomte du Nouy, *J. Gen. Physiol.*, 1 (1919), pp. 521-524
- [Lee1] Y. Lee, S. Ihm, J. Shim, J. Kim, C. Cho, Y. Sung, *Polymer*, 36-1 (1995), pp. 81-85
- [Loft1] A. Loftus, P. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6 (1977), p. 1
- [Mang1] V. Mangipudi, M. Tirrell, A. Pocius, *Langmuir*, 11 (1995), pp. 19-23
- [Moro1] N. Morosoff, H. yasuda, E. Brandt, C. Reilley, *J. Applied Polymer Science*, 23 (1979), pp. 3449
- [Morr1] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Langmuir*, 5 (1989), pp. 872-876
- [Morr2] M. Morra, E. Occhiello, L. Gila, F. Garbassi, *J. Adhesion*, 33 (1990), pp. 77-88
- [Morr3] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Advances in colloid and interface science*, 32 (1990), pp. 79-116
- [Morr4] E. Occhiello, M. Morra, P. Cinquina, F. Garbassi, *Polymer*, 33-14 (1990), pp. 3007-3015
- [Morr5] E. Occhiello, M. Morra, F. Garbassi, *Applied Surface Science*, 47 (1991), pp. 235-242
- [Morr6] E. Occhiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi, P. Humphrey, *J. Applied Polymer Science*, 42 (1991), pp. 551-559
- [Morr7] V. Di Ruocco, M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 194 (1992), pp. 189-200
- [Mura1] H. Murase, K. Nanishi, H. Kogure, T. fujibayashi, K. Tumura, N. Haruta, *J. Applied Polymer Science*, 54 (1994), pp.2051-2062
- [Mute1] B. Mutel, Thèse n°704, Lille I, France (1986).
- [Mute2] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot, 20, *Surf. Interface Analysis* (1993), pp. 283-289.
- [Nein1] B. Le Neindre, *Techniques de l'ingénieur*, K475, pp.1-13

- [Norm1] C. Normand-Chave, Thèse n°91PA112210, Orsay (1991).
- [Oehr1] G. Oehrlein, H. Williams, *J. Appl. Phys.*, 62-2 (1987), pp. 662-672
- [Okam1] Y. Okamura, M. Tagawa, K. Gotoh, M. Sunaga, T. Tagawa, *Colloid Polym. Sci.*, 274 (1996), pp. 628-633
- [Oss1] C.J. Van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *Langmuir*, 4 (1988), pp.884-891
- [Oss2] C.J. Van Oss, R.J. Good, H.J. Busscher, *J. Dispersion Science and Technology*, 11-1, (1990), pp.75-81
- [Oss3] C.J. Van Oss, R.F. Giese, Z. Li, K. Murphy, J. Norris, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6-4 (1992), pp.413-428
- [Oss4] C.J. Van Oss, *Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 78 (1993), pp.1-49
- [Oste1] M. Osterhold, K. Armbruster, *European Coatings Journal*, 1-2, (1994), pp.8-12
- [Owen1] D. Owens, R. Wendt, *J. Applied Polymer Science*, 13 (1969), pp. 1741-1747
- [Pfen1] E. Pfender, Y.C. Lee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 30 (1984), pp. 141-150
- [Pipe1] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 88-11 (1988), pp. 6911-6921
- [Pipe2] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 91-2 (1989), pp. 864-873
- [Pipe3] L. G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 97 (1992), pp. 270-275
- [Plai1] A. Plain, A. Ricard, *Physics Letters*, 95A-5 (1983), pp. 235-238
- [Ponc1] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.C. Brosse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 8 (1994), pp. 455-468
- [Ponc2] F. Poncin-Epaillard, B. Pomepui, J.C. Brosse, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 31 (1993), pp. 2671-2680
- [Rapa1] D.E. Rapakoulias, D.E. Gerassimou, D. Mataras, S. Cavadias, *VDI Berichte*, 1166 (1995), pp. 65-71
- [Ratn1] B.D. Ratner, A. Chilkoti, D.GH. Castner, *Clinical Materials*, 11 (1992), pp. 25-36
- [Ratn2] B. D. Ratner, E. Johnston, *J. Electron Spectroscopy Related Phenomema*, 81 (1996), pp. 303-317

- [Rica1] A. Ricard, A. Popescu, A. Baltog, C.P. Lungu, G. Musa, 12<sup>th</sup> European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases (1994), Noordwikerhout, The Netherlands, pp. 410-411
- [Roux1] J. Roux, D. Paul, M. Arendt, Y. Yuan, I. Cabasso, *J. Membrane Sci.*, 94 (1994), pp. 143-162
- [Schl1] L.A. Schlie, R.D. Rathde, E.A. Dunkle, *Rev. Sci. Instrum.*, 62-2 (1991), pp. 381-391
- [Sies1] H.W. Siesler, K. Holland-Mortz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Practical spectroscopy series, vol. 4, Marcel Dekker Inc., New-York (1980).
- [Stro1] M. Stobel, C. Dunatov, J.M. Srobel, C.S. Lyons, S.J. Perron, M.C. Morgen, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 3-5 (1989), pp. 321-335
- [Stro2] M. Strobel, S. Corn, C. Lyons, G. Korba, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 25 (1987), pp. 1295-1307
- [Supi1] P. Supiot, Thèse n°1200, Lille I, France (1993).
- [Supi2] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *J. Phys. D : Applied Phys.*, 28 (1995), pp. 1826-1839
- [Supi3] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *High Temp. Chem. Processes*, 4 (1995), pp. 67-73
- [Tals1] A. Talsky, V. Zvonicek, Europhysics conference abstracts, 13<sup>th</sup> European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases (1996), Poprad, Slovakia, pp. 325-326
- [Teas1] J.P. Teas, *J. of Paint Technology*, 40-516 (1968), pp. 19-25
- [Thou1] L. Thourel, *Circuits passifs*, Cepadues Ed. (Toulouse), Vol.1 (1988)
- [Trno1] J. Trnovec, J.P. Deville, A. Scheuer, R. Jurani, 13<sup>th</sup> European Sectional Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases (1996), Poprad, Slovakia, pp. 327-328
- [Ulbr1] M. Ulbricht, G. Belfort, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56 (1995), pp. 325-343
- [Ulbr2] M. Ulbricht, G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, 111 (1996), pp. 193-215
- [Uyam1] Y. Uyama, H. Inoue, K. Ito, A. Kishida, Y. Ikada, *J. colloid and interface Sci.*, 141-1 (1991), pp. 275-279
- [Wang1] Y. Wang, C. Chen, M. Yeh, G. Hsiue, B. Yu, *J. Membrane Sci.*, 53 (1990), pp. 275-286

- [Wash1] E.W. Washburn, Proc. Nat. Acad. Sci., 7 (1921), pp. 115-116
- [Wash2] E.W. Washburn, Physical review, Second series, XVII-3 (1921), pp. 273-283
- [Wenz1] R.N. Wenzel, Industrial Eng. Chem., 28 (1936), pp. 988-994
- [Wilh1] L. Wilhelmy, Annal Physik, 119 (1863), N°6
- [Wink1] C. Winkler, A. Nelson Wright, *Active nitrogen*,  
E. M. Loebel Ed., Academic Press (1968), New-York.
- [With1] G. de With, H.J. Glass, J. Eur. Ceramic Soc., 17 (1997), pp. 753-757
- [Wu1] S. Wu, J. Adhesion, 5 (1973), pp. 39-55
- [Xie1] X. Xie, T.R. Gengenbach, H.J. Griesser, J. Adhesion Sci. Technol.,  
6-12 (1992), pp. 1411-1431
- [Yama1] T. Yamashita, J. Chem. Phys., 70-9 (1979), pp. 4248-4253
- [Yasu1] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York (1985).
- [Yasu2] T. Masuoka, H. Yasuda, J. of Polymer Science : Polymer Chem.,  
20 (1982), pp. 2633-2642
- [Yasu3] T. Yasuda, T. Okuno, K. Yasuda, H. Yasuda, J. of Polymer Science : Part B :  
Polymer Physics, 26 (1988), pp. 1781-1794
- [Yasu4] Y. Iriyama, T. Yasuda, D.L. Cho, H. Yasuda,  
J. Applied Polymer Science, 39 (1990), pp. 249-264
- [Yasu5] H. Yasuda, E.J. Charlson, E.M. Charlson, T. Yasuda, M. Miyama, T. Okuno,  
Langmuir, 7 (1991), pp.2394-2400
- [Yasu6] T. Yasuda, M. Miyama, H. Yasuda, Langmuir, 8 (1992), pp. 1425-1430
- [Yasu7] Y. Iriyama, H. Yasuda,  
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 30 (1992), pp. 1731-1739
- [Yasu8] T. Yasuda, T. Okuno, M. Miyama, H. Yasuda,  
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 32 (1994), pp. 1829-1837
- [Yasu9] E. Krentsel, S. Fusselman, H. Yasuda, T. Yasuda, M. Miyama,  
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 32 (1994), pp. 1839-1845
- [Yasu10] E. Krentsel, H. Yasuda, M. Miyama, T. Yasuda,  
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 33 (1995), pp. 2887-2892

- [Yasu11] Y. lin, H. Yasuda, M. Miyama, T. Yasuda,  
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 34 (1996), pp. 1843-1851
- [Yasu12] Y. lin, H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci., 60 (1996), pp. 2227-2238
- [Youn1] T. Young, Phil. Trans. Royal Society London, 95 (1804), pp. 65-87
- [Zism1] W.A. Zisman, Advances in chemistry, 43 (1963), pp. 1-51

# ANNEXE I

## Calcul de la température vibrationnelle

Dans la post-décharge lointaine, aux deux fréquences micro-onde de 2450 MHz et de 915 MHz, l'intensité des émissions  $I(v', v'')$  des différents niveaux vibrationnels des transitions  $N_2 (B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$  permet d'accéder à la température vibrationnelle,  $T_v$ .

Dans ce sens, en supposant l'équilibre vibrationnel, pour les séquences  $\Delta v = v' - v'' = 4, 3$  et  $2$  de cette transition, les populations  $n(v')$  sont déterminées à partir du spectre expérimental d'émission en prenant en compte la relation suivante :

$$I(v', v'') = \frac{C[\lambda(v', v'')] n(v') A(v', v'')}{\lambda(v', v'')} \quad (I-1)$$

avec	$\lambda(v', v'')$ longueur d'onde de radiation de la transition $C[\lambda(v', v'')]$ constante relative d'appareillage $n(v')$ population relative du niveau vibrationnel $v'$ $A(v', v'')$ probabilité d'émission d'Einstein
------	--

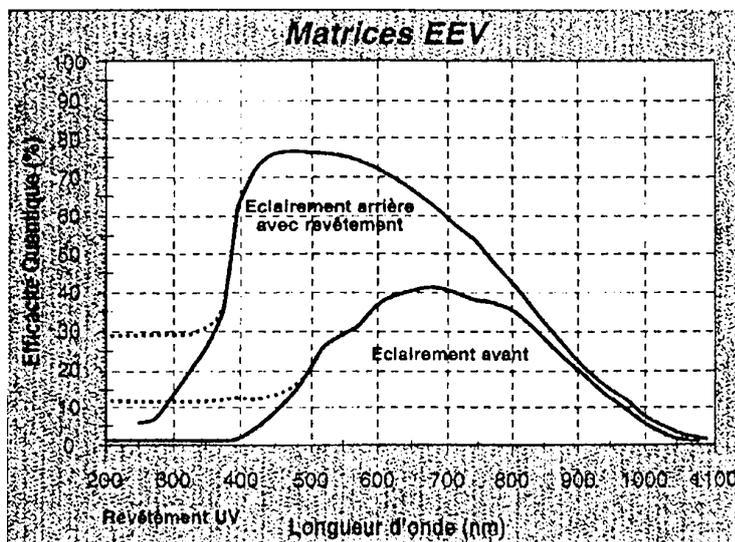


Figure I-1 : Réponse spectrale de la CCD, montage du spectromètre en éclairage avant (données commerciales)

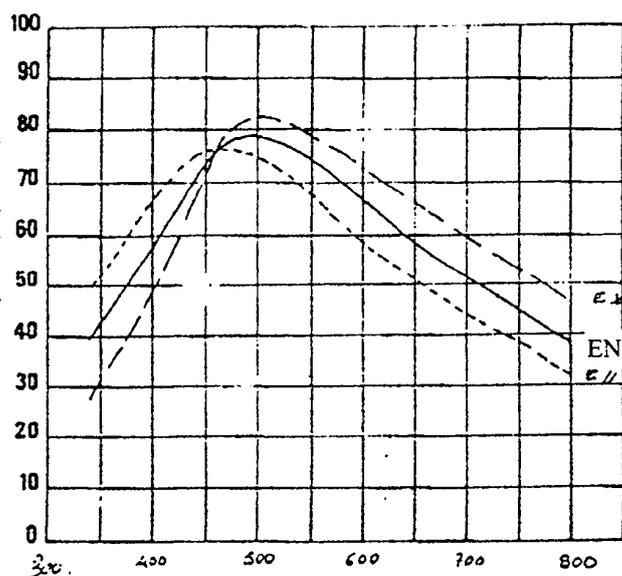


Figure I-2 : Réponse spectrale du réseau éclairé en lumière non-polarisée - EN (données commerciales)

Transition	$\lambda$ (nm)	$A(v', v'')$	Efficacité CCD	Efficacité réseau	$C[\lambda(v', v'')] (u.a)$
12,8	573,3	1,06E+05	31%	70%	0,22
11,7	578,5	9,58E+04	32%	69%	0,22
10,6	583,3	8,13E+04	33%	68%	0,22
9,5	588,3	6,40E+04	34%	68%	0,23
8,4	593,7	4,60E+04	35%	67%	0,23
7,3	599,1	2,93E+04	36%	66%	0,24
6,2	604,6	1,59E+04	37%	65%	0,24
12,9	616,0	3,52E+04	38%	63%	0,24
11,8	622,7	5,58E+04	38%	62%	0,24
10,7	629,6	7,59E+04	38%	61%	0,23
9,6	636,8	9,15E+04	39%	60%	0,23
8,5	644,1	9,91E+04	39%	59%	0,23
7,4	651,7	9,61E+04	40%	58%	0,23
6,3	659,6	8,21E+04	40%	57%	0,23
5,2	667,2	5,95E+04	41%	56%	0,23
4,1	675,3	3,35E+04	41%	55%	0,23
3,0	684,4	1,16E+04	41%	54%	0,22
6,4	723,9	4,60E+04	39%	48%	0,19
5,3	735,1	7,03E+04	39%	47%	0,18
4,2	745,9	8,40E+04	38%	45%	0,17
3,1	758,9	7,61E+04	38%	44%	0,17
2,0	771,5	4,29E+04	38%	42%	0,16

Tableau I-1 : Constante d'appareillage,  $C[\lambda(v', v'')]$ ; longueur d'onde de radiation de la transition,  $\lambda(v', v'')$ ; probabilité d'émission d'Einstein,  $A(v', v'')$  selon les différentes transitions vibrationnelles de  $N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$ .

Pour accéder à la population nous devons expliciter les différentes variables de la relation (I-1) permettant de calculer la population :

- Les longueurs d'ondes des différentes transitions sont connues, des tables regroupent pour une transition déterminée à  $\lambda(v', v'')$  donnée la probabilité d'émission  $A(v', v'')$  [Gilm2].
- La constante relative d'appareillage est fonction de l'angle solide de collection et de la réponse spectrale de la fibre, du réseau et de la CCD. Le volume collecté est constant. Dans notre montage, pour notre gamme de longueur d'onde (560-780 nm), la réponse de la fibre optique en silice fondue est constante et proche de 90%. Les courbes de rendement quantique, selon la longueur d'onde, de la CCD (Fig.I-1, ayant une réponse améliorée dans l'U.V) et du réseau (Fig.I-2, Jobin Yvon, blazé à 500 nm) permettent de calculer  $C[\lambda(v', v'')]$ . Les résultats pour les différentes émissions des niveaux vibrationnels des transitions étudiées de  $N_2(B^3\Pi_g, v' \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'')$  sont regroupés dans le tableau I-1.

Les populations  $[N_2(B^3\Pi_g, v')]$  pour les séquences  $\Delta v = 4, 3$  et  $2$  sont normalisées par rapport à celle du niveau  $v'=6$  commune aux trois séquences. Lorsqu'il y a équilibre vibrationnel, ces populations obéissent à la relation :

$$\frac{[N_2(B^3\Pi_g, v'_1)]}{[N_2(B^3\Pi_g, v'_2)]} = \frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{E_{12}}{k_B T_v}\right) \quad (I-2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K),  $E_{12}$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels de la transition  $E_{12} = E_{v_2} - E_{v_1}$ . L'énergie vibrationnelle s'exprime par  $E_v = hcG_v$  où le terme spectral  $G_v$  des différents niveaux de vibration est calculé jusqu'au quatrième ordre:

$$G_{v'} = \omega_e \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (I-3)$$

avec  $\left\{ \begin{array}{l} \omega_e : \text{fréquence fondamentale de vibration} \\ \omega_e x_e, \omega_e y_e, \omega_e z_e : \text{facteurs liés à l'anharmonicité de la vibration [Gilm1]} \end{array} \right.$

La température de vibration,  $T_v$ , est calculée à partir de la pente de la courbe (Fig.I-3) pour les niveaux  $2 \leq v' \leq 8$  :

$$\ln [N_2(B^3\Pi_g, v')] = -\frac{hcG(v')}{k_B T_v} \quad (I-4)$$

soit  $\left\{ \begin{array}{ll} h & \text{constante de Planck : } 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1} \\ c & \text{célérité de la lumière : } 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \end{array} \right.$

La surpopulation des niveaux vibrationnels  $v' > 8$  s'explique par une recombinaison des atomes d'azote  $N(^4S)$  en  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Des températures vibrationnelles de l'ordre de 4400 K en fréquence 915 MHz et de 4800 K en 2450 MHz sont calculées en post-décharge d'azote avec une puissance incidente micro-onde de 1500 W, une pression de 400 Pa et un débit de  $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $N_2$ .

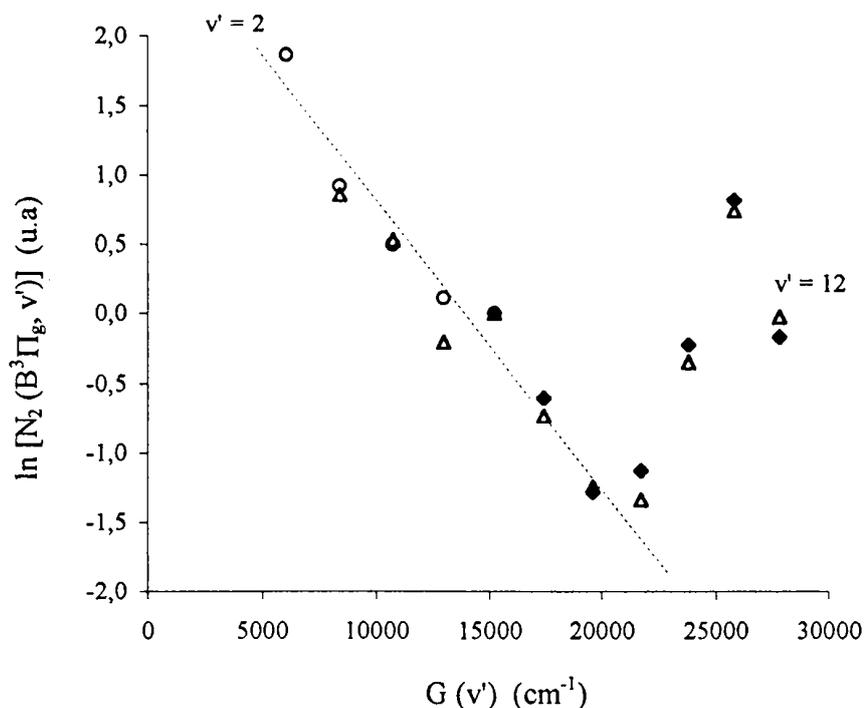


Figure I-3 : Fonction de distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  avec les séquences  $\Delta v = 4$  (◆),  $3$  (Δ) et  $2$  (○).

Nous constatons une faible dispersion des populations qui conforte le calcul de la réponse spectrale relative à partir des seules données commerciales. En toute rigueur nous aurions dû utiliser une source calibrée telle qu'une lampe à Xénon (ou à ruban de Tungstène, ...) pour mesurer  $C[\lambda(v', v'')]$ .

Dans notre étude de la cavité 915 MHz, en décharge, nous calculons pareillement les températures vibrationnelles à partir des FDV déduites du spectre d'émission des transitions  $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$  pour la séquence  $\Delta v = -2$ .

Nous calculons les populations relatives de  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  selon la relation (I-1) où  $C[\lambda(v', v'')]$  est considérée constante pour notre étroit domaine en longueur d'onde (367-380 nm).

Les populations calculées sont normalisées par rapport à celle du niveau  $v' = 0$ . Les résultats sont portés en fonction de  $v'$  (Fig.I-4), la linéarité de la courbe indique une fonction de distribution proche de la loi de Boltzmann qui autorise le calcul de  $T_v$ .

Nous posons 
$$\frac{[N_2(C^3\Pi_u, v'=1)]}{[N_2(C^3\Pi_u, v'=0)]} = \frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_{01}}{k_B T_v}\right) \quad (I-5)$$

Soit 
$$T_v = \frac{h c \Delta G_{v'}}{k_B \ln \frac{N_0}{N_1}} \quad \Delta G_{v'} \text{ est la différence entre les termes spectraux [Gilm1]}$$

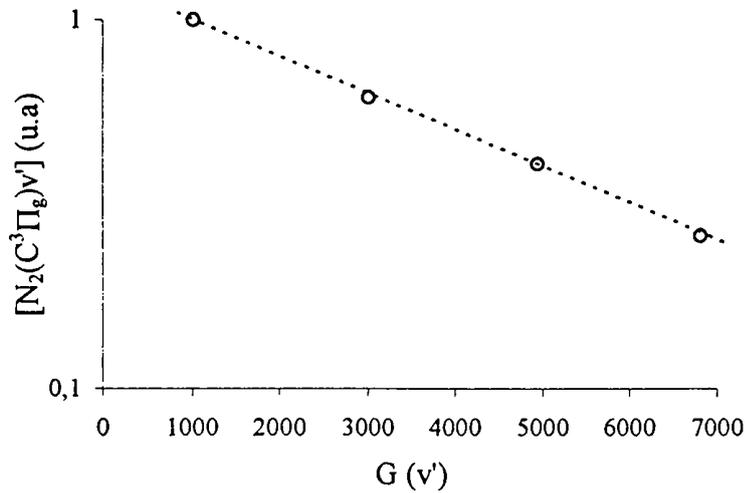


Figure I-4 : Fonction de distribution vibrationnelle de  $N_2(C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v'')$  pour la séquence  $\Delta v = 2$

Des températures vibrationnelles de l'ordre de 11000 à 12500 K sont mesurées au sein de la décharge 915 MHz avec une puissance incidente micro-onde de 1500 W, une pression de 400 Pa et un débit de 4 L.min.<sup>-1</sup> de  $N_2$ .

## ANNEXE II

### Calcul de la température rotationnelle

Dans la décharge micro-onde en 915 MHz, les intensités  $I(K')$  des raies rotationnelles  $K'$  de la transition vibrationnelle  $N_2 (C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2)$ , entre 375 et 381 nm, permettent en supposant l'équilibre rotationnel de calculer la température rotationnelle,  $T_r$  [Plai1] :

$$I(K') = S_r(K') n_0 \exp\left[-\frac{B_0 K'(K'+1)hc}{k_B T_r}\right] \quad (\text{II-1})$$

avec	$n_0$ population [ $N_2 (C^3\Pi_u)$ ] du niveau $v'=0$ $B_0$ constante rotationnelle du niveau $v' = 0$ : $181,48 \text{ m}^{-1}$ [Gilm1] $h$ constante de Planck : $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ $k_B$ constante de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}$ $c$ célérité de la lumière : $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
------	---

Le facteur de Hönl -London  $S_r(K')$  pour des niveaux élevés  $K' > 10$  s'exprime par :

$$S_r(K') = \frac{[K'(K'+2)]^2}{3(K'+1)^3} \quad (\text{II-2})$$

Nous effectuons une approximation sur ce facteur :  $S_r(K') \approx \frac{1}{K'}$  [Norm1]  
 pour  $K'=16$  l'erreur est de 6% par rapport à (II-2).

Ainsi à partir de la structure rotationnelle du spectre expérimental (Fig.II-1), les intensités de toutes les transitions rotationnelles  $K'K''$  (de 2 à 29) sont portées en fonction de  $K'(K'+1)$  sur une échelle logarithmique (Fig.II-2) :

$$\log\left[\frac{I(K')}{K'}\right] \approx -\frac{B K'(K'+1)hc}{K_B T_r} \quad (\text{II-3})$$

La fonction de distribution rotationnelle montre pour  $K' > 22$  que les niveaux rotationnels sont surpeuplés, ils n'obéissent pas à une loi de type Boltzmann, aussi ils ne sont pas pris en compte dans le calcul de  $T_r$ . Outre la remarque faite sur (II-2), les raies de rotation  $K' < 16$  sont mal séparées et leur contribution s'ajoute, ce qui les rend inexploitable [Plai1]. Dans notre exemple la valeur de  $T_r$  obtenue est de 620 K.

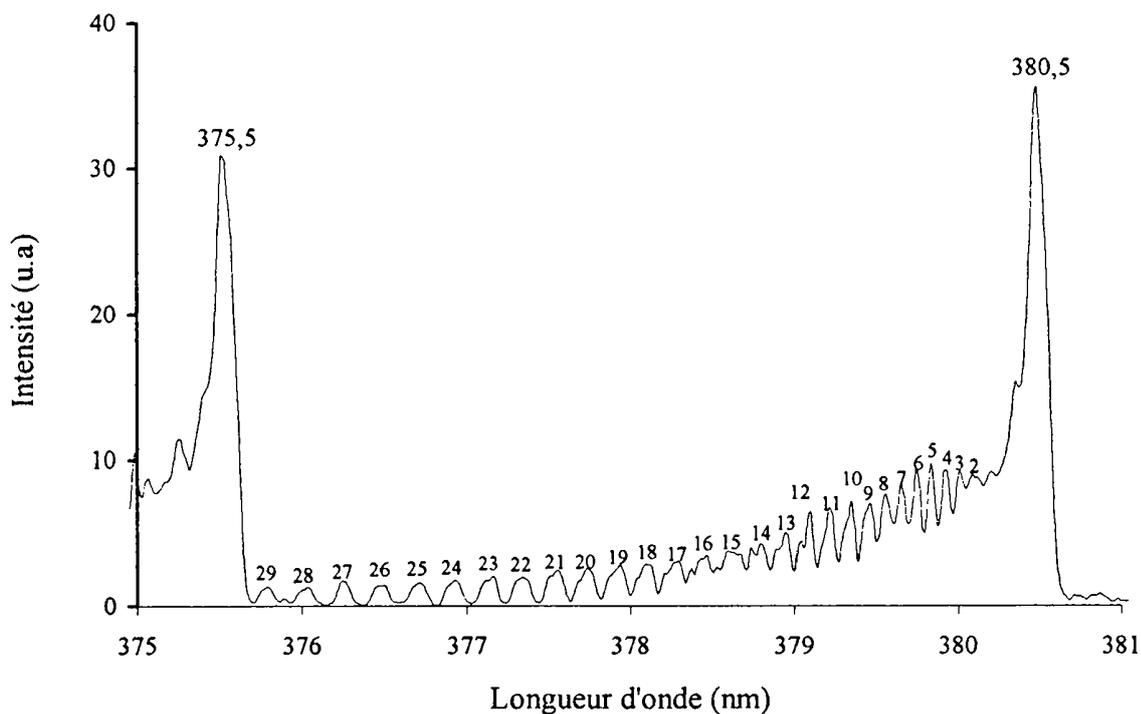


Figure II-1 : Spectre d'émission des niveaux rotationnels  $K'$  de la transition  $N_2(C^3\Pi_u, v'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2)$  avec  $\Phi N_2 = 4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $p=400 \text{ Pa}$  et  $P_1 = 1500 \text{ W}$

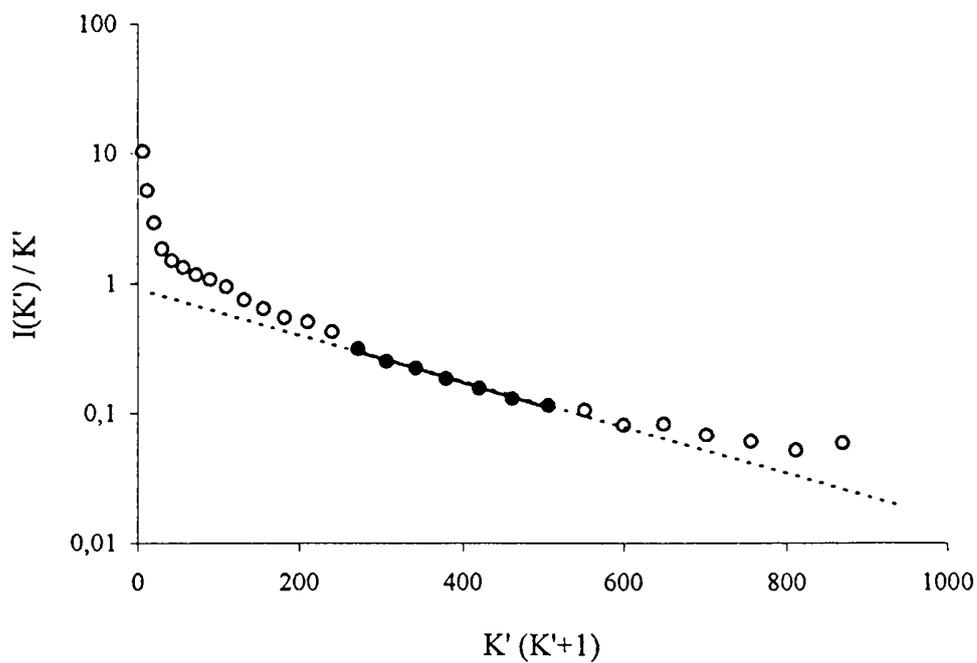


Figure II-2 : Fonction de distribution rotationnelle de  $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$  la pente de la courbe entre les niveaux 16 et 22 permet de calculer  $T_r$ .

## ANNEXE III

### Evaluation de la densité électronique

Le spectre expérimental d'émission (Fig.III-1) des transitions des niveaux vibrationnels  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  nous permet d'accéder à la densité électronique,  $n_e$ .

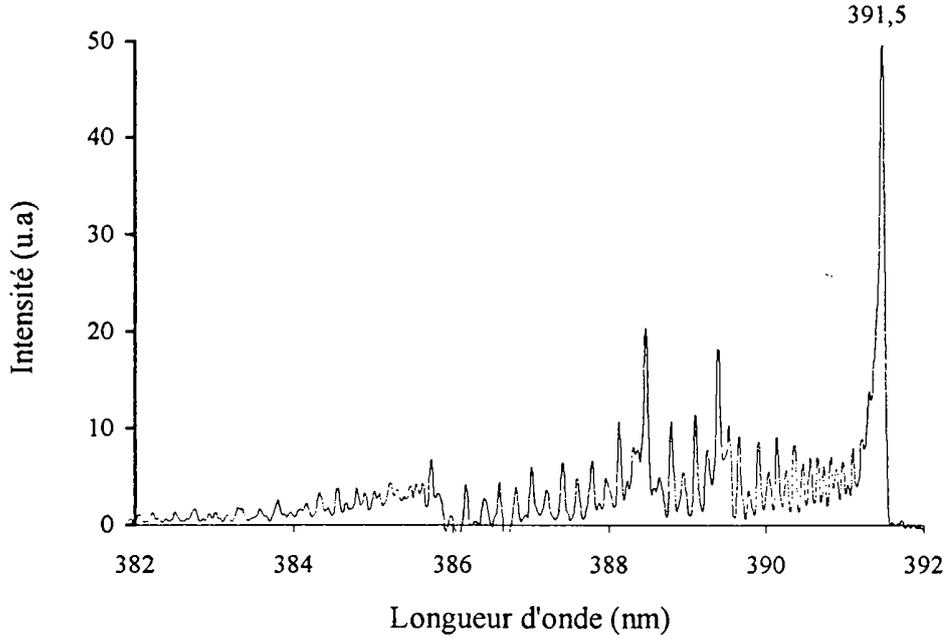
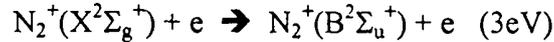


Figure III-1 : Spectre d'émission des transitions  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v=0} \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$

Avant tout, pour notre étude de la population de  $[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]$ , nous devons définir les termes de production et de perte :

- La production de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  s'effectue par impact électronique de  $N_2^+$  à l'état fondamental :



Dans nos conditions de pression élevée, l'excitation s'effectue à partir des ions. En effet, l'excitation à partir d'un neutre, qui nécessite 18 eV, est beaucoup moins probable. Le terme de production s'écrit :

$$\left( \frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_1 = n_e k_e [N_2^+(X^2\Sigma_g^+)] \quad (III-1)$$

où  $k_e$  est définie comme la constante d'excitation, elle est fonction de l'énergie moyenne des électrons lents décrite en première approximation par la température électronique,  $T_e$ , et de l'excitation vibrationnelle de  $N_2^+$  négligée dans cette analyse.

• La perte de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  s'effectue d'une part par transition radiative du premier système négatif (1) :



En définissant  $A^+$  la constante de **déexcitation radiative**,  $A^+ = 1,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  [Loft1][Gilm2], la composante radiative du terme de perte s'écrit :

$$\left( \frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_2 = -A^+ [N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] \quad (\text{III-2})$$

En outre, la composante de **déexcitation collisionnelle** du terme de perte de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$  s'écrit :

$$\left( \frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_3 = -k_c [N_2] [N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] \quad (\text{III-3})$$

avec  $[N_2]$  la concentration des neutres que nous calculons par la loi des gaz parfaits et  $k_c$  la constante de déexcitation collisionnelle.

Soit pour une pression  $p = 400 \text{ Pa}$  et une température du gaz  $T_g \approx T_r = 650 \text{ K}$  nous calculons  $[N_2] = 4,45 \cdot 10^{16} \text{ mol.cm}^{-3}$ . En prenant  $k_c = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [Tell1], nous obtenons  $k_c [N_2] = 3,34 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Nous ne pouvons pas négliger le terme de perte par déexcitation collisionnelle devant la transition radiative. Le système étant stationnaire, le bilan s'écrit :

$$\frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} = \left( \frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_1 + \left( \frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_2 + \left( \frac{d[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)]}{dt} \right)_3 = 0$$

$$[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)] = \frac{n_e k_e [N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]}{A^+ + k_c [N_2]} \approx \frac{n_e^2 k_e}{A^+ + k_c [N_2]} \quad (\text{III-4})$$

Nous posons comme hypothèses pour cette simplification :

- L'évolution des émissions de la transition  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v=0} \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  est représentative de la population de  $[N_2^+(X^2\Sigma_g^+)]$  et permet de déduire la variation de la densité électronique  $n_e$ .

- La température électronique,  $T_e$ , est à peu près constante aussi nous pouvons considérer  $k_e \approx$  constante quelle que soit la position  $z$  sur l'axe longitudinal du tube.

- La pression est constante sur l'axe du tube.

L'émission à 391,5 nm caractérise la tête de bande de  $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ , elle a pour contribution les différents niveaux vibrationnels. La racine carré de l'intensité de cette émission suivant l'axe du tube permet de connaître l'évolution de  $n_e$ .

## Brevets, article et communications

L'ensemble des communications scientifiques attachées à cette étude durant le temps de la thèse sont regroupées ci-après dans cette annexe afin de faciliter leur consultation par le lecteur et lui éviter des démarches de recherche bibliographique. L'importante implication industrielle de ce travail s'est traduite par le dépôt de deux brevets français étendu ou en cours d'extension à l'europe et à l'internationale.

### Brevets industriels :

- *Procédé pour augmenter la mouillabilité d'un corps poreux et dispositif de mise en oeuvre du procédé*, BF n° 96 01700, extensions Europe - Japon - USA 168
- *Procédé pour augmenter l'antimouillabilité d'un corps, corps ainsi traité et ses applications*, BF n° 96 08073, en cours d'extension Europe - Japon - USA. 173

### Publication :

- *Rectangular 915 MHz  $TM_{110}$  Mode plasma cavity : Characterization and diagnostics in dinitrogen*, Plasma sources science and technology (acceptée). 178

*Le document présenté correspond à la version envoyée avant les modifications effectuées suites aux corrections du comité de lecture du journal.*

### Communications avec actes :

- *Study of the Heating Effects on Fluorinated Polyethylene Surfaces*, 5<sup>th</sup> International Conference on Adhesion and Surface Analysis, Loughborough (GB), 31 mars-2 avril 1998. 192
- *Industrial hydrophilic treatment of polyethylene porous material surfaces by far remote plasma. Contact angle studies*, 13<sup>th</sup> International symposium on plasma chemistry, Beijing (Chine), 18-22 août 1997. 197
- *Cold plasma fluorination processes of polyethylene surfaces*, CIP'97, Le Mans, 25-29 mai 1997. 202
- *Surface modifications of polyethylene by cold remote nitrogen plasma : effect of  $NF_3$  addition*, CIP'97, Le Mans, 18-22 mai 1997. 208



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
13.08.1997 Bulletin 1997/33

(51) Int Cl<sup>6</sup> B01J 19/12, B01D 67/00,  
B29C 59/14, B43K 1/00

(21) Numéro de dépôt. 97400205.7

(22) Date de dépôt. 29.01.1997

(84) Etats contractants désignés  
DE ES FR GB IT

(30) Priorité 12.02.1996 FR 9601700

(71) Demandeur CONTE S.A.  
62200 Boulogne sur Mer (FR)

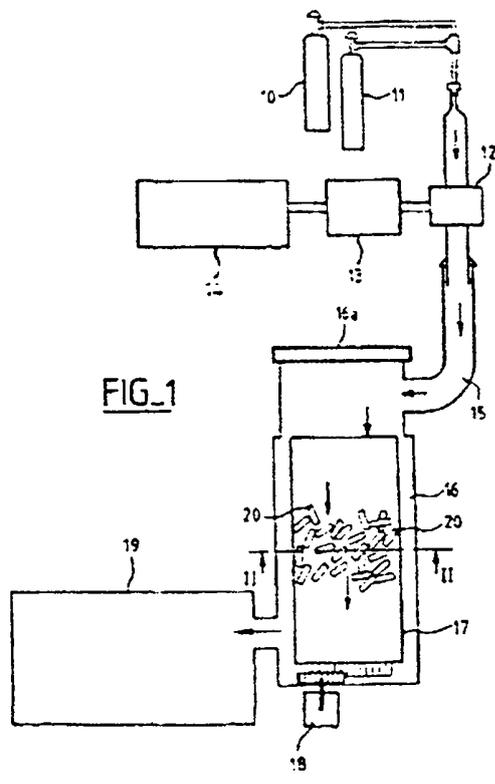
(72) Inventeurs:  
• Gourmand, Pierre  
59800 Lille (FR)  
• Quensierre, Jean Denis  
59170 Croix (FR)

- Dessaux, Odile  
59800 Lille (FR)
- Bedhome, Vincent  
62240 Desvres (FR)
- Duez, José  
62200 Boulogne Sur Mer (FR)
- Chavette, Philippe  
62200 Boulogne Sur Mer (FR)

(74) Mandataire Keib, Gérard et al  
c/o BREVETS RODHAIN & PORTE,  
3 rue Moncey  
75009 Paris (FR)

(54) Procédé pour augmenter la mouillabilité d'un corps poreux et dispositif de mise en oeuvre du procédé

(57) Un procédé pour augmenter de manière homogène la mouillabilité d'un corps poreux vis-à-vis d'un fluide comprend une étape dans laquelle on soumet le corps poreux (20) dans une enceinte de traitement (12 15.16) à un plasma d'azote généré par une décharge d'onde électromagnétique sur un gaz d'azote.  
Utilisation notamment pour augmenter la mouillabilité d'une pointe de marqueur



## Description

La présente invention concerne un procédé pour augmenter la mouillabilité d'un corps poreux vis-à-vis d'un fluide et son dispositif de mise en oeuvre.

Dans de nombreuses applications industrielles, on cherche à augmenter notablement la mouillabilité de corps poreux, c'est-à-dire leur caractère hydrophile à l'égard des liquides ou des gaz.

Différents procédés sont déjà utilisés à ce jour. Il est connu par exemple de tremper le corps poreux à traiter dans un bain contenant des agents tensio-actifs, puis de chauffer le corps poreux afin d'éliminer par évaporation l'eau renfermée dans ce corps poreux.

Ce procédé est fastidieux à mettre en oeuvre et nécessite de chauffer le corps poreux, ce qui peut provoquer des modifications indésirables dans sa structure ou sa forme lorsque ce corps est constitué de matières à point de fusion relativement bas.

Lorsque le corps poreux est fabriqué à partir de poudres moulées, notamment par frittage, il est connu soit de mélanger aux poudres un agent tensio-actif solide, également en poudre, soit d'utiliser des poudres déjà traitées hydrophiles.

Cependant, lors de la réalisation du corps poreux à partir de ces poudres, il est nécessaire de chauffer celles-ci pour obtenir la cohésion du corps poreux.

Ainsi, lors d'un procédé de moulage par frittage, des températures de l'ordre de 200 à 250°C sont fréquemment atteintes.

Ce chauffage a pour effet de perturber le caractère hydrophile des poudres et les propriétés de agents tensio-actifs.

La présente invention a pour but de résoudre les inconvénients précités et de proposer un procédé de traitement directement applicable au corps poreux déjà formé, sans chauffage de celui-ci.

Dans le procédé selon l'invention on soumet le corps poreux, dans une enceinte de traitement, à un plasma d'azote généré par une décharge d'onde électromagnétique sur un gaz d'azote. Ce procédé est caractérisé en ce que le plasma d'azote dans l'enceinte de traitement est un plasma d'azote en post-décharge non-ionique lointaine.

Le plasma d'azote obtenu est ainsi utilisé pour augmenter la mouillabilité de manière homogène d'un corps poreux vis-à-vis des fluides.

On connaissait l'utilisation des plasmas différés d'azote pour augmenter l'adhésivité de surfaces de matériaux polymères, notamment du polypropylène. Une telle utilisation est décrite dans le brevet européen 88 401 329.3.

Or, de manière surprenante, le plasma d'azote pénètre à l'intérieur même du corps poreux, les atomes d'azote libres n'étant pas pour autant désactivés, ce qui permet ainsi de traiter le corps poreux dans sa masse et de le rendre hydrophile de manière homogène.

Ce procédé de traitement permet d'éviter toute

montée en température du corps poreux.

Enfin, contrairement à ce qu'enseignait l'ouvrage intitulé "Plasma froid dans la fabrication des matériaux" (Cold Plasma in Materials Fabrication) de A.F. GRILL, I.E.E. Press, Inc New York, page 156, 1993, aucun dépôt ne se forme à l'intérieur du corps poreux et n'obture celui-ci, ce qui présente l'avantage de ne pas modifier la taille des pores du corps ainsi traité. Dans l'ouvrage précité, le traitement de corps poreux par plasma froid d'hélium ou d'oxygène a pour objet de réduire la taille des pores à la surface du corps, voire de les obturer. De manière inattendue, même des corps de très faible porosité, de l'ordre de 1 µm, peuvent être traités par le procédé conforme à l'invention, sans que leur caractère poreux soit affecté.

De préférence, le gaz d'azote comprend une proportion d'oxygène comprise entre 1% et 5% de la pression totale du gaz.

Le dopage du gaz d'azote par l'oxygène permet d'améliorer encore l'action du plasma d'azote sur le corps poreux.

Le plasma d'azote dans l'enceinte de traitement est un plasma d'azote en post-décharge non-ionique lointaine.

En effectuant le traitement dans une enceinte relativement éloignée de la zone de décharge dans laquelle est généré le plasma, on peut utiliser une enceinte de traitement de grandes dimensions permettant de procéder au traitement simultané de nombreux corps poreux.

De préférence, la température à l'intérieur de l'enceinte de traitement est sensiblement égale à la température ambiante.

Selon une version avantageuse de l'invention, le corps poreux est composé de poudres frittées.

Dans le procédé selon l'invention, le plasma pénètre dans le corps poreux jusqu'à une profondeur de l'ordre de 10 cm.

Le procédé conforme à l'invention permet ainsi de traiter le produit dans sa forme et structure finales. Le caractère hydrophile du corps poreux n'est donc pas perturbé par des étapes ultérieures de fabrication.

Selon un autre aspect de l'invention, un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé comprend :

- des moyens pour fournir un gaz d'azote dans une cavité de décharge ;
- des moyens pour introduire une onde électromagnétique dans la cavité de décharge et générer un plasma d'azote ; et
- des moyens formant enceinte pour contenir le corps poreux à traiter et le plasma d'azote.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après :

Aux dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs :

- la figure 1 est un schéma illustrant un dispositif con-

forme à un mode de réalisation de l'invention :

- la figure 2 est une vue en coupe selon la ligne II-II à la figure 1 ;
- la figure 3A est une vue en coupe illustrant la mouillabilité d'un corps poreux traité par un procédé de l'art antérieur ; et
- la figure 3B est une vue en coupe analogue à la figure 3A d'un corps poreux traité par le procédé conforme à l'invention.

On va d'abord décrire en référence à la figure 1 un dispositif conforme à un mode de réalisation de l'invention pour la mise en oeuvre d'un procédé pour augmenter la mouillabilité d'un corps poreux 20 vis-à-vis d'un fluide.

Le dispositif comprend des moyens 10, 11 pour fournir un gaz d'azote dans une cavité de décharge 12.

De préférence, le gaz d'azote comprend une faible proportion d'oxygène, de l'ordre de 1 à 5% de la pression totale du gaz.

Une source d'azote gazeux 10 et une source d'oxygène 11 sont ainsi reliées à la cavité de décharge 12.

Des moyens 13, 14 pour introduire une onde électromagnétique dans la cavité de décharge 12, comprennent un générateur d'ondes 14 qui, par l'intermédiaire d'un magnétron, permet de produire une onde électromagnétique dans la cavité de décharge 12.

La plage de fréquences pouvant être utilisée est très large : on choisit généralement des fréquences micro-ondes de l'ordre de 880-915 MHz ou 2450 MHz. Des fréquences inférieures, de l'ordre de 13,56 MHz à 27,12 MHz ou 433 MHz peuvent également être utilisées.

Un tube guide d'ondes est prévu entre la sortie du générateur 14 et la cavité de décharge 12. Un circulateur d'eau 13 est prévu autour de ce tube guide d'ondes pour refroidir ce dernier.

Une enceinte 15 est prévue pour introduire le plasma, de manière différée par rapport à la zone de décharge, dans une enceinte de traitement 16 susceptible de contenir le corps poreux à traiter. L'enceinte 15 s'étend entre la cavité de décharge 12 et l'enceinte de traitement 16.

Comme illustré à la figure 2, l'enceinte de traitement 16 comprend un réacteur rotatif 17 dans lequel sont brassés les corps poreux 20 à traiter. Un grand nombre de corps 20 peut être traité simultanément.

Le réacteur 17 est entraîné en rotation de manière connue par un moteur 18, des saillies 17a internes au réacteur permettant de brasser les corps poreux 20.

Une porte 16a est prévue sur une face de l'enceinte de traitement 16 afin d'introduire et de sortir les produits à traiter.

Comme bien illustré à la figure 1 par les différentes flèches, le plasma différé d'azote traverse l'enceinte de traitement 16 et le réacteur 17 et est ensuite récupéré par un groupe de pompage 19. Ce groupe de pompage 19 permet de créer une dépression dans l'enceinte de traitement, de sorte que le plasma d'azote est aspiré

dans l'enceinte de traitement 16.

Lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention par le dispositif décrit ci-dessus, le corps poreux 20 est soumis à un plasma froid différé d'azote dans l'enceinte de traitement 16, c'est-à-dire à un plasma d'azote en post-décharge non-ionique lointaine.

Le corps poreux 20 peut être composé de poudres frittées, telles que par exemple des poudres de polyéthylène ou polypropylène. Il peut être composé d'un ou de plusieurs matériaux polymères ou composites.

Ces corps poreux 20 sont généralement obtenus par frittage à une température de l'ordre de 220°C. Les poudres utilisées ont fréquemment une granulométrie comprise entre 1 et 1000 µm, le corps poreux ayant alors une porosité comprise dans un intervalle de 1 à 50 µm.

D'autres corps poreux 20 peuvent également être traités efficacement par le procédé conforme à l'invention : c'est le cas notamment, à titre d'exemples non limitatifs, des fibres textiles, naturelles ou synthétiques, du type acryliques, polyester, des plastiques divers, céramiques...

Dans une application de ce procédé, le corps poreux 20, tel qu'illustré en coupe à la figure 3B, est une pointe d'écriture d'un marqueur, cette pointe étant apte à être en contact avec un réservoir d'encre.

Ces pointes de feutres ou de marqueurs sont généralement fabriquées par frittage à partir de poudres de polyéthylène ou de polypropylène comme expliqué ci-dessus.

Sur les figures 3A et 3B, l'encre est illustrée en trait épais, à l'intérieur des pores du corps poreux 20.

On voit alors que, grâce au procédé conforme à l'invention, la pointe 20 représentée à la figure 3B est rendue mouillable de manière homogène et dans toute sa masse.

Au contraire, la pointe 20 illustrée en coupe à la figure 3A, traitée par un procédé classique, ne présente pas le caractère hydrophile de manière homogène dans sa masse.

L'encre ne pénètre dans les pores du corps 20 de la figure 3A qu'en surface, alors que dans les pointes 20 traitées par le procédé conforme à l'invention, l'encre est absorbée dans les pores de la pointe jusqu'en son centre (voir figure 3B).

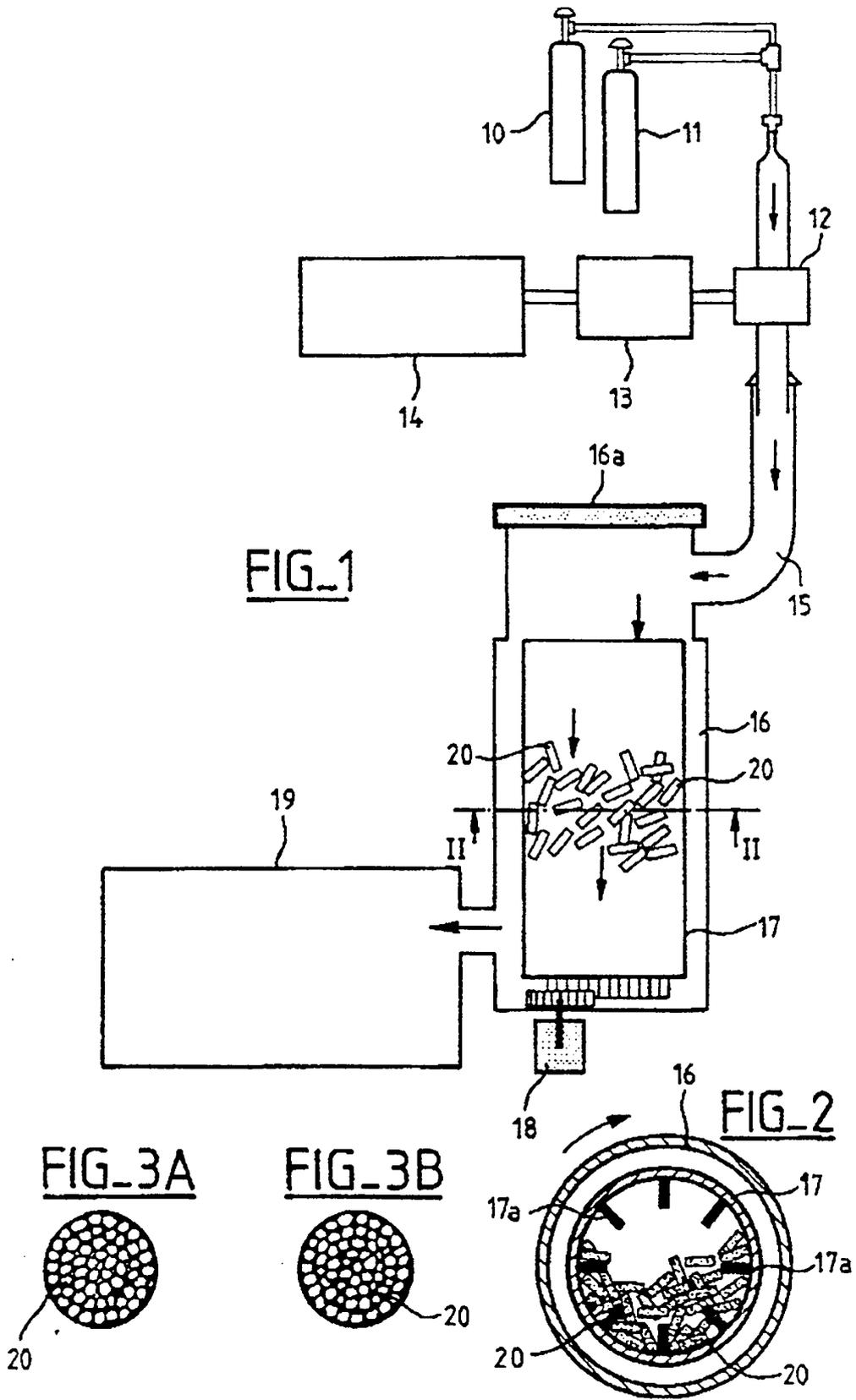
Une autre utilisation du procédé conforme à l'invention consiste à traiter des membranes de filtration, notamment pour la mise en oeuvre ultérieure de filtrations sélectives.

Le procédé conforme à l'invention peut également être utilisé pour traiter, en tant que corps poreux, une membrane d'électrolyse ou d'électrophorèse.

Bien entendu, de nombreuses modifications peuvent être apportées aux exemples décrits ci-dessus sans sortir du cadre de l'invention.

### Revendications

1. Procédé pour augmenter de manière homogène la mouillabilité d'un corps poreux (20) vis-à-vis d'un fluide, dans lequel on soumet ledit corps poreux (20), dans une enceinte de traitement (12, 15, 16), à un plasma d'azote généré par une décharge d'onde électromagnétique sur un gaz d'azote, caractérisé en ce que le plasma d'azote dans l'enceinte de traitement (16) est un plasma en post-décharge non-ionique lointaine. 5
2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz d'azote comprend une proportion d'oxygène comprise entre 1 et 5% de la pression totale du gaz. 10
3. Procédé conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température à l'intérieur de l'enceinte de traitement (15, 16) est sensiblement égale à la température ambiante. 15
4. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le corps poreux est composé d'un ou de plusieurs matériaux polymères ou composites. 20
5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le corps poreux (20) est composé de poudres frittées. 25
6. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le corps poreux (20) comprend du polyéthylène. 30
7. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le corps poreux (20) comprend du polypropylène. 35
8. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le plasma pénètre dans le corps poreux jusqu'à une profondeur de l'ordre de 10 cm. 40
9. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le corps poreux (20) est composé de fibres textiles. 45
10. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le corps poreux (20) a une porosité comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ . 50
11. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend : 55
  - des moyens (10, 11) pour fournir un gaz d'azote dans une cavité de décharge (12);
  - des moyens (13, 14) pour introduire une onde électromagnétique dans ladite cavité de décharge (12) et générer un plasma d'azote; et
  - des moyens formant enceinte (12, 15, 16) pour contenir le corps poreux (20) à traiter et le plasma d'azote.
12. Dispositif conforme à la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte (15) s'étendant entre la cavité de décharge (12) et une enceinte de traitement (16), adaptée à introduire le plasma d'azote dans l'enceinte de traitement (16).
13. Dispositif conforme à la revendication 12 caractérisé en ce que l'enceinte de traitement (16) comprend un réacteur rotatif (17) dans lequel sont brassés plusieurs corps poreux (20) à traiter.
14. Utilisation dudit procédé conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit corps poreux est une pointe d'écriture d'un marqueur, ladite pointe étant apte à être en contact avec un réservoir d'encre.
15. Utilisation du procédé conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit corps poreux est une membrane de filtration.
16. Utilisation du procédé conforme à l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit corps poreux est une membrane d'électrolyse ou d'électrophorèse.





(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
 07.01.1998 Bulletin 1998/02

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: B01J 19/12, B29C 59/14

(21) Numéro de dépôt: 97401349.2

(22) Date de dépôt: 13.06.1997

(84) Etats contractants désignés:  
 AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
 NL PT SE

(30) Priorité: 28.06.1996 FR 9608073

(71) Demandeur: CONTE S.A.  
 62200 Boulogne sur Mer (FR)

(72) Inventeurs:  
 • Goudmand, Pierre  
 59800 Lille (FR)  
 • Dessaux, Odile  
 59800 Lille (FR)

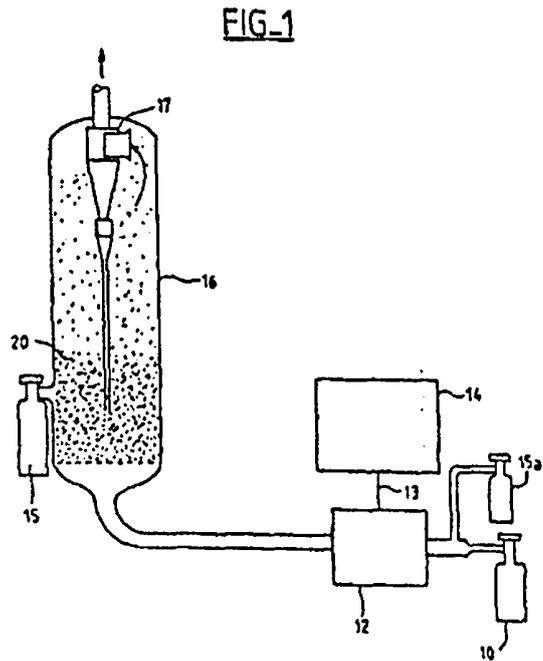
• Quensierre, Jean Denis  
 59170 Groix (FR)  
 • Bedhome, Vincent  
 62240 Desvres (FR)  
 • Chavatte, Philippe  
 62200 Boulogne sur mer (FR)  
 • Duez, José  
 62200 Boulogne Sur Mer (FR)

(74) Mandataire: Keib, Gérard et al  
 NOVAMARK TECHNOLOGIES,  
 "Anciennement Brevets Rodhain & Porte",  
 IMMEUBLE VICTORIA MICHELET,  
 122, rue Edouard Vaillant  
 92593 Levallois Perret Cedex (FR)

(54) **Procédé pour augmenter l'anti-mouillabilité d'un corps, corps ainsi traité et ses applications**

(57) Dans le procédé pour augmenter l'anti-mouillabilité d'un corps (20) vis-à-vis d'un fluide, on soumet ce corps (20) dans une enceinte de traitement (16) à un

plasma d'azote en post-décharge dans lequel on introduit en aval ou en amont de la cavité de décharge (12), un composé fluoré sous forme de vapeur.



## Description

La présente invention concerne un procédé pour augmenter l'anti-mouillabilité d'un corps - ou pour rendre celui-ci plus hydrophobe vis-à-vis d'un fluide.

L'invention vise également les corps obtenus après traitement selon le procédé selon l'invention.

Ces corps peuvent être des corps poreux directement traités par un procédé plasma ou par des corps obtenus par frittage de billes traitées selon un procédé plasma.

Dans de nombreuses applications on cherche à augmenter la mouillabilité d'un corps poreux vis-à-vis d'un fluide.

L'une de ces applications concerne les pointes d'écriture de marqueurs. Ainsi dans la demande de brevet français n° 96 01 700 du 12 Février 1996 décrit un procédé permettant d'augmenter la mouillabilité d'un corps poreux tel que la pointe d'écriture d'un marqueur vis-à-vis de l'encre. Ce procédé consiste à soumettre le corps poreux à un plasma de post-décharge d'azote.

La présente invention vise au contraire à augmenter l'anti-mouillabilité d'un corps poreux, c'est-à-dire réduire sa capacité d'absorption d'un fluide.

Dans les brevets européens 0 516 538 et 0 681 924, on a décrit un marqueur comprenant un corps renfermant un réservoir d'encre, une pointe ayant une extrémité en contact avec l'encre et entourée par un manchon en matière poreuse en polymère.

La demanderesse a constaté que pour assurer un meilleur fonctionnement du marqueur, il y avait avantage à augmenter l'anti-mouillabilité du manchon poreux précité vis-à-vis de l'encre.

L'invention vise précisément à atteindre cet objectif en particulier, sans limiter son application à l'exemple ci-dessus.

Suivant l'invention, le procédé pour augmenter l'anti-mouillabilité d'un corps vis-à-vis d'un fluide, est caractérisé en ce qu'on soumet ledit corps dans une enceinte de traitement, à un plasma d'azote en post-décharge dans lequel on introduit en aval ou en amont de la cavité de décharge, un composé fluoré sous forme de vapeur.

Il a été constaté de façon surprenante qu'en soumettant un corps à un plasma généré dans la zone de post-décharge dans un gaz renfermant un composé gazeux fluoré, on augmentait l'anti-mouillabilité dudit corps, à l'inverse de ce que l'on obtient dans un plasma d'azote pur.

On rappellera ici que la zone de post-décharge est une zone éloignée de la zone de décharge proprement dite. Dans cette zone de post-décharge, les espèces atomiques ou moléculaires actives sont neutres (non ionisées).

Les corps traités peuvent être poreux en matière polymère ou une poudre en polymère sous forme de billes.

Le gaz fluoré peut être un polyfluorure de carbone ou un fluorure d'azote (NF<sub>3</sub>).

De préférence, la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte de traitement est comprise entre 1 et 200 hecto Pascals.

Dans le cas de la poudre, il est préférable que celle-ci soit mise en suspension dans l'enceinte de traitement, par exemple dans un lit fluidisé ou un réacteur tournant.

Après traitement de la poudre dans l'enceinte de traitement, cette poudre est agglomérée par frittage pour réaliser un corps ayant la forme désirée.

L'invention vise également un corps fritté constitué entièrement ou partiellement de billes traitées selon le procédé selon invention.

L'invention concerne également un corps fritté constitué partiellement de billes traitées et frittées selon le procédé selon l'invention et partiellement de billes traitées et frittées selon le procédé décrit dans la demande de brevet français n°96 01 700 c'est-à-dire traitées par un plasma d'azote.

Un tel procédé permet d'ajuster l'anti-mouillabilité du corps.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après :

Aux dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs :

- la figure 1 est un schéma illustrant un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention;
- la figure 2 illustre une variante du dispositif pour la mise en oeuvre du procédé

On va d'abord décrire en référence à la figure 1, une installation pour la mise en oeuvre d'un procédé pour augmenter l'anti-mouillabilité d'une poudre vis-à-vis d'un fluide.

Cette installation comprend une source d'azote 10 reliée à une cavité de décharge 12. Le générateur d'ondes 14 permet de produire une onde électromagnétique dans la cavité de décharge 12.

La plage de fréquences pouvant être utilisée est très large : on choisit généralement des fréquences micro-ondes de l'ordre de 880-915 MHz ou 2450 MHz. Des fréquences inférieures, de l'ordre de 13,56 MHz; 27,12 MHz ou 433 MHz peuvent également être utilisées.

Un tube guide d'ondes 13 est prévu entre la sortie du générateur 14 et la cavité de décharge 12. Un circulateur d'eau est prévu autour de ce tube guide d'ondes pour refroidir ce dernier.

La cavité de décharge 12 est reliée par une tubulure à l'enceinte de traitement 16 contenant la poudre 20 à traiter. Dans cette enceinte 16 on introduit un composé fluoré 15 sous forme de vapeur, tel que du NF<sub>3</sub> ou un polyfluorure de carbone. Le composé fluoré peut également être introduit en amont de la cavité de décharge 12, comme indiqué par le repère 15a sur la figure 1.

L'enceinte de traitement 16 est reliée à une pompe à vide qui permet de réaliser une dépression à l'intérieur de l'enceinte 16.

La poudre 20 est mise en suspension sous forme

de lit fluidisé.

Pour éviter que la poudre 20 soit aspirée par la pompe à vide, on a disposé en amont de la sortie de l'enceinte 16 et à l'intérieur de celle-ci, un cyclone 17.

Lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention par le dispositif décrit ci-dessus, la poudre 20 est soumise à un plasma dans un gaz fluoré dans l'enceinte de traitement 16, c'est-à-dire à un plasma en post-décharge non-ionique lointaine.

De préférence, la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte de traitement est comprise entre 1 et 200 hecto Pascals.

Après traitement de la poudre dans l'enceinte de traitement 16, cette poudre est agglomérée par frittage pour réaliser un corps ayant la forme désirée.

Au lieu de mettre la poudre en suspension sous forme de lit fluidisé, elle peut être mise en suspension dans un réacteur 21 entraîné en rotation par un moteur 22, comme indiqué sur la figure 2.

Cette figure 2 illustre le cas du traitement de corps poreux en matière polymère ou polymère composite.

On constate que les corps poreux 20 et les corps frittés obtenus à partir d'une poudre, traités selon le procédé conforme à l'invention, présentent une anti-mouillabilité (ou un caractère hydrophobe augmenté).

Ce résultat s'explique a posteriori par l'action des éléments fluor présents dans le plasma dont l'effet est inverse de celui procuré par un plasma d'azote.

Conformément à une autre particularité de l'invention, on peut également réaliser des corps frittés constitués partiellement de poudre ou billes traitées selon le procédé conforme à l'invention et partiellement de poudre ou de billes traitées selon un procédé consistant à les soumettre à un plasma généré par une décharge d'onde électromagnétique sur un gaz constitué essentiellement d'azote, comme décrit dans la demande de brevet français n°96 01 700.

Les billes traitées selon les deux procédés ci-dessus, peuvent être mélangées ensemble avant frittage. On obtient ainsi un corps fritté ayant un caractère hydrophile et hydrophobe.

En ajustant les proportions relatives de billes traitées selon les deux procédés ci-dessus, on peut obtenir un corps fritté ayant un caractère hydrophile ou hydrophobe plus ou moins marqué.

Au lieu de mélanger les billes traitées selon les deux procédés ci-dessus, on peut également disposer les billes en couches successives, pour obtenir un corps fritté dans lequel l'anti-mouillabilité augmente progressivement en fonction de la profondeur.

Les corps poreux ou frittés traités selon le procédé selon l'invention peuvent être utilisés dans de nombreuses applications.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples que l'on vient de décrire et on peut apporter à ceux-ci de nombreuses modifications sans sortir du cadre de l'invention.

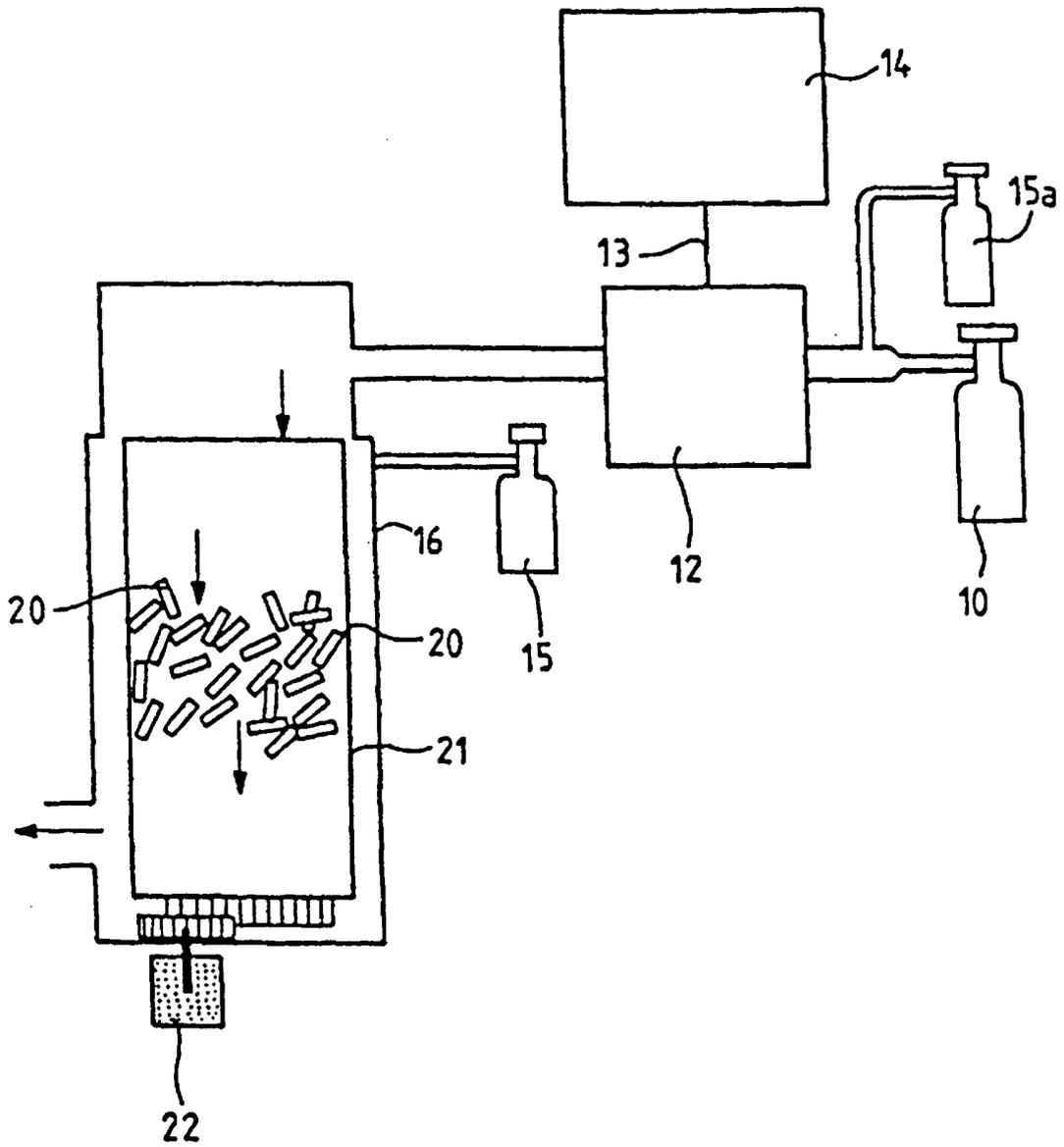
## Revendications

1. Procédé pour augmenter l'anti-mouillabilité d'un corps (20) vis-à-vis d'un fluide, caractérisé en ce qu'on soumet ledit corps (20) dans une enceinte de traitement, (16), à un plasma d'azote en post-décharge dans lequel on introduit en aval ou en amont de la cavité de décharge (12), un composé fluoré sous forme de vapeur.
2. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que ledit corps est une poudre en matière polymère.
3. Procédé conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que ledit corps (20) est un corps poreux en matière polymère ou polymère composite.
4. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé gazeux fluoré est un polyfluorure de carbone.
5. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé fluoré est du  $NF_3$ .
6. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte de traitement est comprise entre 1 et 200 hecto Pascals.
7. Procédé conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans le cas de la poudre, celle-ci est mise en suspension dans l'enceinte de traitement (16).
8. Procédé conforme à la revendication 7, caractérisé en ce que ladite poudre est mise en suspension dans un lit fluidisé.
9. Procédé conforme à la revendication 7, caractérisé en ce que ladite poudre est mise en suspension dans un réacteur en rotation.
10. Procédé conforme à l'une des revendications 2 à 10, caractérisé en ce qu'après traitement de la poudre dans l'enceinte de traitement, cette poudre est agglomérée par frittage pour réaliser un corps ayant la forme désirée.
11. Corps fritté caractérisé en ce qu'il est constitué entièrement de billes traitées et frittées selon le procédé conforme à la revendication 10.
12. Corps fritté caractérisé en ce qu'il est constitué partiellement de billes traitées et frittées selon le procédé conforme à la revendication 10 et partiellement traitées selon un procédé consistant à les soumettre à un plasma généré par une décharge d'on-

de électromagnétique sur un gaz constitué essentiellement d'azote.

13. Corps fritté conforme à la revendication 12, caractérisé en ce que les billes traitées selon les deux procédés sont mélangées ensemble avant frittage. 5
14. Corps fritté conforme à la revendication 12, caractérisé en ce que les billes traitées selon les deux procédés sont disposées en couches successives. 10

FIG\_2



# PLASMA SOURCES

## SCIENCE & TECHNOLOGY

**Editor-in-Chief:** Professor Noah Hershkowitz,  
University of Wisconsin-Madison, USA

Article accepté

# Rectangular 915 MHz TM<sub>110</sub> Mode plasma cavity : Characterization and diagnostics in dinitrogen

J-D. Quensierre, C. Dupret, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand  
Laboratoire de Génie des Procédés d'Interaction Fluides réactifs - Matériaux -  
EA MENESR-1761 -Université des Sciences et Technologies de Lille, Bat. C5,  
59655 Villeneuve d'Ascq, FRANCE

**Abstract :** The 915 MHz band wavelength is convenient for designing plasma sources with large volumes and high residence time of the flowing gas in the discharge, especially for nitrogen atoms production. The analysis of various cavity geometries in the aim of reaching an optimal impedance matching and easy building marks out the rectangular TM<sub>110</sub> mode cavity. Its qualification, presented after a theoretical description of the unloaded cavity, shows a very high efficiency when running with flowing nitrogen in the pressure range 150 - 1 330 Pa. The thermal analysis carried out on the cooling fluid flowing in the discharge tube jacket points out a constant power ratio (70 %) released by the plasma under heat form. To get more precise information about the power density homogeneity, an optical emission spectroscopic investigation through N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) and N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>) species is performed. A flat profile of both the N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) vibrational temperature and of the N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>) density is observed. Nevertheless the rotational temperature measurements on the neutral species show a marked influence of the iris transferring the power in the cavity. A comparison of the N(<sup>4</sup>S) concentration generated by this plasma source with that of a 2 450 MHz TM<sub>012</sub> cylindrical cavity indicates similar results in the far remote afterglow.

## 1. INTRODUCTION

Widely used in different thermic ranges [1] rather than other microwave bands, 915 MHz frequency is also of great interest for plasma [2] production in the scope of scientific or industrial applications. Its wavelength is in good agreement with relatively high dimensions coupling device realisation. This large size allows the use of large diameter plasma tube (at least 100 mm) and leads to the production of large plasma volume, and also to a long contact time of the gas with the discharge. In addition, very large power (≈ 100 kW) capability of commercial 915 MHz microwave generators opens access to important power density and therefore to high excited species plasma concentrations.

Standard couplings are commonly used both for heating [3] and for 2 450 MHz plasmas source [4] design. The rectangular cavities [5] or circular ones [6] at TM<sub>mn0</sub> mode can be well adapted to a 915 MHz extension. For its convenient use and set-up, our choice has been fixed on a TM<sub>110</sub> rectangular cavity. This mode involved in this plasma generator enhances the opportunity to have an important contact time allowed by a significant length of the coupling device.

In the first section, on a theoretical point of view, the electromagnetic properties of the cavity are discussed with the aim of determining the experimental dimensions of

the 915 MHz resonator which is described. In the next section, the experimental performance of this latter in flowing N<sub>2</sub> and the thermal balance achieved on the fluid used as a coolant of the discharge tube are presented. Then, the discharge characterization is performed by optical emission spectroscopy on the N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) and N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) transitions. Indeed, the relevant species are strongly related to the electrons kinetic. On the basis of the experimental spectra, the rotational and vibrational temperatures of the species and the relative concentration of the second one are examined along the tube axis in the discharge. Finally, the N(<sup>4</sup>S) density titration [7] and the monitoring of the transitions N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> → A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) are used for the diagnostic of the far remote afterglow. Therefore, the N(<sup>4</sup>S) atoms production and the N<sub>2</sub> (B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) vibrational excitation of the 915 MHz source are roughly compared with those of a former 2 450 MHz TM<sub>012</sub> cylindrical cavity [8].

## 2. CAVITY DESIGN

Maxwell equations concerning rectangular coordinates (x, y, z) and the limits conditions are determined by the expression of both resonance modes and electromagnetic field in the cavities [9]. In the case of a parallelepipedal resonator, all resonance frequencies are described by the following equation :

$$f_{mnl} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{\ell}{d}\right)^2} \quad \text{with } m, n, \ell \in \mathbb{N}$$

where a, b and d are the cavity dimensions from respectively x, y and z axes and c is the light celerity in vacuum.

For the TM<sub>110</sub> mode the equation becomes :  $f_{110} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{b}\right)^2}$  which

explains that the resonance frequency is independent of the coupling length. The components of the electric field (noted E) and of the magnetic one (noted H) are given by :

$$\begin{aligned} E_z &= H_0 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) \\ H_x &= i H_0 k \frac{a^2 b}{a^2 + b^2} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{\pi}{b}y\right) \\ H_y &= -i H_0 k \frac{a b^2}{a^2 + b^2} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{\pi}{b}y\right) \end{aligned} \quad (1)$$

where  $i = \sqrt{-1}$  and  $k = \frac{2\pi}{c}f$ .  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  are the dielectric constant and the magnetic permeability of vacuum, respectively.

Concerning the TM<sub>110</sub> mode, these relationships induce a maximum of the electric field (parallel to z axis) for x value equal to (a/2) and y one equal to (b/2). This latter

is rather constant in a large surface around this axis ( $a/2, b/2, z$ ) as shown in the Figure 1. When the discharge tube is disposed under such conditions, the coupling between the electric field and the plasma is maximum, as well as the power transfer. The main interest of this mode used in the present coupling device is that the contact time of the gas, flowing along the  $z$  axis, is as high as the cavity is long. The comparison between the different configurations of first field lines given by equation (1) and second rectangular waveguide lines [10] on TE<sub>10</sub> mode (used to 915 MHz commercial generators power-out) gives the following equations :

$$\begin{aligned} E_y &= -i H_0 \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} k \frac{a b^2}{a^2 + b^2} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \\ H_x &= H_0 k \frac{a^2 b}{a^2 + b^2} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \\ H_z &= H_0 \cos\left(\frac{\pi}{a} x\right) \end{aligned} \quad (2)$$

A simple coordinates permutation gives optimal waveguide-cavity coupling by an iris. Thus, the impedance adaptation will be realised by three matching stubs [11].

Experimentally, the cavity is represented on the figures 2 and 3. The coupling device is built with 10 mm thickness aluminium plates, gathered on fields to obtain parallelepiped. Standard wave-guide WR975 is also made of aluminium. Two microwave traps ① are disposed at the beginning and at the end of the plasma tube ② (133 mm outside diameter). Both the wave-guide ③ and the cavity are sealed with a tie fixed with dowels. The microwave energy is transmitted by an iris ④ (3 mm thickness) from wave-guide to coupling ( $\lambda_g$  electromagnetic wavelength of wave-guide). The stubs ⑤ are spaced out of  $\lambda_g/8$ . Its 90 mm strokes permit to tune the cavity and to obtain the best voltage standing wave ratio (VSWR).

### 3. EXPERIMENTAL DESCRIPTION

In order to evaluate the 915 MHz cavity performance as N<sub>2</sub> plasma source, a comparison is done with those previously reported concerning the 2 450 MHz cavity [8]. The experimental set-ups are shown in figure 4.

The cooling by air of the discharge tube is ticklish, then an inadequate cooling of the quartz plasma tube can induce cracks or "softening". Higher cooling capacities can be obtained by cooling liquids instead of air (their density and surface contact are higher). So an inexpensive Pyrex tube can be convenient. Liquids candidates must show a low microwave absorption, low toxicity and requires to be non-flammable. The DiMethylPolySiloxane (DMPS) satisfies these properties. L Schlie et all [12] calculated its very low microwave absorption ( $\alpha = 20 \text{ W.m}^{-1}$  per kW incident microwave power).

So, concerning the 915 MHz plasma source, an outer cooling jacket (120 mm inner diameter, 1.4 m length) for the Pyrex inside discharge tube (100 mm outer diameter with 3.5 mm wall thickness) is used. A polytetrafluoroethylen O-ring at the up-stream point of the tube seals both the jacket and the discharge tube allowing their

independent dilations. Then no vacuum leaks due to wall thermal expansion can occur. The discharge tube is cooled by a DMPS flow imposed by the refrigerated circulating bath, Huber 7020c (2 kW cooling capacity at 288 K), maintained at 293 K. The DMPS circulates on gas counterflow, at  $7.75 \pm 0.05$  slpm (slpm : Standard Liter Per Minute) flow rate ( $f_{\text{DMPS}}$ ) experimentally measured. This fluid is provided by Rhone-Poulenc (Rhodorsil<sup>®</sup> 4W20 oil). At 293 K, the main DMPS physical properties are its density ( $\rho = 950 \pm 1 \text{ kg. m}^{-3}$ ), its kinematic viscosity ( $20 \times 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ), and its specific heat capacity ( $C_p = 1\,510 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Two temperature measurement fingers are put at each ends of the cooling jacket in order to study the DMPS temperature rise. An optic fiber thermometer (ASEA 1010) measures the thermal evolutions.

Besides, the 2 450 MHz plasma tube (60 mm outer diameter) is 1 m long. Compressed air introduced in the cavity refrigerates the discharge tube.

The gas introduction system, the glass chamber and also the pumping group are common to both set-ups. The far remote plasma reactor is a chamber made of borosilicated glass (100 mm inner diameter, 2.5 m length). The dinitrogen ("U" grade, Air Liquide) is excited in the plasma sustained by an electrodeless discharge supplied by a microwave generator (6 kW, either at 915 or 2 450 MHz, SAIREM ) with incident power ( $P_i$ ) ranging from 1 to 2.5 kW. The dinitrogen is introduced in the Pyrex tube at a constant flow rate (4 slpm) controlled by a mass flow regulator RDM 280 - MKS. The pressure (in the range 150 - 1 330 Pa) is measured in the reactive chamber by a Pirani gauge and controlled through the entrance valve of the primary two stages pump ( $33 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ) coupled with a booster ( $400 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ).

Light emissions collected with a fused silica collimated optical fiber are recorded by a monochromator ( $f = 460 \text{ mm}$ ) Jobin Yvon HR 460 equipped with a charge coupled device detector cooled by liquid nitrogen and with two gratings blazed at 500 nm ( $600 \text{ lines.mm}^{-1}$ ) and 250 nm ( $2\,400 \text{ lines.mm}^{-1}$ ). Both configurations provides a spectral resolution close respectively to 2.0 nm and 0.6 nm. The overall spectral response is known to allow semi-quantitative exploitation of the emission data. The discharge emissions are collected through small openings in the upper plate of the cavity along the tube axis ( $z$  : abscissa referenced at the upstream end of the cavity). The emissions integration volume can be described by a truncated cone with smallest and largest diameters equal to 4 mm and 12 mm respectively. Thereby, one can assume that the acquired signal is an average value along a diameter. No radial information is hence available. Particularly, the  $\text{N}_2$  ( $\text{C}^3\Pi_u, v' \rightarrow \text{B}^3\Pi_g, v''$ ) and  $\text{N}_2^+$  ( $\text{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_g^+$ ) transitions are studied in the range 367-392 nm. The far remote afterglow (2 meters away from the discharge, e.g. 1 s equivalent post-discharge time at 400 Pa) is characterized by the emission of the  $\text{N}_2$  ( $\text{B}^3\Pi_g, v' \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+, v''$ ) transition denoted 1<sup>+</sup>.

A titration of the nitrogen atomic density is achieved by the introduction of NO [7] through a ring injector (90 mm outer diameter) which is 2 meters away from the discharge. Variations of light emissions (1<sup>+</sup> at 579 nm) versus NO flow-rate measured by a flow meter are monitored via a quartz window by a monochromator ( $f = 100 \text{ mm}$ ) Jobin Yvon H10 associated with a grating blazed at 450 nm. The signal is

acquired by a photomultiplier Hamamatsu R446, allowing real time measurements with a high signal level.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

In the 915 MHz discharge, the visual observation of the radial emissions distribution reveals a corona shape more or less marked, confined near the walls. The performance of the coupling device are tested at 400 Pa, for incident powers ranging from 1 to 2.5 kW. A VSWR very close to unity is reached under such conditions. For comparison, a VSWR value equal to 1.8 is obtained with the 2 450 MHz cavity, at the same pressure and for a 1.5 kW power transferred to the plasma.

The existence of a jacket allows a thermal balance by measurement of the flowing temperature difference between the entrance and the output of the 915 MHz cavity. Temperatures measurements are obtained (Tab.1) with microwave incident powers ranging from 1 kW to 2.5 kW (maximum compensated by the refrigerated bath) during long cycles (20 min). Its fluctuations (0.8 K at the beginning and 0.2 K at the end of the cooling jacket) are banded to refrigerated system discontinuities, so mean values are given. An increase of less than 10 K occurs for this cooled liquid.

The temperature gap ( $\Delta T$ ) increases linearly versus  $P_i$ . The calorific dissipation, or thermal power ( $P_{th}$ ), coming from the discharge plasma through the Pyrex wall to the liquid, is given by the following equation :

$$P_{th} = \Delta T \cdot C_p \cdot \rho \cdot f_{DMPS} \quad (3)$$

Theses results show a  $P_{th}$  linear dependence on  $P_i$  established by the  $P_{th} / P_i$  ratio constancy ( $70 \pm 2\%$ ). This most important fraction of the power is transferred by conduction (electrons, ions) and by convection (neutral species flow) from the plasma to the jacket inner wall [13]. By conduction inside the wall and by convection from the wall this power is transmitted to the cooling DMPS. The other part of power ( $\sim 30\%$ ) absorbed by the plasma is transported by ionised and excited species as potential energy like translation, vibration, rotation or electronic ones for molecules and atoms. A last part of the energy comes from plasma radiation, nevertheless it is relatively negligible because of the low pressure conditions.

Besides, after this overall characterization of the coupling device, a spectroscopic analysis of the discharge plasma is carried out at a pressure equal to 400 Pa for a 1.5 kW transmitted power. The results are presented by figure 5. The recording of the emissions of the  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, v'=0-3 \rightarrow B^3\Pi_g, v''=2-5$ ) transitions along the tube axis inside the cavity provides two informations according to the homogeneity of the plasma. On the one hand, the moderately resolved rotational structure of the transition ( $v'=0 \rightarrow v''=2$ ) gives an estimation of the rotational temperature ( $T_r$ ) concerning rotational levels  $16 \leq K \leq 22$  [14]. On the other hand, the vibrational excitation temperature of the species,  $T_v$ , is deduced from the intensity of the band heads of the vibronic transitions  $\Delta v=v'-v''= -2$ . The vibrational distribution function

of the levels  $v' = 0-3$  is closed to a Boltzmann law, then  $T_v$  is calculated from the slope of the curve :

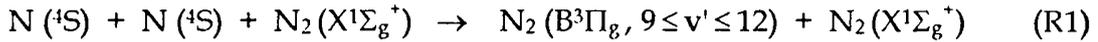
$$\ln [N_2 (C^3\Pi_u, v')] = - \frac{hcG(v')}{k_B T_v} \quad v' \leq 3 \quad (4)$$

where  $h$ ,  $k_B$ ,  $G(v')$  are the Planck constant, the Boltzmann constant and the vibrational energy spectral term for the  $v'$  level, respectively.

The rotational temperature evolution is symmetric and presents a maximum ( $T_r = 1\,050$  K) at the centre of the cavity. This temperature is assumed to be roughly representative of the kinetic gas temperature, despite a small overestimation [15,16]. The ratio between the values of these temperatures on the edges to the maximum one are close to 1.5. A broad maximum of  $T_v$  ( $T_v = 12\,500$  K) is observed slightly shifted downstream from the previous one. The dramatical variations of  $T_r$  strongly contrast with the homogeneity of the axial electric field in the unload cavity mentioned before. This observation suggests the existence of a higher power density at the cavity centre related to the existence of a large iris dimension ( $70 \times 181$  mm<sup>2</sup>, Fig.2). The variations of  $T_v$  could be understood if we consider that this quantity provides a rough indication of the vibration excitation evolution of the electronic ground state  $N_2 (X^1\Sigma_g^+)$ . This is achieved when the excitation of the  $N_2 (C^3\Pi_u)$  species is induced by direct electron impact from the ground state on condition that the electron energy does not vary [17]. A high  $T_v$  value ( $T_v \sim 11\,000$ K) is quickly reached at the gas entry in the cavity and is followed by a slow increase resulting from a vibrational excitation saturation effect of the  $N_2 (X^1\Sigma_g^+)$ . This latter effect is due to the long residence time of the gas in the discharge. The decrease above the maximum could be attributed to that of the electron density or energy in that region. This is illustrated by the variations of the  $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$  emissions intensities given by the figure 6. The density profile exhibits a flat shape distribution dropping off at the each end of the cavity. This species density is strongly related to the square of the electrons density with regard to it direct electron impact excitation from the ground state ion  $N_2^+$ .

The efficiency of this coupling device is estimated through the N (<sup>4</sup>S) atoms production in comparison with the 2 450 MHz one. The atoms density is studied in the far remote afterglow region by the NO titration [7]. The evolution of the measured N (<sup>4</sup>S) density evolution versus the pressure in the range 150 - 1 330 Pa is given by the figure 7. A maximum is clearly seen around 400 Pa, the relevant density being close to  $6 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> and to  $4 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> at respectively 2 450 MHz and 915 MHz. As the pressure increases beyond 400 Pa, both curves decrease to the same value.

An additional spectroscopic study in the same area is performed using the 1+ emission system. The spectra recorded in the range 570 - 780 nm using the  $\Delta v = 2, 3$  and 4 sequences allow to calculate the relative  $N_2 (B^3\Pi_g, v')$  density hence to build its vibrational distribution function (VDF), as shown by the figure 8. One can observe a strong deviation from the thermal equilibrium caused by the N (<sup>4</sup>S) atoms recombination characteristic of the Lewis-Rayleigh afterglow :

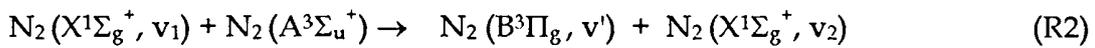


The populations of the levels 10, 11 and 12 are especially related to this mechanism, so the corresponding emission bands intensities are proportional to the square of  $N(^4S)$  density. This correlation is clearly seen on figure 7.

From the figure 8, despite little deviation from a Boltzmann law, a vibration excitation temperature  $T_v$  can be deduced from the slope of the linear curve

$$\ln [N_2(B^3\Pi_g, v')] = f(G(v')) \quad v' \leq 8 \quad (5)$$

$T_v$  evolution versus  $N_2$  pressure for both frequencies is presented on figure 9. No strong variation is observed. The  $T_v$  value (4 800K) at 2 450 MHz is slightly higher than the one concerning the 915 MHz frequency (4 400K). It is well known that in the afterglow, the  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  excitation with regard to the Boltzmann like part of the VDF is mainly due to the following reaction [18,19]:



Thus, roughly similar distribution of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  and  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  vibrational populations should be involved in process (R2) at both frequencies.

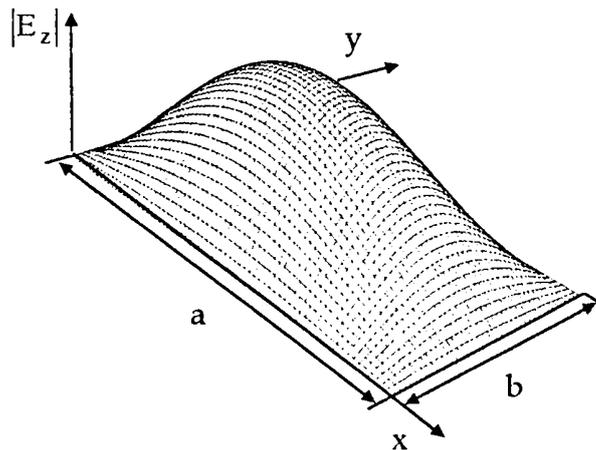
## 5. CONCLUSION

A large rectangular microwave cavity resonant at 915 MHz for flowing plasma generation in a 100 mm diameter tube is described. A perfect matching is performed when loaded with plasmas in the pressure range 150 - 1 330 Pa with high flow rate. The circulating fluid used for tube cooling purpose allows to point out that about 70% of transmitted power to the plasma leave the discharge under thermal form. A preliminary emission spectroscopic diagnostic of the discharge at 400 Pa is presented, showing a rough homogeneity of the vibrational temperature of the  $N_2(C^3\Pi_u, v')$  species and of the  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'=0)$  species density along the tube axis. This remarks are nevertheless in contrast with the results concerning the rotation temperature profile of the neutral emitter which presents a marked maximum just in front of the cavity iris used to introduce the microwave power. This coupling aperture is confirmed to be very perturbing with regard to the local power density of the resonant cavity. Further investigations are in progress in our laboratory on this effect. The nitrogen atoms production of the cavity is comparable in the pressure range 150 - 1 330 Pa at 1.5 kW to that of the previous designed cavity resonant at 2 450 MHz, the far remote afterglow having quite similar reactive properties.

## REFERENCES

- [1] Shute R A 1971 *Journal of Microwave Power* 6-3 p 193
- [2] Asmussen J, Hopwood J and Sze F C 1990 *Rev. Sci. Instrum.* 61-1 p 250
- [3] Van Koughnett A L 1972 *Journal of Microwave Power* 7-1 p 17
- [4] Goode S R and Baughman K W 1984 *Applied Spectroscopy* 38-6 p 755
- [5] Smith R B and Minaee B 1976 *Journal of Microwave Power* 11-2 p 189

- [6] Ikeda T, Damo M, Shimazutsu H, Abe T and Tamaka J 1994 *IEEE Journal of Quantum electronics* **30-11** p 2657
- [7] Kaufman F and Kelson J R 1958 *7<sup>th</sup> International Symposium on Combustion* (Oxford, Oxford University) p 53
- [8] Dupret C, Supiot P, Dessaux O and Goudmand P 1994 *Rev. Sci. Instrum.* **65-11** p 3439
- [9] Ramo S and Whinnery J R 1958 *Fields and waves in modern radio* ed Wiley and Sons (New York)
- [10] Bahl I J 1989 *Handbook of Microwave and optical components Vol 1* Ed Kai Chang (New York : Wiley-Interscience press)
- [11] Thourel L 1988 *Circuits passifs Vol 1* ed Cepadues (Toulouse)
- [12] Schlie L A, Rathge R D and Dunkle E A 1991 *Rev. Sci. Instrum.* **62-2** p 381
- [13] Pfender E and Lee Y C 1984 *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.* **30** p 141
- [14] Plain A and Ricard A 1983 *Phys. Letters* **95A-5** p 235
- [15] Jolly J 1995 *Journal de Phys. III (France)* **5** p 1089
- [16] Rapakoulias D E, Gerassimou D E, Mataras D and Cavadias S 1997 *VDI Berichte* **1166** p 65
- [17] Bockel S, Ablitzer D, Michel H and Ricard A 1997 *XXXIII ICPIG Proc.* (Toulouse, France) 17-22 July **IV** p 200
- [18] Supiot P, Dessaux O and Goudmand P 1995 *Journal of Phys. D : Applied Phys.* **28** p 1826
- [19] Bockel S, Diany A M and Ricard A 1995 *Surface and Coating Tech.* **74-75** p 474

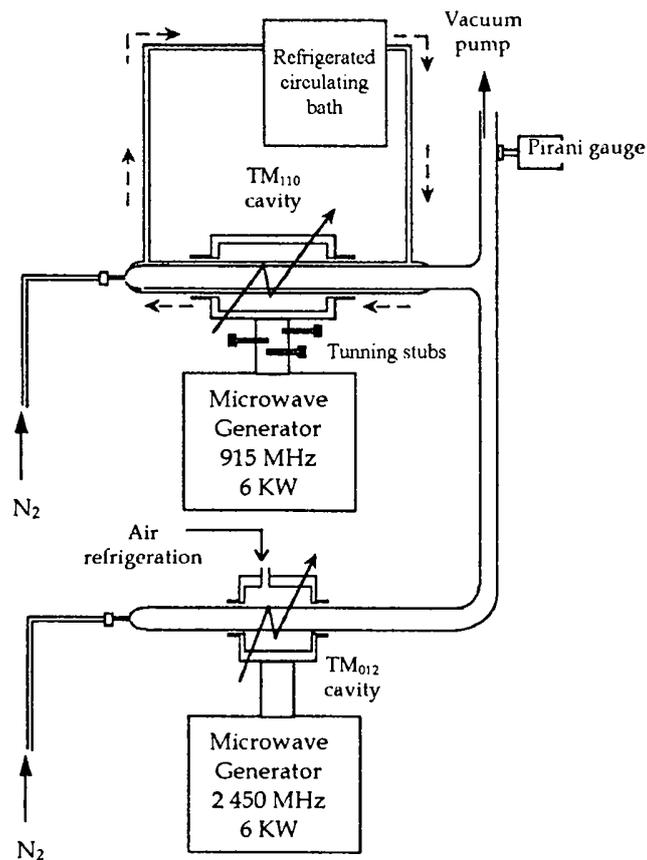


**Figure 1 :** Electric field modulus distribution of  $TM_{110}$  mode on the unloaded cavity transversal section.

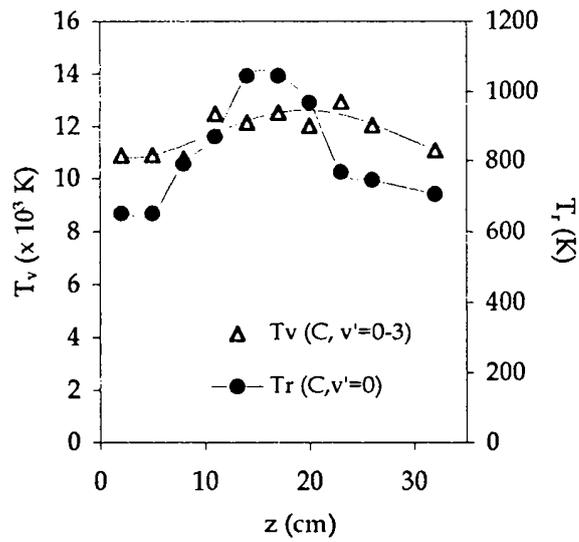


$P_i$ (W)	$\Delta T$ (K)	$P_{th}$ (W)	$P_{th} / P_i$
1 000	3.7	685	69 %
1 500	5.8	1 075	72 %
2 000	7.5	1 390	70 %
2 500	9.7	1 835	72 %

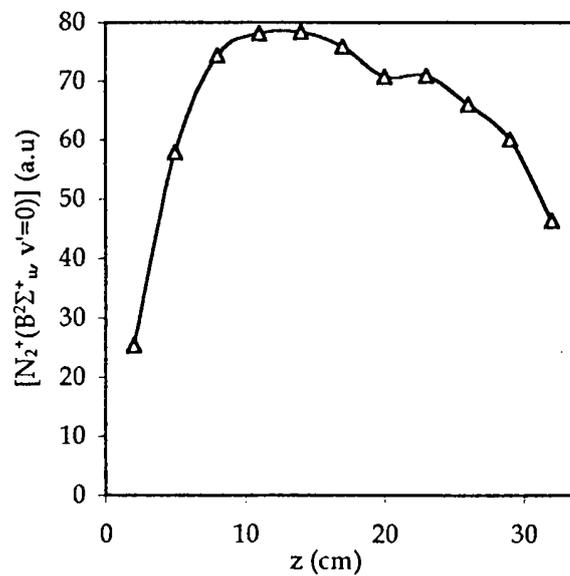
**Table 1 :** Evolution versus the 915 MHz incident power ( $P_i$ ) of :  
the measured DMPS temperature rise ( $\Delta T$ ),  
the calculated thermal power ( $P_{th}$ ) and the power percentage ( $P_{th}/P_i$ ).



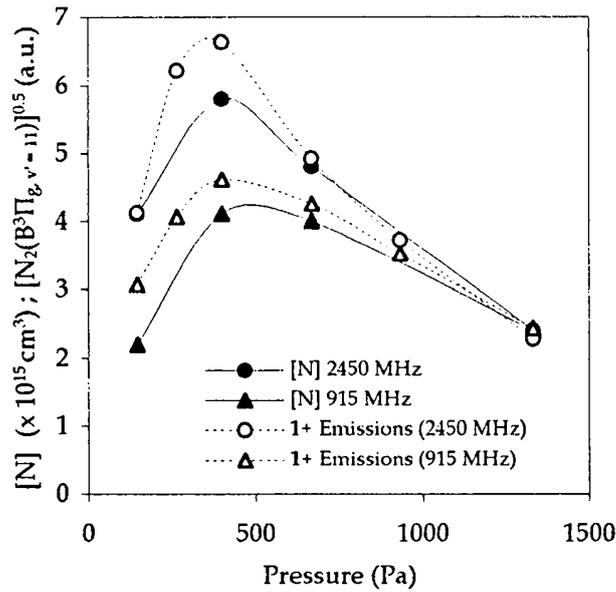
**Figure 4 :** Diagram of the experimental 915 MHz and 2 450 MHz set-ups



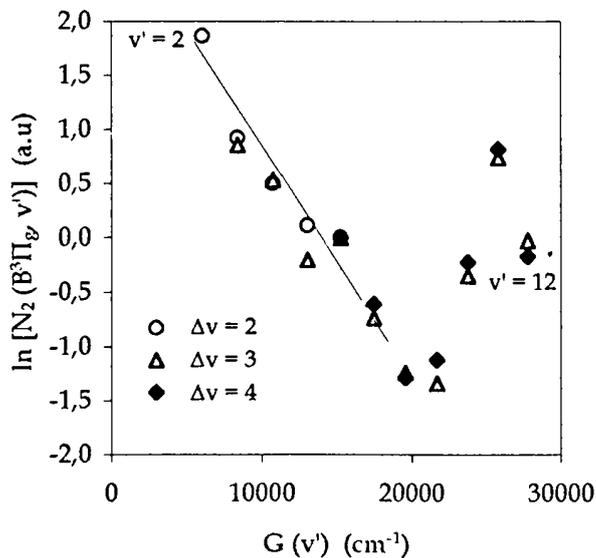
**Figure 5 :** Rotational and vibrational temperature longitudinal profile of the  $N_2$  ( $C^3\Pi_u$ ) species, denoted  $T_r(C, v'=0)$  (black circles) and  $T_v(C, v'=0-3)$  (triangles), respectively



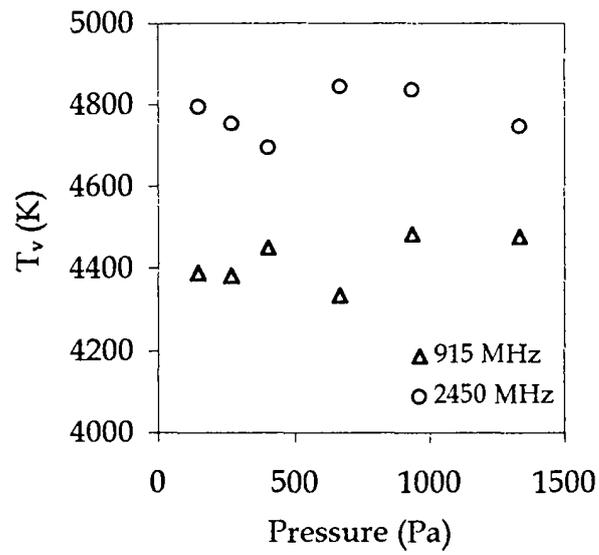
**Figure 6 :** Longitudinal profile of the  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ ,  $v'=0$ ) species at 400 Pa with a 1.5 kW transmitted power



**Figure 7 :** Atomic nitrogen density  $[N]$  and square root of  $[N_2(B^3\Pi_g, v'=11)]$  deduced from the  $1^+$  emission at 579 nm ( $\Delta v = 4$  sequency) versus pressure 2 m downstream from the end of both 915 MHz (triangles) and 2 450 MHz (circles) discharges (1.5 kW transmitted power)



**Figure 8 :** Typical relative vibrational distribution function of  $N_2(B^3\Pi_g, v')$  for sequencies  $\Delta v = 2$  (circles), 3 (triangles), 4 (diamonds) at the same position as in the figure 7 (1.5 kW transmitted power)



**Figure 9** : N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, v' ≤ 8) vibrational temperature evolution versus pressure (400 Pa, 1.5 kW transmitted power) 2 m downstream from the end of both 915 MHz (triangles) and 2 450 MHz (circles) discharges

**Fifth International Conference  
on Adhesion and Surface Analysis**

**31 March - 2 April 1998**

**Loughborough University, UK**

## P16. Study of the Heating Effects on Fluorinated Polyethylene Surfaces

*C. Jama, J-D. Quensierre, V. Moineau\*, J. Grimblot\*, O. Dessaux, P. Goudmand  
Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs Matériaux-GePIFReM  
EA-MENESR 1761, (\*)Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène - URA CNRS  
D04020, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Cité Scientifique,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, E-mail : gepifrem@univ-lille1.fr*

### Introduction

Polyethylene (PE) polymers have been applied successfully in many industrial fields such as automotive, packaging, biomaterials, microelectronic devices, thin film technology, adhesion, friction, wear and protective coatings. Indeed PE polymers are inexpensive, easy to process and have good resistance to weathering and excellent bulk physical and chemical properties. In general, special surface properties such as roughness, crosslinking density, inertness and low friction coefficient are required to success these applications. PE Polymers do not possess the surface properties needed for these applications. To achieve such purposes, one of the main used process for surface modification is plasma fluorination [1-3]. Indeed, this process is used to decrease the surface free energy and increase hydrophoby, surface lubricity and the surface inertness.

An other application for such a plasma treatment is to increase the control and the diffusion process through porous materials. In the literature, only very few works deal with the increase of the hydrophobic character to control the diffusion through porous materials using plasma fluorination [4]. A very recent patent describes a fluorination process of powdered or porous materials [5]. Fluorinated porous materials show an important gradient from the periphery through the bulk in terms of grafted chemical groups concentration. A high hydrophobic character is observed at the polymer periphery, this last decreases by progressing through the bulk. To achieve bulk homogeneous fluorination, one possible solution can be a surface fluorination of powdered material followed by a sintering process. In this process, the powder is heated to form the porous material.

This work is aimed to answer to two important questions : does the hydrophobic character disappear after heating ? Does the heating process affect the concentration of the grafted functions ? In this paper, we present results on the heating effects of PE surfaces after CF<sub>4</sub> capacitive plasma fluorination. For characterizing the surface chemical modifications, XPS and surface free energy  $\gamma_s$  analyses have been carried out for fluorinated samples before and after heating at different temperatures : ambient, 100 and 240°C. The evolution of the chemical surface composition and the repartition of the fluorinated chemical groups induced by such heating are also discussed.

### Experimental

**Samples** : The samples were ultra high molecular weight PE (PEUHMW) (30×30×1.5 mm<sup>3</sup>) plates (Goodfellow). The as received samples were subjected to an ultrasonic degreasing in acetone during 5 min. The CF<sub>4</sub> plasma treated samples were heated during 5 min in a microwave oven (Panasonic) equipped by a forced convection system for a homogeneous heating. The oven was pre-heated at chosen temperatures before samples introduction.

**Plasma reactor** : The plasma reactor has been previously described [6]. It consists of a glass reactor, 0.045 m<sup>3</sup>, containing two parallel electrodes (290 mm diameter, 70 mm distance) powered by radio frequency generator (13.56 MHz). The substrate was placed on

the lowest electrode. The reactor was purged with argon and pumped to 0.5 Pa (Alcatel, 33 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>). A flow rate of CF<sub>4</sub> (99% pure) (Air Liquide) equal to 30 sccm was introduced into the reactor and was controlled with a mass flow controller (MKS). The working pressure was 180 Pa and was measured by a Pirani sensor (MKS). The treatment duration was 5 min and the incident plasma power 25 W.

**Surface analyses - XPS spectroscopy :** XPS analyses were performed on a LHS 10 spectrometer. The Al K<sub>α</sub> X-ray source operated at 13 kV and 20 mA current emission. The atomic stoichiometries were determined by the ratio  $nA/nB = (I_{Ai}/I_{Bj}) \times (K_{Bj}/K_{Ai})$ , where  $I_{Ai(Bj)}$  is the  $i(j)$  photopeak intensity of the element A(B) and  $K_{Ai(Bj)}$  is the result term between the cross section of the  $i(j)$  core level orbital, the inelastic mean free path and the transmission factor of the analyzer, both of the latter being energy dependent. The efficiency of the electron detector was considered to be constant.

**Contact angle measurements :** The dynamic contact angles measurements were obtained with a processor tensiometer (KRÜSS; K12) according to the Wilhelmy gravimetric method [7]. The chosen liquids were water, formamide, ethanediol, dimethylformamide, and 1,4-dioxan. Solid surface free energy  $\gamma_s$  ( $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$ ) is determined according to the geometric Wendt-Owens [8] method, and its polar  $\gamma_s^p$  and dispersive  $\gamma_s^d$  components were used to evaluate the treatment performance.

## Results and discussion

**X-ray Photoelectron Spectroscopy : Untreated samples :** The wide-scan XPS spectrum shows one main peak corresponding to C1s. O1s, Si2p and N1s peaks are also observed with very low intensity. The surface stoichiometric ratios relative to carbon respectively for O, Si and N are :  $nO/nC = 0.111$  ,  $nSi/nC = 0.030$  and  $nN/nC = 0.023$ . The corresponding elemental surface atomic composition (excluding hydrogen) in percentage is 86%C, 9% O, 3% Si and 2% N. High resolution C1s spectra from untreated PEUHMW show one main component, which corresponds to carbon in C-C and CH<sub>x</sub> environments. These results are in quite good agreement with the theoretical polymer structure :  $-(CH_2)_n-$ .

**Treated samples :** After CF<sub>4</sub> plasma exposure, new peaks were developed appearing at values in the high binding energy side, accompanied by a decrease in the CH<sub>x</sub>/C-C content. As discussed by d'Agostino et al [1] CF<sub>4</sub> decomposes in the discharge to produce several reactive atoms and radicals including F, CF, CF<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub>. All of these reactive species can in principle interact with the substrate. The C1s high resolution spectrum of CF<sub>4</sub> plasma treated PEUHMW is presented in fig. 1. According to the literature [1-3], several peaks are identified : CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF, C-CF<sub>x</sub>

and CH<sub>x</sub> appearing respectively at 293.5, 291.5, 289, 287 and 285 eV.

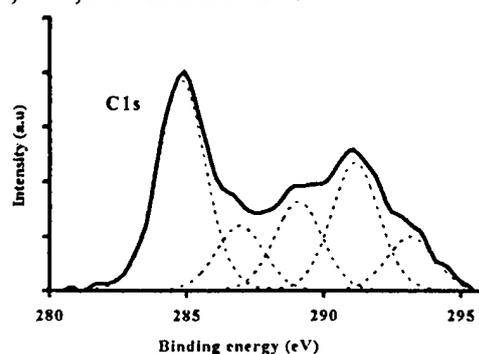


Fig. 1 : C1s high resolution spectrum of CF<sub>4</sub> plasma treated PEUHMW

Fig. 2 and table 1 show XPS spectra and atomic ratios deduced from high resolution XPS spectra of untreated, CF<sub>4</sub> plasma treated and treated and further heated at 100 °C and 240°C PEUHMW. At 100°C, as it can be seen in the C1s spectrum no significant change is noticed in comparison to the unheated plate. However, at 240°C, fluorine containing components appearing at the high binding energy side of C1s peak decrease. This behavior is confirmed by the decrease of the F1s peak intensity level : F/C atomic ratio decreases from 1.35 for

unheated samples to 0.71. This decrease is accompanied by an increase of the O1s peak intensity : O/C atomic ratio increases from 0.05 to 0.20. This last could be due to a surface oxidation phenomenon. Table 1 shows clearly at 240°C that CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> concentrations decrease accompanied by an increase in of C-C/CH and C-CF<sub>x</sub>/C-O components. Therefore, the fluorinated surface layer, which gave an enhanced hydrophobic character for CF<sub>4</sub> plasma treated PEUHMW samples seems to be weakly bound to the substrate.

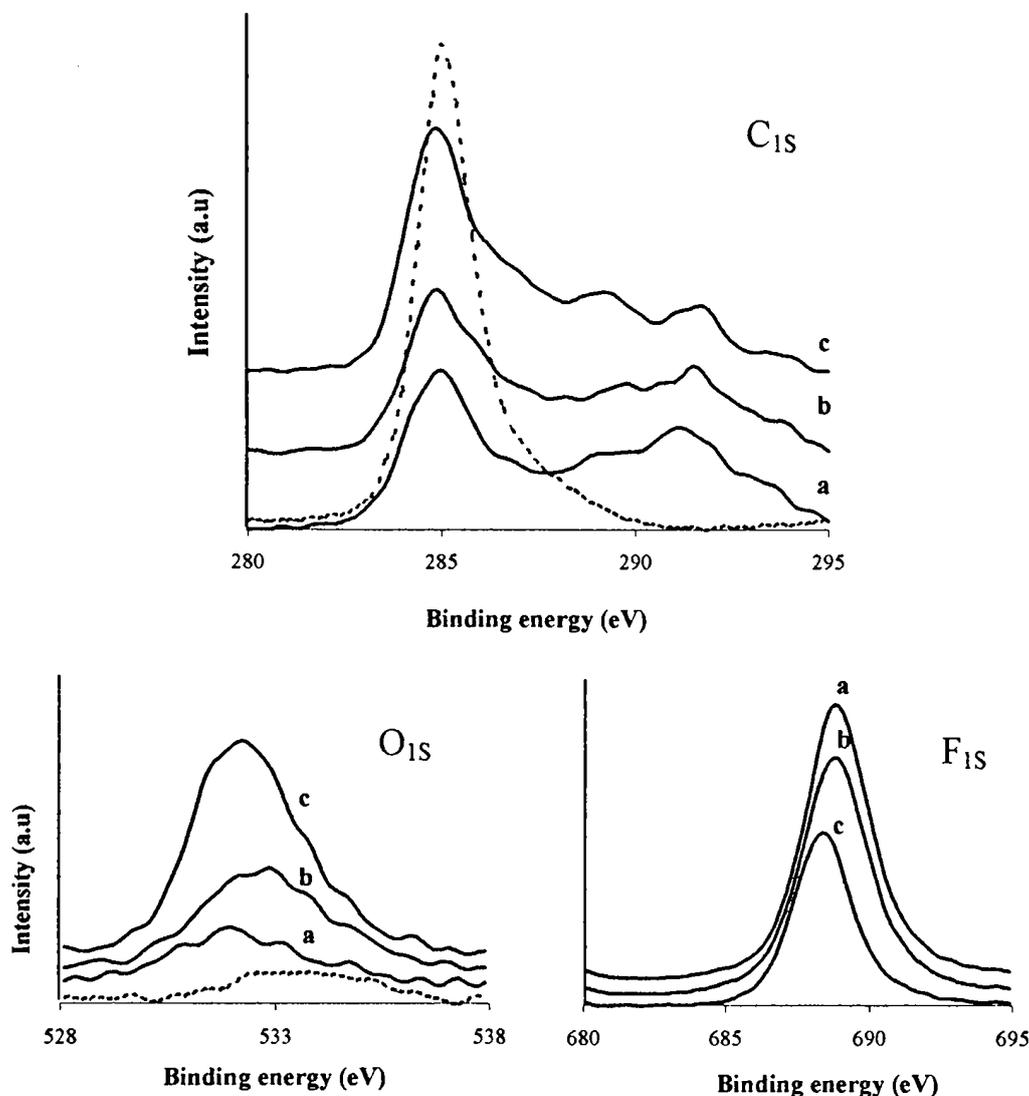


Fig. 2 : C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> and F<sub>1s</sub> XPS spectra for untreated (broken lines), CF<sub>4</sub> plasma treated (a) and treated and heated at 100 °C (b) and 240°C (c) PEUHMW.

Table 1 : XPS results of untreated and CF<sub>4</sub> plasma treated and heated PEUHMW

			C-C/CH <sub>x</sub>	C-CF <sub>x</sub> /C-O	CF	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
	F1s/C1s	O1s/C1s	285 eV	287 eV	289 eV	291.5 eV	293.5 eV
			2 eV*	2 eV*	2 eV*	2 eV*	2 eV*
untreated	-	0.11	100	-	-	-	-
ambient	1.35	0.05	39	13	16	23	9
100 °C	1.19	0.07	43	16	15	20	6
240 °C	0.71	0.20	48	19	16	13	4

(\*) : Full width at half maximum of the corresponding peak contribution

**Solid surface free energy measurements :**  $\gamma_s$  is a very good complement to XPS in describing the effects of polymer surface treatments. XPS provides information about composition of a 3-5 nm thick surface layer.  $\gamma_s$  is restricted to a less than 1 nm thick layer. Table 2 presents calculated surface free energy values of untreated and CF<sub>4</sub> treated and heated PEUHMW polymers. CF<sub>4</sub> plasma causes an important decrease of  $\gamma_s$  values. Indeed,  $\gamma_s$  decreases from 30.9 mJ.m<sup>-2</sup> for untreated samples to 22.2 mJ.m<sup>-2</sup> for the CF<sub>4</sub> treated samples. This last decrease is due to the incorporation of the F and CF<sub>x</sub> radicals onto the polymer surface. When CF<sub>4</sub> plasma treated samples are heated, the observed modifications are characterized by an increase of  $\gamma_s$  (table 2) and a disappearance of the hydrophobic properties. At 100°C, surface free energy values are close to those obtained for the untreated plates. Surprisingly, the F/C atomic ratio as detected by XPS remains important and close to the one obtained for unheated plates. Then, the disappearance of the hydrophobic character seems not to be linked to the surface F/C atomic ratio. At 240°C both polar and dispersive components increase. The increase of polar component is explained by an oxygen incorporation due to a surface oxidation phenomenon which is consistent with the increase of the O1s intensity peak. The increase of the dispersive component is due to the decrease of the fluorine containing groups concentration and is characterized by a migration of CF<sub>3</sub> and CF<sub>2</sub> groups as shown by XPS.

It's clear that the most important changes are due the contribution of the dispersive component increase. This last result can be explained by a surface reorganization under heating inducing phenomena such as molecular chain rotation and /or scission, leading to crosslinking effects and are accompanied by an oxidation phenomenon for samples heated at 240°C.

Table 2 : Surface free energy values of untreated and CF<sub>4</sub> plasma treated and heated PEUHMW

	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
untreated	30.9	28.9	2.0
ambient	22.2	21.8	0.4
100 °C	30.1	28.4	1.7
240 °C	42.2	38.5	3.6

### Conclusions :

PEUHMW plates were treated using capacitive CF<sub>4</sub> plasma. XPS and solid free surface energy ( $\gamma_s$ ) measurements show incorporation of CF<sub>x</sub> groups leading to the observed decrease of  $\gamma_s$  values. When CF<sub>4</sub> plasma treated samples are heated, the most important changes are due to an increase of the dispersive component and are a consequence of a surface reorganization under heating inducing phenomena such as molecular chain rotation and /or scission and crosslinking effects.

### References :

- [1] R. D'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi and F. Illuzzi, Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, Inc. (1990)
- [2] F. Poncin-Epaillard, B. Pomepui and J. C. Brosse, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. 31, 2671 (1993).
- [3] I. H. Loh, M. Klausner, R. F. Baddour and R. E. Cohen, Polym. Eng. and Sci. 27, 861 (1987).
- [4] T. Yasuda, T. Okuno, M. Miyama and H. Yasuda, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. 32, 1829 (1994).
- [5] J-D. Quensierre, V. Bedhome, J. Duez, P. Chavatte, O. Dessaux and P. Goudmand EP0815937A1 (1997)
- [6] J-D. Quensierre, C. Jama, O. Dessaux and P. Goudmand, 11<sup>th</sup> CIP, Le Mans, (1997)
- [7] L. F. Wilhelmly, Ann. Physik, 119, 117 (1863).
- [8] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741 (1969).

# CIP'97

## proceedings

**11<sup>th</sup> INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON  
PLASMA PROCESSES**

**MAY 25-29 1997**

Palais des congrès et de la Culture  
Le Mans, France

**sfv**

France : 700 F/TTC - Other countries : 750 FF/TTC

Supplément à la Revue de la Vide : science, technique et applications\* N° 264 - Avril-Mai-Juin 1997

# COLD PLASMA FLUORINATION PROCESSES OF POLYETHYLENE SURFACES

J.D. Quensierre, C. Jama, O. Dessaux and P.Goudmand

Laboratoire de Physicochimie de l'Energétique et des Plasmas, EA MRES 1761

Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

*Two plasmas processes were used to prepare thin fluorocarbon films. A cold capacitive radio frequency discharge and far remote nitrogen microwave technics were chosen for such purpose. The surfaces of polyethylene materials were coated using different fluorinated monomers, hexafluoropropene  $C_3F_6$  and tetradecafluorohexane  $C_6F_{14}$ .*

*The surface energy measurements showed that the deposited layers on polyethylene substrates have an important hydrophobic character. The Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectra of the deposited films present a large absorption band at 1200-1000  $cm^{-1}$  which is characteristic of  $CF_x$   $1 \leq x \leq 3$  stretching modes.*

## INTRODUCTION

Plasmas processes have been widely used to deposit thin fluorinated films on common and cheap polymers such as polyethylene (PE). Indeed, fluorocarbon films have many attractive properties such as low friction coefficient, low surface energy, thermal stability, biocompatibility, and high chemical resistance.

In this work, a capacitive radio frequency (RF) discharge and far remote nitrogen plasma (FRNP) microwave technics were chosen to prepare such films. The monomers (fluorocarbon) are decomposed into reactive species in a low temperature and low pressure plasma environment. When exposed to the plasma environment, the substrate surface is activated, chemical bonds are formed with the polymerizing reactive monomer fragments.

In the RF discharge, the fragmentation process is mainly due to electronically collisions, while in the FRNP process (exempt from any electrons or ions), it is only due to neutral long life FRNP species [1].

Saturated tetradecafluorohexane (TDFH)  $C_6F_{14}$  and unsaturated hexafluoropropene (HFP)  $C_3F_6$  monomers have been used pure or mixed with  $H_2$ . The films characteristics obtained, in discharge process, are studied by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy and surface energy ( $\gamma_s$ ) measurements. With HFP, scanning electron microscopy SEM and FTIR were used to evaluate films deposited by FRNP process.

## EXPERIMENTAL

**Radio Frequency plasma reactor** : It consists of a glass reactor (Fig. 1), 45 liters volume, containing two parallel electrodes (300 mm diameter, 70 mm distance) powered by radio frequency generator (13.56-MHz). The major steps in the polymerization process are as follow

- The substrate was placed on the lowest electrode. The reactor was purged with argon and pumped to  $5 \cdot 10^{-3}$  hPa (Alcatel,  $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). The samples were ultra high molecular weight PE (UHMWPE) ( $30 \times 30 \times 1.5 \text{ mm}^3$ ) plates (Goodfellow).

- HFP (99% pure) or TDFH (95% pure) (Aldrich) was introduced at an imposed flow  $\Phi_m$  (0 to 10 sccm) into the reactor. Argon was introduced at constant flow of 50 sccm and was mixed with variable hydrogen flow  $\Phi_h$  (0 to 6 sccm). The working pressure was fixed at 0.2 hPa. The treatment duration (t) was 5 min. The plasma power ( $P_i$ ) was 25 W, except for TDFH pure (without Ar addition), then  $P_i$  was varied from 25 to 75 W.

**FRNP reactor** : The experimental set-up of the FRNP reactor is described elsewhere [2]. Nitrogen is introduced, under 3 hPa pressure and flow of 1.5 slpm in a Pyrex discharge tube of 33 mm outer diameter. The gas containing excited species is extracted from the discharge zone by a primary pump (Alcatel 33 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>). The monomer is injected in the reaction chamber through a home made injector 1.5 m downstream from the discharge. In order to obtain homogeneous deposits, the substrates holder is kept constant at 5 cm from the injector axis. The incident power, delivered by microwave generator (2450-MHz), is maintained at 600 W. Hydrogen flow (0 to 30 sccm) is mixed with the monomer flow (0 to 100 sccm). The samples were low density PE (LDPE) (30×30×1 mm<sup>3</sup>) plates (Goodfellow).

**Contact angle measurements** : The dynamic contact angles measurements were obtained with a processor tensiometer (KRÜSS; K12) according to Wilhelmy gravimetric method [3]. The chosen liquids were water, ethanediol, aniline, 1,4-dioxan, ethanol and formamide (Scharlau). Solid surface energy ( $\gamma_s$ ) determined according to Wu [4] and Wendt-Owens [5] methods, and its components (polar  $\gamma_s^p$  and dispersive  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$ ), were used to evaluate the treatment performance. The calculated  $\gamma_s$  values are respectively 31.1 mJ.m<sup>-2</sup> and 30.6 mJ.m<sup>-2</sup> for LDPE and UHMWPE.

## RESULTS

### Radio Frequency plasma reactor :

	$\Phi_m$ (sccm)	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
HFP	2	22.6	0.5
	4	18.8	0.0
	6	17.8	0.2
TDFH	2	16.1	0.1
	5	17.0	0.4
	10	18.6	0.2

Table 1  $\gamma_s$  variations versus  $\Phi_m$ , Pi = 25 W

### Pure monomer :

The FTIR spectra (Fig.2) of the deposited films from HFP are dominated by a large absorption band at 1250-1150 cm<sup>-1</sup>. It is characteristic of CF<sub>x</sub> 1 ≤ x ≤ 3 stretching modes. The absorption bands at 1460 and 1470 cm<sup>-1</sup> are due to the PE peaks. The band profiles are closely dependent on the flow, in particularly the band at 1150 cm<sup>-1</sup> intensified with increasing  $\Phi_m$ . In the TDFH case, the FTIR spectra show a low intensity band observed at 1225 cm<sup>-1</sup> for  $\Phi_m$ =2 sccm. For higher  $\Phi_m$ , the peak progressively disappears.

Table 1 gathered  $\gamma_s$  results obtained with UHMWPE samples.  $\gamma_s$  values decreases drastically. These results demonstrate that films have an important hydrophobic character. With HFP, when  $\Phi_m$  increases,  $\gamma_s$  exponentially decreases, FTIR spectra corroborates this evolution. This result could be due to a partial fluorination of the surface. The surface fluorination efficiency is then limited by the flow  $\Phi_m$ . On the opposite, with TDFH,  $\gamma_s$  linearly increases. This is probably due to, the plasma power which is insufficient to excite a high fraction of monomer at high  $\Phi_m$  values. Indeed, at  $\Phi_m$  = 10 sccm without argon,  $\gamma_s$  values are 17.4 mJ.m<sup>-2</sup> and 14.0 mJ.m<sup>-2</sup> respectively for Pi equal to 25 and 75 W. The surface fluorination efficiency is then limited by the plasma power. FTIR spectra corroborate  $\gamma_s$  evolution.

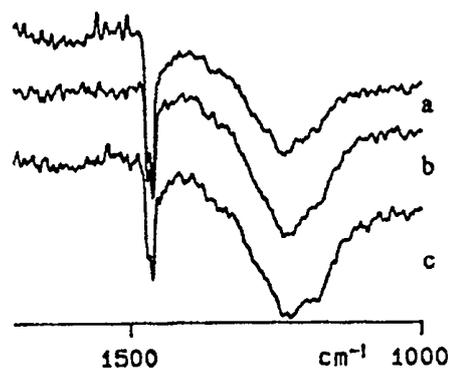


Figure 2 Infrared spectra of films deposited from HFP 25 W - 5 min - with  $\Phi_m$  (sccm) (a) 2; (b) 4; (c) 6.

B  
LILL

### Effect of hydrogen addition :

FTIR spectra of films deposited from HFP and TDFH are characterized by an intensification of  $CF_x$  band at lower wave numbers side with increasing  $\Phi_h$ . With TDFH at  $\Phi_h = 6$  sccm, two absorption bands appear at  $3350$  and  $1650\text{ cm}^{-1}$  and are respectively attributed to OH and  $C=CF$ ,  $C=C$ . Hydrogen addition induces a formation of free radicals. These last lead to crosslinking reactions and oxidation during or after film deposition.

With HFP (Fig.3),  $\gamma_s$  increases with  $\Phi_h$ . This could be to the incorporation into the deposit of less hydrophobic groups in comparison to  $CF_x$  functions such as CH and  $C=C$ .

For TDFH,  $\gamma_s$  increases with  $\Phi_h$  only for a given  $\Phi_h$  value. This value is as lower as  $\Phi_m$  is low : 2 sccm for  $\Phi_m = 5$  sccm and 4 sccm for  $\Phi_m = 10$  sccm. In these last conditions, plateau is observed for lower  $\Phi_h$  values. The hydrogen effect is limited to the reactions of scavenging fluorine reactive species [6]. At high  $\Phi_h$ , an additional effect is observed : hydrogenated species are created and incorporated in the deposited film.

### FRNP reactor :

#### Infra red spectroscopy:

The FTIR spectra (Fig.4a) of the deposited films from HFP on LDPE substrates show one major absorption band at  $1229\text{ cm}^{-1}$ . This last presents two shoulders at  $1327$  and  $1139\text{ cm}^{-1}$ . In comparison to the RF conditions, important changes are noticed in the spectra. At first, the band characteristic of  $CF_x$   $1 \leq x \leq 3$  stretching modes ( $1350-1100\text{ cm}^{-1}$ ) is broader. This result can be due to a different repartition of  $CF_x$  groups in the deposit. The second point concerns the apparition of two new absorption bands at  $988$  and  $1759\text{ cm}^{-1}$  and are assigned to respectively CF and  $CF=CF$  or  $CF=CF_2$  [7]. The detection of these last groups, which are present in the monomer structure, is interpreted by a partial fragmentation of the monomer in the FRNP.

When hydrogen is added, OH ( $3303\text{ cm}^{-1}$ ),  $C=CF$  and  $C=C$  absorption bands ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) are detected in FTIR spectra (Fig.4b). Hydrogen addition induces, as observed in the RF case, a formation of free radicals and lead to crosslinking and oxidation reactions.

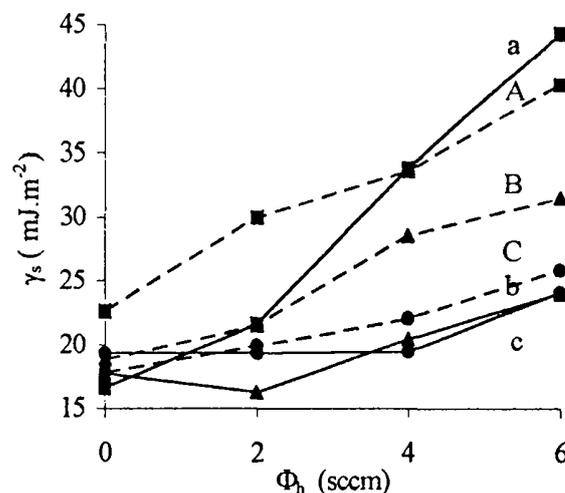


Figure 3 The influence of  $\Phi_h$  on  $\gamma_s$ .  $\Phi_{TDFH}$  (sccm) (a) 2; (b) 5; (c) 10.  $\Phi_{HFP}$  (sccm) (A) 2; (B) 4; (C) 6.

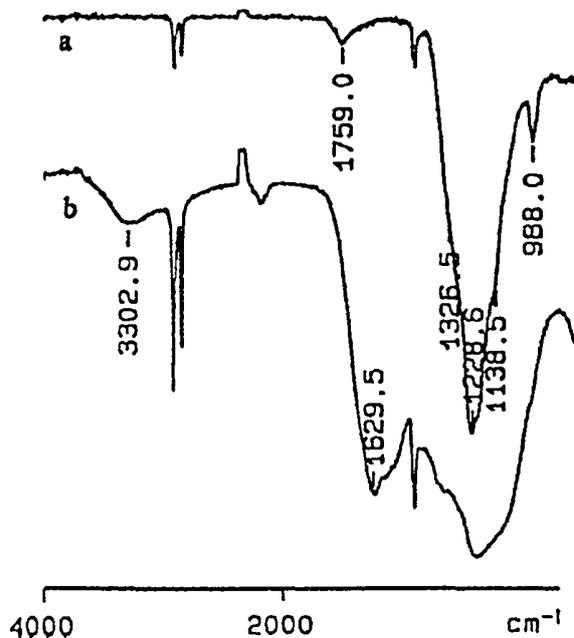
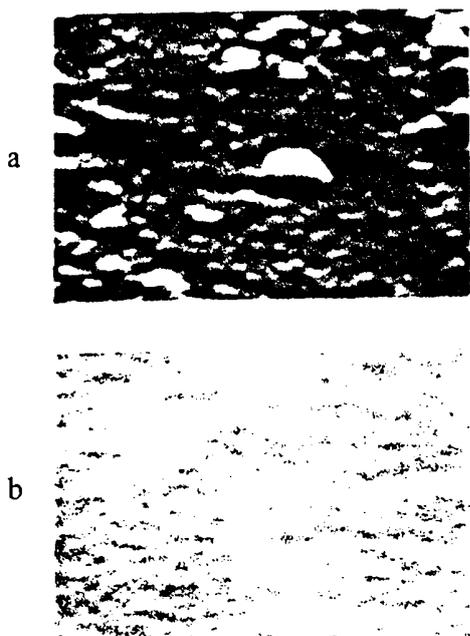
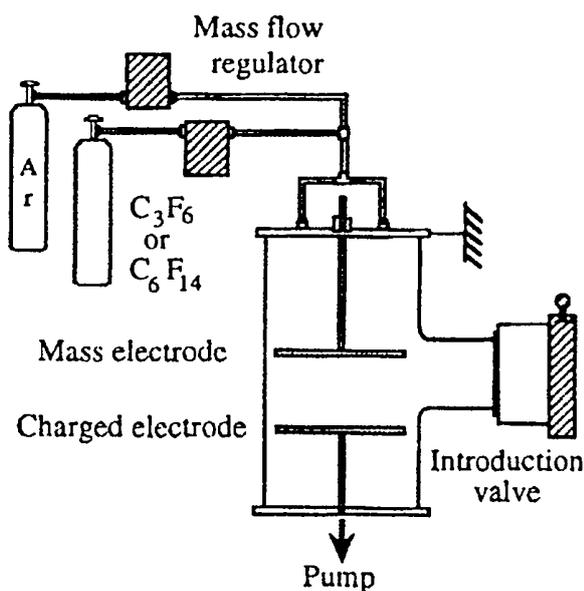


Figure 4 Infrared spectra of films deposited from (a) HFP; (b) HFP:H<sub>2</sub>



**Figure 5** SEM micrographs (15 kV,  $\times 5000$ ) of films deposited from (a) HFP; (b) HFP  $H_2$



**Figure 1** Schematic experimental set-up of 13.56 MHz capacitive discharge

### Scanning Electron Microscopy :

The SEM micrographs for films from HFP (Fig. 5a) reveal that randomly dispersed particle inclusions are observed in the deposited films. These particles, formed in the gas phase, are deposited on the surface and are incorporated into the film structure. Some particles agglomerate within the gas phase and are incorporated into the film with further polymerization. The resulting film topography is not smooth and uniform.

In particular conditions, hydrogen addition seems to be an efficient parameter to shift the reaction from a gas phase dominated polymerization to surface dominated one, leading to the formation of smooth and uniform films (Fig. 5b).

### CONCLUSION

In this work we have demonstrate that thin fluorocarbon films can be deposited with the studied plasma processes. In the RF process the surface fluorination efficiency is limited by the plasma power for TDFH monomer, while it is monomer flow limited in the HFP case.

For FRNP, the films deposited from HFP are uniform and smooth after hydrogen addition.

### REFERENCES

- [1] O. Dessaux and P. Goudmand, to be published in, ICAM'97 E-MRS'97, Strasbourg (1997).
- [2] C. Jama, J. D. Quensierre, O. Dessaux and P. Goudmand, CIP'97, Le Mans (1997).
- [3] L. F. Wilhelmy, Ann. Physik, (1863), **119**, 117.
- [4] S. Wu, J. Adhesion, (1973), **5**, 39.
- [5] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. (1969), **13**, 1741.
- [6] T. Masuoka and H. Yasuda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. (1982), **20**, 2633.
- [7] R. Chen, V. Gorelik and M. S. Silverstein, J. of Appl. Polym. Sci. (1995), **56**, 615.

# CIP'97

proceedings

**11<sup>th</sup> INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON  
PLASMA PROCESSES**

**MAY 25-29 1997**

Palais des congrès et de la Culture  
Le Mans, France

**sfv**

France : 700 F/TTC - Other countries : 750 FF/TTC

Supplément à la Revue "Les Vide : science, technique et applications" N° 284 - Avril-Mai-Juin 1997

# SURFACE MODIFICATIONS OF POLYETHYLENE BY COLD REMOTE NITROGEN PLASMA : EFFECT OF NF<sub>3</sub> ADDITION

C. Jama, J.D. Quensierre, O. Dessaux and P.Goudmand

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas, EA MRES 1761  
Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France  
Tél : 03.20.43.44.42 - Fax : 03.20.43.41.58

*Polyethylene (PE) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- films were treated with a Far Remote Nitrogen Plasma (FRNP), using a microwave technique. Solid surface energy ( $\gamma_s$ ) measurements were used to evaluate the treatment performance. Plasma treated PE films showed a very significant increase of  $\gamma_s$  values. Indeed, the surface energy increases from 31.1 mJ.m<sup>-2</sup> for the untreated samples to 47.4 mJ.m<sup>-2</sup> for the treated ones.*

*An other aspect investigated is NF<sub>3</sub> adjunction into the FRNP region. The effect of the microwave power and the NF<sub>3</sub> flow rate on the properties of the modified PE surface were also studied.*

## INTRODUCTION

The wettability of the surface polymer materials is related to many fields, such as adhesion, coating and printing. Polyethylene -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (PE) has a very extensive use as kind of good polymer material with good mouldability and very low price. However, similarly to a large number of synthetic polymers, surface modifications by grafting functional groups are necessary steps for most applications, in particular to improve adhesion. For such a purpose, some chemical changes have already been evidenced, mostly by XPS, when exposing polymers (PP, PET, PC or PEEK) in a far remote nitrogen plasma (FRNP), using a microwave technique [1-3]. FRNP markedly differs from the discharge plasma as it is free of charged particles. Its reactive species are mainly atomic N, electronically and vibrationally excited N<sub>2</sub> molecules with a long radiative or collisional relaxation time and vibrationally excited N<sub>2</sub> molecules in the ground electronic state.

The objectives of this work are to follow the surface transformation of PE surface exposed to a FRNP. An other aspect investigated is NF<sub>3</sub> adjunction into the FRNP region. Pure NF<sub>3</sub> or its mixture with nitrogen (NF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>) are used.

Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectroscopy and solid surface energy ( $\gamma_s$ ) measurements are used to reveal the surface modification of PE.

## EXPERIMENTAL

**FRNP reactor** : The experimental set-up of the FRNP reactor is shown in Figure 1. Nitrogen introduced under 3 hPa pressure and flow of 1.5 slpm, was excited in an electrodeless discharge by means of a microwave generator (2450 MHz). The discharge was produced in a Pyrex tube of 33 mm outer diameter. By a continuous pumping provided by a primary pump, Alcatel (33m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), the plasma was led to the reaction chamber located at a distance of 1.5 m from the discharge, far enough to be in the free of charged particles zone. The NF<sub>3</sub> gas is

injected in the reaction chamber through a home made injector 1.5 m downstream from the discharge. The samples holder is kept constant at 50 mm from the injector axis. The incident power ( $P_i$ ) was varied from 500 to 1500 W. The  $NF_3$  gas flow  $\Phi_{NF_3}$  pure or 5% in  $N_2$  was varied (0-500 sccm). Pressure in the reactor was controlled by a Pirani gauge. Gaseous flows were regulated by mass flow regulators (MFR). Samples were PE low density ( $30 \times 30 \times 1 \text{ mm}^3$ ) plates (Goodfellow). The treatment duration ( $t$ ) was 5 min.

**Contact angle measurements :** The measurements were carried out at a temperature of  $20^\circ\text{C}$ . The dynamic contact angles measurements were obtained with a processor tensiometer (KRÜSS K12) according to Wilhelmy gravimetric method [4]. The liquids used in measuring the contact angle were water, ethandiol, dimethylformamide (DMFA) and formamide (Scharlau). Each sample was measured four times for a given liquid. Table 1 presents the surface tension of the chosen liquids  $\gamma_l$ . It is divided into two components : polar  $\gamma_l^p$  and dispersive  $\gamma_l^d$ , where :

$$\gamma_l = \gamma_l^p + \gamma_l^d \quad (1)$$

Solid surface energy ( $\gamma_s$ ) determined according to Wu [5] and Wendt-Owens [6] methods, and its components (polar  $\gamma_s^p$  and dispersive  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$ ), were used to evaluate the treatment performance.

Liquids	$\gamma_l$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^d$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^p$ (mN.m <sup>-1</sup> )
DMFA	37.2	30.0	7.2
Water	72.5	24.4	48.1
Ethandiol	48.0	29.1	18.9
Formamide	58.6	28.4	30.2

*Table 1 Surface tension of liquids  $\gamma_l$  at  $20^\circ\text{C}$ .*

## RESULTS

### FTIR and SEM :

No new absorption band is detected in FTIR spectra of treated PE samples obtained by the attenuated total reflection.

SEM micrographs show that films topography is not affected by the treatments.

### Solid surface energy ( $\gamma_s$ ) measurements :

**FRNP :** Tables 2 and 3 present respectively average of contact angle values and calculated surface energies of untreated and FRNP treated PE plates. FRNP plasma caused an important decrease in the contact angle measurements. Solid surface energy results show a very significant increase of  $\gamma_s$  values. Indeed, the calculated surface energy increases from  $31.1 \text{ mJ.m}^{-2}$ , a value obtained for untreated PE samples, to  $47.4 \text{ mJ.m}^{-2}$  for the treated ones at  $P_i = 1500 \text{ W}$ . This increase is due to the apparition of a polar component  $\gamma_s^p = 19.8 \text{ mJ.m}^{-2}$  and

explains the observed decrease in the contact angle measurements. The apparition of this last component is due to an incorporation of oxygen and/or nitrogen chemical functions.

Liquids	untreated	FRNP
DMFA	48	-
Water	105	56
Ethandiol	74	26
Formamide	85	28

**Table 2** Average values of contact angles (deg) for untreated and FRNP treated PE samples.

(mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
untreated	31.1	31.1	0.0
FRNP	47.4	27.6	19.8

**Table 3** Surface energy  $\gamma_s$  and its components for untreated and FRNP treated PE samples.

### Effect of $NF_3$ addition :

**$\Phi NF_3$  pure** : Table 4 presents the evolution of  $\gamma_s$  with  $\Phi NF_3$ . The observed modifications at the surface of the treated material depend on the treatment conditions and are characterised by an increase of the dispersive component. The treatment efficiency is enhanced and the measured  $\gamma_s$  achieve an optimum value of 56 mJ.m<sup>-2</sup>, which represents an increase of about 80% in comparison to the value obtained for the untreated samples. This very surprising increase could be due an incorporation of apolar chemical functions such as NF or NF<sub>2</sub> or to a reticulation phenomenon onto the polymer surface. The low contribution of the polar component is interpreted by a disappearance of reactions inducing polar groups incorporation onto the surface.

$\Phi NF_3$ (sccm)	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
0	47.4	27.6	19.8
200	56.0	51.9	4.2
300	56.4	53.8	2.6
500	46.3	44.7	1.6

**Table 4** Surface energy  $\gamma_s$  and its components evolution versus  $\Phi NF_3$  pure at  $P_i=1500$  W.

**$\Phi NF_3$  (5%) in  $N_2$**  : Table 5 presents the evolution of  $\gamma_s$  versus microwave power at fixed  $\Phi NF_3$  (5%). The treatment induces a very important increase of  $\gamma_s^p$  accompanied by a decrease of  $\gamma_s^d$ , giving an explanation of  $\gamma_s$  increase. In comparison to the FRNP conditions,  $\gamma_s^p$  values obtained with  $NF_3$ (5%) are higher than those obtained with FRNP. This more efficient incorporation of polar chemical functions onto the polymer surface is not explained yet. Further surface and gas phase analysis are necessary to make clear diagnostic.

A maximum of  $\gamma_s$  is observed at low microwave power values due to  $\gamma_s^p$  contribution,  $\gamma_s^d$  component remaining constant for the different studied  $P_i$  values. When,  $P_i$  increases, gas phase reactions, such as  $NF_3$  fragmentation, occur leading to a low polar contribution in  $\gamma_s$ . The maximum is then explained by a dominant surface reaction of the plasma with the PE surface.

Pi (W)	$\gamma_s$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ.m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ.m <sup>-2</sup> )
500	50.8	23.4	27.4
1000	48.5	22.0	26.5
1500	46.9	23.7	23.2

*Table 5  $\gamma_s$  versus micro wave power at  $\Phi$ NF<sub>3</sub> (5%) in N<sub>2</sub> = 1000 sccm.*

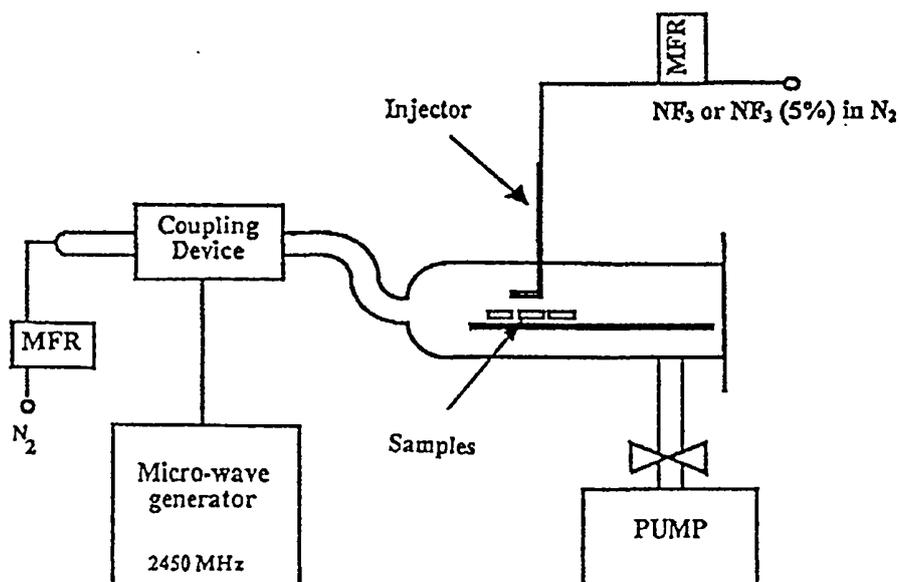
## CONCLUSIONS

Polyethylene (PE) films were treated using a Far Remote Nitrogen Plasma (FRNP). Solid surface energy ( $\gamma_s$ ) measurements show that FRNP treated PE films present a very important increase of  $\gamma_s$  values. This increase is due to the apparition of a polar component. The apparition of this last component is due to an incorporation of oxygen and/or nitrogen chemical functions.

A surprising result is obtained with pure NF<sub>3</sub> adjunction into the FRNP : the treatment efficiency is more enhanced.  $\gamma_s$  increases of about 80% in comparison to the value obtained for the untreated samples in optimal conditions.

## REFERENCES

- [1] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, B. Drevillon, S. Vallon and J. Grimblot, Surface Science, (1996), **352-354**, 490.
- [2] C. Jama, Doctoral thesis, n°1554, Lille (1995).
- [3] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot, Surf. Interf. Anal., (1993), **20**, 283.
- [4] L. F. Wilhelmy, Ann. Physik, (1863), **119**, 117.
- [5] S. Wu, J. Adhesion, (1973), **5**, 39.
- [6] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. (1969), **13**, 1741.



*Figure 1 Experimental set-up of FRNP reactor*

13TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON  
**Plasma Chemistry**  
Symposium Proceedings Volume IV

August 18-22,  
1997  
Beijing, China



Sponsored by  
The  
International  
Union of Pure  
and Applied  
Chemistry

Presented by  
IUPAC  
Commission on  
Plasma Chemistry

Edited by  
Wu

PEKING UNIVERSITY PRESS

# INDUSTRIAL HYDROPHILIC TREATMENT OF POLYETHYLENE POROUS MATERIAL SURFACES BY FAR REMOTE PLASMA. CONTACT ANGLES STUDY

J-D. Quensierre, O. Dessaux and P. Goudmand

Laboratoire de Physicochimie de l'Energétique et des Plasmas E.A.-M.E.N.E.S.R. N°1761,  
Université des Sciences et Technologies de LILLE - 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

**ABSTRACT:** A large volume far remote nitrogen plasma reactor is developed for treated porous polyethylene samples. The aim is to improve the capillary ascension of PE with industrial solvents. The solid surface energy and its two components are determined and studied versus plasma parameters, such as oxygen addition rate, incident power, treatment time. The polar contribution has been evidenced to enhance the wettability. The oxygen addition improves the efficiency treatment. Polar component evolution could be correlated to nitrogen atoms concentration.

## I. INTRODUCTION

Low temperature plasmas have been used extensively to increase the surface wettability and the adhesion of hydrophobic polymeric materials<sup>[1-2]</sup>. In particular, during the ten last years, the technology of far remote nitrogen plasma (FRNP) considerably extended. The high density and the long life atomic nitrogen plasma species, and the low viscosity of the flow are characteristic of this type of plasma. These properties allow to realise large volume chambers. For example, the first industrial process of polymeric surface activation in a large volume (2,000 litres) took shape in 1990<sup>[3]</sup>.

The aim of this study is to improve adsorption properties between porous plastics (polyethylene) and liquids with a view to an industrial application<sup>[4]</sup> involving capillary transport phenomena (solvent filtration). Initially, for the untreated substrates, no capillary penetration is observed. In order to control plasma penetration efficiency, the industrial solvent is coloured and industrial tests using capillary ascension are investigated for the porous materials.

The atomic species from the FRNP efficiently penetrate, by diffusion, through a significant thickness of porous material. Oxygen addition enhances considerably the efficiency of hydrophilic treatments<sup>[1-2]</sup>.

Surface energy and the evolutions of its components are studied versus plasma parameters such as oxygen addition (flow ranges from 0 to 10% versus nitrogen flow), incident power and treatment time, in order to optimise the machine output.

## II. EXPERIMENTAL

**1. Material:** The porous industrial samples thickness is few millimetres. It consists of fritted powders of ultra high molecular weight polyethylene - UHMWPE (Hostalen GUR). The average particle size ranges from one to two hundreds micrometers and the pore size is tens micrometers. The increase in wettability is studied on small plates (UHMWPE - Goodfellow - 30 x 30 x 1.5 mm<sup>3</sup> dimensions). They allow a reproducibility of contact angle measurements which is not possible with porous industrial materials, because of their large heterogeneity in term of porosities. Plates were cleaned in acetone (15 min in ultrasonic bath - 3h at 45°C to evaporate the solvent). Then, they are put in the drum during an industrial treatment cycle with the porous materials .

**2. Plasma device:** The experimental set-up of the FRNP reactor is shown in figure 1. Gas flow rate is regulated by mass flow regulators MKS (RDM 280) and introduced in a quartz tube of 33 mm outer diameter, under variable flows ( $\Phi_{N_2}$  1-10 slpm for nitrogen /  $\Phi_{O_2}$  0-500 sccm for oxygen). By mean of a gate valve, the pressure remains constant equal to 2.7 hPa. This pressure in the reactive chamber is controlled by a Baratron gauge MKS (107A type). A continuous pumping is provided by a primary two stages pump Edwards (E2M80 - 80 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) coupled with a booster Edwards (EH500A - 500 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>). Nitrogen (mixed or not with oxygen) is excited in an electrodeless discharge by means of microwave generator (2 450 MHz, 1 600W, SAIREM). The incident power (Pi) varies from 250 to 1500W and the treatment duration from 5 to 60 min. The plasma is led to the reaction chamber situated 1.7 m from the discharge, far enough to be free from charged particles zone (without ions, electrons) and UV radiations. The reactor is composed of glass and aluminium walls, 400 litres volume. It is made up of a rotating drum (20 revs speed). The efficient treatment volume is few tens litres. Blades allow to mix the samples and to obtain a homogeneous treatment.

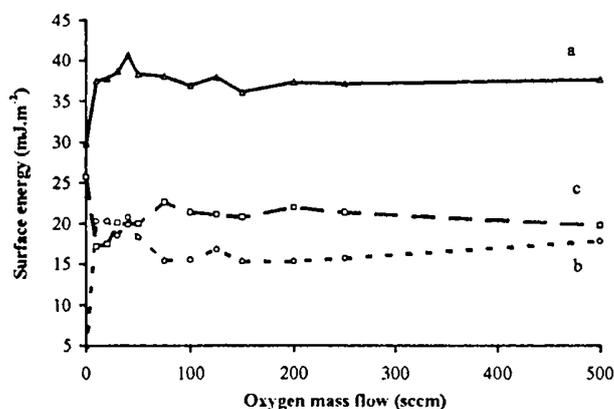
**3. Dynamic contact angle measurements :** The measurements are carried out at a temperature of 20 ± 0.1°C. A thermostat bath is used to regulate the solvent temperature. The advancing and receding contact angles measurements are obtained with a processor tensiometer (K12, KRÜSS) according to Wilhelmy gravimetric method. At treatment fixed conditions with a given liquid, the contact angle is measured four times on treated plates. Table 1 presents the surface tension of the chosen liquids  $\gamma_l$ . It is divided into two components:

$$\text{polar } \gamma_l^p \text{ and dispersive } \gamma_l^d, \text{ where } \gamma_l = \gamma_l^p + \gamma_l^d.$$

Treated polyolefin materials are more or less sensitive to aging. Contact angles can increase with time<sup>[5]</sup>. The measurements were performed 48 hours after the FRNP treatment.

By using advancing contact angles, solid surface energy ( $\gamma_s$ ) determined according to the geometric method of Wendt-Owens<sup>[6]</sup>, and its components are used to evaluate the treatment performance.





**Figure 2:** Solid surface energy evolution versus oxygen flow; (a) surface energy; (b) polar component; (c) dispersive component / 5 slpm N<sub>2</sub> - 2.7 hPa - 1500W - 15 min

### III. RESULTS

- PE untreated samples have a solid surface energy of 30.6 mJ.m<sup>-2</sup> with 3 and 27.6 mJ.m<sup>-2</sup> for respectively polar and dispersive components.

- Figure 2, whatever oxygen rate added to FRNP,  $\gamma_s$  is higher than those obtained without O<sub>2</sub>. The  $\gamma_s$  evolution is due to the increase in polar component contribution (from 4 to an optimum of 21 mJ.m<sup>-2</sup> at  $\Phi_{O_2} = 40$  sccm). On the opposite, the dispersive component decreases from 26 to about 20 mJ.m<sup>-2</sup>.

We can distinguish three  $\gamma_s$  domains which can be correlated to FRNP emissions observed visually:

- Firstly, for the lowest oxygen rates until 1%, the polar contribution is maximum. This growth can be correlated to the square root of nitrogen atom concentration, which evidenced by the increase in the yellow luminescence intensity characteristic of the B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> - A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> transition of N<sub>2</sub><sup>[7]</sup>.

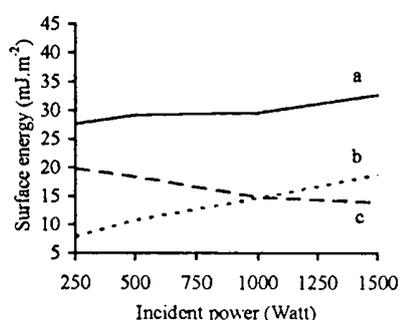
- Secondly, from 1% to 4% O<sub>2</sub> added, the polar component evolution is complex, their values are lower than dispersive ones. A whitish luminescence due to the appearance of NO emissions is observed.

- Thirdly, for higher oxygen flow rates, the last domain is characterised by violet emission of NO, a linear increase in polar component (from 15 to 18 mJ.m<sup>-2</sup>), parallel to linear decrease in dispersive component (from 22 to 20 mJ.m<sup>-2</sup>).

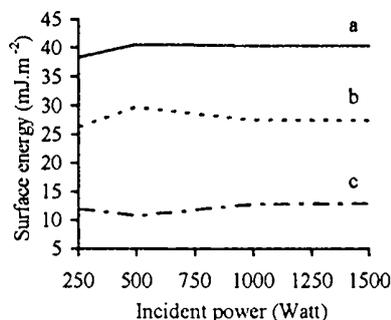
- Figure 3 presents the  $\gamma_s$  evolution versus incident power.  $\gamma_s$  slowly increases, from 28 to 33 mJ.m<sup>-2</sup>, when P<sub>i</sub> increases from 250 to 1500W. Initially,  $\gamma_s$  value is lower than untreated plates' one. Explanation can be the cleaning role of the FRNP towards the contaminants. This allows to obtain PE bulk  $\gamma_s$ .

**Table 1:** Surface tension of liquids  $\gamma_l$  and its components at 20°C.

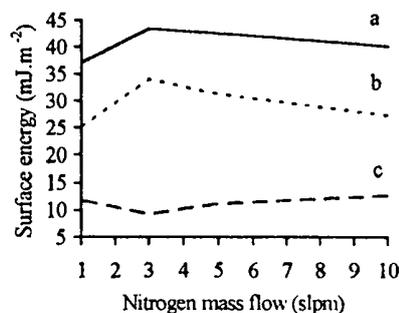
Liquids	$\gamma_l$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^d$ (mN.m <sup>-1</sup> )	$\gamma_l^p$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Water	72.5	24.4	48.1
Ethandiol	48.0	29.1	18.9
Formamide	58.6	28.4	30.2
Aniline	42.6	34.8	7.8
Dimethylformamide	37.2	30.0	7.2



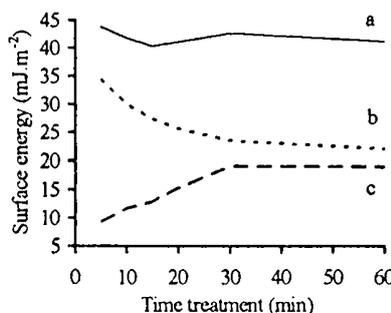
**Figure 3:** Without O<sub>2</sub>, solid surface energy evolution versus incident power (a) surface energy; (b) polar component; (c) dispersive component / 5 slpm N<sub>2</sub> - 2.7 hPa - 15 min



**Figure 4:** With 40 sccm O<sub>2</sub>, solid surface energy evolution versus incident power (a) surface energy; (b) polar component; (c) dispersive component / 5 slpm N<sub>2</sub> - 2.7 hPa - 15 min



**Figure 5:** With 0.8% O<sub>2</sub>, solid surface energy evolution versus nitrogen flow (a) surface energy; (b) polar component; (c) dispersive component / 2.7 hPa - 1500W - 15 min



**Figure 6:** With 40 sccm O<sub>2</sub>, solid surface energy evolution versus time treatment (a) surface energy; (b) polar component; (c) dispersive component / 5 slpm N<sub>2</sub> - 2.7 hPa - 1500W

The surface energy components study shows two opposite phenomena: parallel to linearly decrease in the dispersive component, from 20 to 14  $\text{mJ.m}^{-2}$ , the polar component linearly increases from 8 to 19  $\text{mJ.m}^{-2}$ . This evolution demonstrates that the incorporation of nitrogen chemical functions is closely related to the atomic nitrogen density in gas phase which increases with  $P_i$ <sup>[8]</sup>. Without oxygen addition, incident power is the limiting parameter.

- FRNP with 0.8%  $\text{O}_2$  addition shows figure 4 a different  $\gamma_s$  evolution versus  $P_i$ .  $\gamma_s$  varies little from 38 to 40  $\text{mJ.m}^{-2}$ . The  $\gamma_s$  values are higher than FRNP ones without  $\text{O}_2$ . This is due to polar component contribution (about 27  $\text{mJ.m}^{-2}$ ).

At low oxygen addition rates, the nitrogen atomic density increase in FRNP<sup>[7]</sup>. Indeed, oxygen atoms adsorption on the wall reactor is more efficient than that of the nitrogen atoms. So, nitrogen atoms are preserved in the gas phase.

- Figure 5 shows the  $\gamma_s$  evolution versus  $\Phi\text{N}_2$  for 0.8%  $\text{O}_2$ . Surprisingly,  $\gamma_s$  presents an optimum value (43  $\text{mJ.m}^{-2}$ ) for  $\Phi\text{N}_2=3$  slpm, and decreases above. The polar component evolution is similar but emphasised.

This variation is complex. Only efficient species determination and the spectrometric emission study versus  $\Phi\text{N}_2$  would allow us to give explanations closely related to molecular nitrogen dissociation.

- Treatment time study (Fig. 6) gives a relatively constant  $\gamma_s$  value, between 44 to 41  $\text{mJ.m}^{-2}$ . However solid surface components change. Dispersive and polar components have an opposite evolution: parallel to a linear exponential decrease in the polar component from 35 to 22  $\text{mJ.m}^{-2}$ , the dispersive component increases exponentially from 9 to 19  $\text{mJ.m}^{-2}$ . This phenomenon can be related to a surface degradation<sup>[2]</sup>.

## V. CONCLUSION

The results obtained in the present study suggest that the increase in PE surface energy is closely related to the polar component contribution. This last can be correlated to nitrogen molecular emission. The contact angles coupled to the emission spectroscopy<sup>[8]</sup> and SSIMS<sup>[4]</sup> measurements will give us better understanding. The  $\gamma_s$  evolution study versus FRNP parameters allows us to improve the machine output. The very good results of industrial capillary tests valid these choices. At last, this industrial realisation allows to treat efficiently and homogeneously high volumes of porous polymeric materials.

## REFERENCES

- [1] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand et al, Surface and interface analysis, 1992, 18, 751.
- [2] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel et al, Surface science, 1996, 352-354, 490.
- [3] B. Mutel, C. Hoyez, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot et al, 12<sup>th</sup> ISPC, 1995, 167.
- [4] J.D. Quensierre, O. Dessaux, P. Goudmand et al, Patent n° 96 01700
- [5] M. Morra, E. Occhiello, L. Gila, F. Garbassi, J. Adhesion, 1990, 33, 77.
- [6] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13, 1741.
- [7] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, High Temp. Chem. Processes, 1995, 4, 67
- [8] P. Supiot, Thesis n°1200, 1993, USTL de LILLE, France

