



UNIVERSITÉ DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS
PROJET TUTEURÉ DE LICENCE DE PHYSIQUE

ANNÉE 2015

Conception De Surfaces Versatiles Par Application De Plasma Oxygené

Auteurs:

Walid OUAKKAD
Achraf OUAKKAD

Encadrants:

Dr Hernando SALAPARE III
Pr Frédéric GUITTARD

Projet réalisé au *Laboratoire Physique de la Matière Condensée*

UMR 7336

Laboratoire
Physique de la Matière Condensée



18 Mai 2015

Sommaire

1	Introduction	1
1.1	Conception de surfaces versatiles par application de Plasma oxygéné : Définition des termes . . .	1
1.2	Lien entre Plasma et surface : traitement plasma.	1
1.3	Quelle(s) solution(s) faut-t-il apporter pour améliorer la faible propriété d'adhésion du PETG ?	2
1.4	Les différentes étapes du projet	2
2	Théorie	3
2.1	Comment le plasma est-il produit ?	3
2.1.1	Définition du plasma employé: Ses caractéristiques	3
2.1.2	Plasma froid : Quel(s) intérêt(s) ?	3
2.1.3	Comment est-il généré ?	3
3	Expérience	4
3.1	Traitement par plasma et matériels	4
3.2	Caractérisations	4
3.2.1	Spectroscopie à infrarouge (FTIR spectroscopy)	4
3.2.2	Les mesures d'angles de contact	5
3.2.3	Profilométrie	5
4	Résultats / Discussion / Conclusion	6
4.1	Les résultats de Spectroscopie	6
4.2	la mouillabilité et rugosité de surface	7
4.3	Conclusion et recommandations	8

Chapitre 1

Introduction

1.1 Conception de surfaces versatiles par application de Plasma oxygéné : Définition des termes

Avant d'expliciter les enjeux de notre projet scientifique, il est nécessaire de rappeler la définition de chaque terme important du sujet. En effet, l'idée de conception de surface implique le fait évident que l'on s'attaquera à un objet de recherche en étudiant ses propriétés de surface, c'est à dire à l'interface entre le milieu matériel et l'extérieur. Le terme de "conception" rend compte de l'altération de l'objet de recherche d'un état initial à un état final selon nos objectifs précis. On ajoute que la notion de surface versatile se définit comme une surface sur laquelle on peut facilement agir en y modifiant ses propriétés physiques par exemple. Enfin un plasma, de manière générale, se caractérise comme un gaz électriquement neutre dont les espèces, atomes et molécules, sont excités et/ou ionisés. Dans notre cas, les plasmas oxygénés (O_2) donnent naissance à la formation de groupes fonctionnels oxygénés. La fonctionnalisation des surfaces par des groupements hydrophiles de ce type permet d'augmenter leur mouillabilité.

1.2 Lien entre Plasma et surface : traitement plasma.

L'étude portera sur l'action des plasmas oxygénés sur un polymère précis, le poly(éthylène terephthalate glycol) (PETG). Le PETG, voir fig 1.1, est employé dans une multitude d'industries. Ayant un panel de propriétés telles qu'une importante résistance au choc, flexibilité, thermoformabilité et transparence. Le PETG est utilisé dans des dispositifs de prothèses biomédicales, d'emballage d'eau et de nourriture [1]. Cependant, comme la plupart des polymères, le PETG a de faibles propriétés d'adhésion ce qui peut entraîner des problèmes spécialement dans le milieu médical.

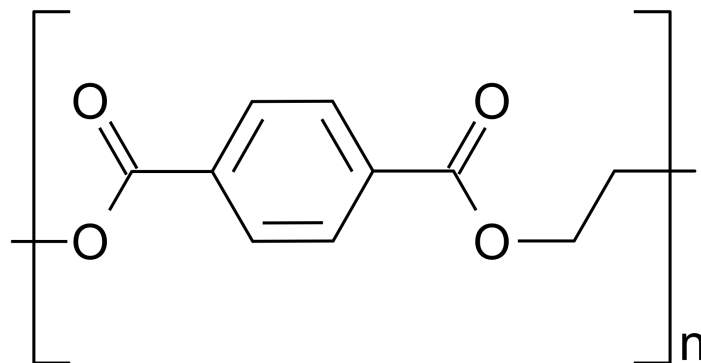


Figure 1.1: Molécule de PETG .

Au Travers de cette étude, la méthode expérimentale qui vise à résoudre notre problématique est le point qui sera le plus développé.

1.3 Quelle(s) solution(s) faut-t-il apporter pour améliorer la faible propriété d'adhésion du PETG ?

La méthode de modification de surface de polymères est une bonne candidate pour pallier à ce problème et améliorer ainsi les propriétés de mouillabilité du PETG . Cela peut être fait physiquement ou chimiquement .Les modifications de surfaces s'opèrent chimiquement par la méthode sol-gel , de déposition de vapeur chimique ou layer by layer en gravure . Une méthode plus appropriée et moins agressive est la méthode du traitement par plasma . Le plasma généré grâce à un important voltage et à de hautes températures en introduisant des gaz .

Cette étude emploie la méthode de traitement par plasma afin de renforcer les propriétés de mouillabilité du poly(éthylène terephthalate glycol) (PETG) en utilisant de l'oxygène gazeux. Les modifications de surfaces ont été observées à l'aide de techniques de caractérisations telles que la mesure d'angle de contact , la profilométrie de surface et de spectroscopie (Fourier transformed infrared spectroscopy).

1.4 Les différentes étapes du projet

Cheminement de réflexion : Notre étude s'articulera autour de plusieurs étapes successives à savoir la théorie , la méthode expérimentale, la caractérisation , les résultats et la discussion et enfin la conclusion de cette étude.

Chapitre 2

Théorie

Dans cette partie il sera intéressant de savoir comment est généré le plasma ainsi que ses caractéristiques.

2.1 Comment le plasma est-il produit ?

2.1.1 Définition du plasma employé: Ses caractéristiques

Un plasma est un gaz électriquement neutre dont les espèces, atomes ou molécules, sont **excitées** et/ou **ionisées**. Une espèce est excitée par apport d'énergie sous forme de haute température, de champ électrique ou de chocs. La couche périphérique de (ou des) l'atome(s) constituant l'espèce s'élargit par accélération puis changement de trajectoire des électrons. L'espèce excitée reste électriquement neutre. La restitution de l'énergie emmagasinée lors de l'excitation s'accompagne d'un phénomène lumineux. L'espèce ionisée quant à elle " est chargée électriquement. Elle peut être attirée par une surface (électrodes) d'état électrique opposé conduisant à un déplacement directif avec acquisition d'énergie cinétique. L'excitation peut être suivie d'une ionisation". Il existe différents types de Plasma (Plasma atmosphérique , chaud, froid ...). Dans notre étude on emploiera le Plasma froid [2, 3, 4, 5] .

2.1.2 Plasma froid : Quel(s) intérêt(s) ?

A la différence des plasmas thermiques utilisés en projection à chaud, les plasmas froids sont des milieux permettant des modifications de surface (dépôts, greffage, gravure...) à basse température, sans altération des substrats.

Un plasma froid est un gaz ionisé, en état de non équilibre thermodynamique, dont seuls les électrons sont portés à haute température les autres particules (ions, radicaux, fragments de molécules, neutres stables) restant à température ambiante [2, 3, 4, 5].

2.1.3 Comment est-il généré ?

Dans une enceinte confinée, sous vide partiel ou à pression atmosphérique , dans laquelle on injecte un gaz plasmagène, on peut générer un plasma en transférant de l'énergie à ce gaz par l'action d'une décharge électrique. Une décharge, c'est une conversion rapide de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules.

L'énergie électrique apportée au système est en partie convertie par les particules chargées ainsi formées (électrons, ions), en énergie cinétique. Du fait de leur faible masse, les électrons libres récupèrent en général l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collision avec les particules lourdes du gaz, leur excitation ou dissociation et donc l'entretien de l'ionisation [2, 3, 4, 5] .

Le plasma froid est ainsi généré par un système avec électrodes sous un champ électrique important. Il s'agit des décharges en courant continu (décharges luminescentes).

Chapitre 3

Expérience

Dans cette section , il s'agit de mettre en oeuvre un protocole expérimental ainsi qu'une méthode expérimentale afin de pouvoir augmenter la mouillabilité du poly(éthylène terephthalate glycol) (PETG).

3.1 Traitement par plasma et matériels

Les échantillons de Poly(éthylène terephthalate glycol) (PETG) ont une épaisseur de 2 mm. Les échantillons ont été coupé dans les dimensions 1x1 cm et nettoyé à l'aide d'un ultra sonicateur avec de l'éthanol pendant 15 min puis rincés avec de l'eau distillée. Ensuite, les échantillons nettoyés et séchés sont irradiés par l'application du plasma oxygéné produit dans le mode gravure de la machine BSET EQ NT-1 (Digit Concept Microelectronics and High Tech Equipment, France) à la fréquence d'excitation de 13.56 MHz (voir Figure (3.1)). Les échantillons sont placés sur l'électrode de puissance parallèle à l'électrode de masse distante de 50 mm entre elles. Une pompe avec un débit de 20 m³/h se charge de l'évacuation du système, et la pression de base est maintenue à 100 mTorr. L'oxygène gazeux est alimenté dans la chambre à un taux de 20 sccm. Chaque échantillon est irradié pendant 5 minutes.

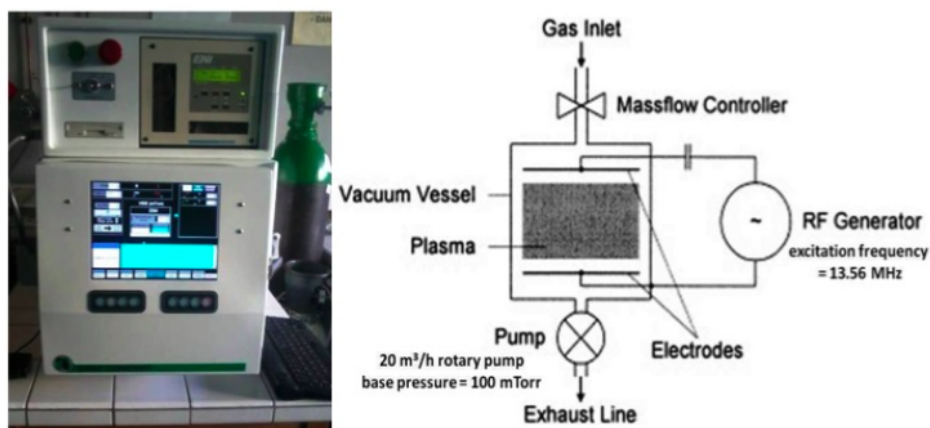


Figure 3.1: Image et diagramme schématique représentant le dispositif à plasma BSET EQ NT-1.

Les puissances de décharge de 100 W, 200 W, et 300 W sont appliquées sur les échantillons nommés 1, 2 et 3, respectivement.

3.2 Caractérisations

3.2.1 Spectroscopie à infrarouge (FTIR spectroscopy)

Les changements des fonctionnalités chimiques des échantillons sont obtenus en utilisant un spectromètre Spectrum 100 FT-IR (Perkin Elmer , USA) avec un accessoire platine en diamant en réflexion totale atténuée (ATR). Les échantillons sont scannés trois fois à la résolution spectrale de 4 cm⁻¹ sur la gamme allant de 450 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ .

3.2.2 Les mesures d'angles de contact

Un goniomètre DSA-30 (Krss GmbH) équipé d'un logiciel d'analyse de forme de goutte (DSA4) est utilisé afin d'étudier les variations de mouillabilité des échantillons. La méthode goutte Sessile est employée pour déterminer les angles de contact apparents. On fait tomber en goutte $2 \mu\text{L}$ d'eau distillée Milli-Q verticalement sur le échantillons en utilisant un mécanisme de seringue motorisée . Pour chaque échantillon, les mesures d'angles de contact ont été relevées sur cinq sites différents .

3.2.3 Profilométrie

Pour mesurer la rugosité de surface des échantillons , nous avons utilisé un profilomètre optique de modèle Veeco Wyko NT1100 et un logiciel traitant les données obtenues (Veeco). L'expérience est menée en mode VSI en utilisant une lentille d'objectif 50x et un champ de vision de lentille 0,5x . Le champ effectif de vue est 0.240 mm x 0.182 mm . La rugosité de surface est rapportée en valeur efficace de rugosité (en anglais r.m.s) (R_q) et en rugosité moyenne (R_a) calculées sur la gamme mesurée .

Chapitre 4

Résultats / Discussion / Conclusion

Après avoir soumis le problème à l'expérimentation, il s'agit ici de regrouper l'ensemble des résultats de manière cohérente pour enfin apporter une réponse à notre objectif. On rappelle au lecteur que l'objectif est de renforcer la mouillabilité du Poly(éthylène terephthalate glycol).

4.1 Les résultats de Spectroscopie

La figure (4.1) montre les spectres des échantillons non traités et traités. Des pics sont identifiés : 1240 cm^{-1} et 1016 cm^{-1} correspondent à la liaison C-O du groupe éther, 1713 cm^{-1} est la liaison C=O du groupe cétone, 1578 cm^{-1} est la liaison asymétrique C=C=C trouvée, 1451 cm^{-1} est le groupe alcane et le cycle aromatique. Ensuite, 2926 cm^{-1} et 1504 cm^{-1} correspondent à la liaison C-H laquelle montre des pics de transmission plus faibles [6]. L'oxygène est un gaz réactif et l'on peut supposer qu'il s'est dissocié totalement dans la chambre à Plasma. Les radicaux de l'Oxygène peuvent ainsi réagir avec les groupes fonctionnels à la surface de l'échantillon de PETG. En comparant les spectres des échantillons traités et non traités, on peut observer qu'il n'y a pas eu de pics additionnels ou délétaires pour les échantillons traités. Par conséquent, cela signifie qu'aucune liaison n'a été rompue ou formée complètement. Cependant, au niveau de la liaison C-H à 2926 cm^{-1} et à quelques autres pics, l'échantillon traité avec une puissance de 200 W montre une transmission plus importante. De plus, au niveau de la région aromatique, une transmission moins forte se produit pour les échantillons traités aux puissances 200 W et 300 W. Selon la loi de Beer-Lambert, la transmission est dépendante de la concentration [7]. En conséquence, les altérations chimiques à la surface peuvent être attribuées au changement de concentration dû à l'étirement et à la courbure des liaisons chimiques et non pas à l'addition ou la soustraction des liaisons. Les changements physiques sur les surfaces peuvent être observés à l'aide des mesures d'angles de contact ainsi qu'à l'aide de la profilométrie de surface. La figure 4.2 montre les images des angles de contact pour l'échantillon (a) non traité et l'échantillon (b) traité à 100 W, (c) traité à 200 W, et (d) traité à 300 W.

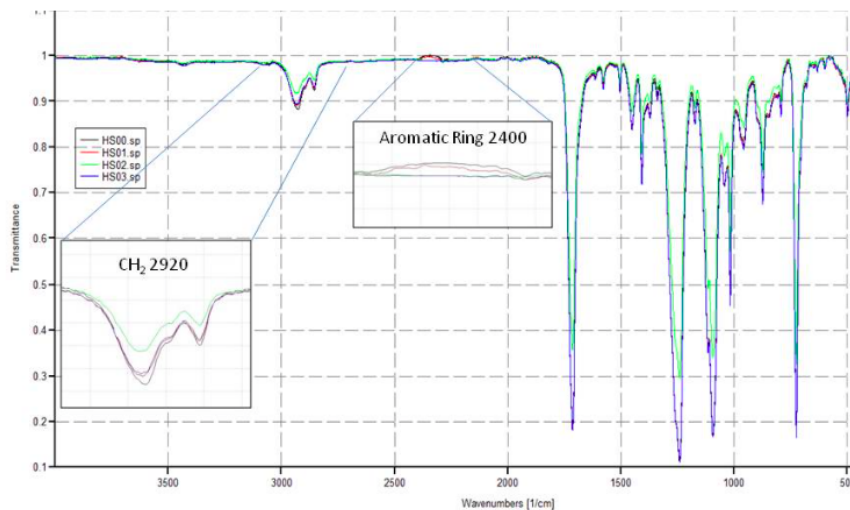


Figure 4.1: Spectre du PETG obtenu à l'aide de la spectroscopie FTIR

4.2 la mouillabilité et rugosité de surface

On peut observer que la mouillabilité des échantillons traités augmente lorsque la puissance augmente. Le changement de mouillabilité peut être attribué à l'étirement ou à la courbure des liaisons montrées par les résultats du FT-IR et les changements physiques. Pour approfondir la description des modifications de surface, les images 3D des échantillons traités et non traités sont montrées à la figure 4.3. Une augmentation de la rugosité est évidente dans les images, en témoignent la hauteur et le nombre de pics.

Quantitativement, le tableau 1 montre le résumé des mesures d'angles de contact, la rugosité moyenne, et

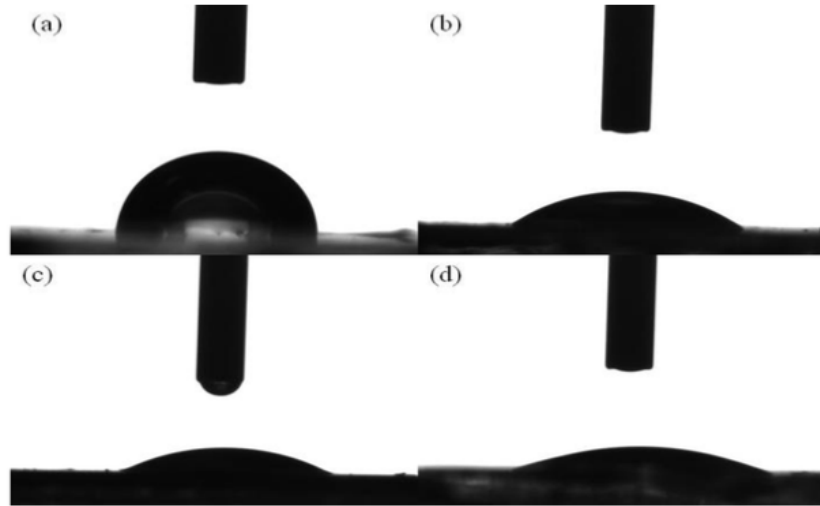


Figure 4.2: Images des gouttes d'eau en surface des échantillons (a) non traité et des échantillons traités au plasma O_2 (b) à 100 W, (c) à 200 W, et (d) à 300 W, pendant 5 minutes.

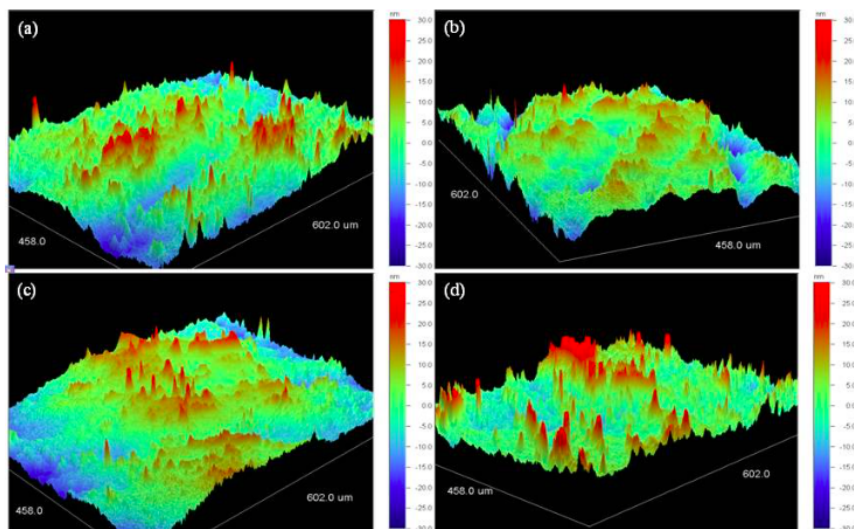


Figure 4.3: Le profil des surfaces en 3D de l'échantillon non traité (a) et des échantillons traités au plasma O_2 avec (b) à 100 W, (c) à 200 W, et (d) à 300 W, pendant 5 minutes. Les profils ont été pris à l'aide un profilomètre optique de modèle Veeco Wyko NT1100 en mode interférométrie.

la rugosité r.m.s. Avec l'augmentation de la mouillabilité la rugosité des échantillons augmente. Ceci se rapporte aux précédentes expériences [8]. L'augmentation la plus importante en valeur de la rugosité est observée pour l'échantillon traité à 200 W. A 300 W, la rugosité de surface des échantillons traités diffère de celle des échantillons non traités mais la différence n'est pas aussi importante que celle des échantillons traités avec une moindre puissance. Une raison possible est que l'échantillon commence à fondre à cause de son point de fusion qui est bas. Cela montre qu'au-delà de 200 W on risque d'endommager les échantillons et ainsi pour atteindre la rugosité maximale de surface il faut appliquer une puissance maximale de 200 W.

On peut constater que le traitement par plasma oxygéné contribue plus en ce qui concerne les modifications

Tableau 1 : La rugosité moyenne et r.m.s des échantillons non traités et traités.

Puissance (W)	Angle de contact(deg)	Rugosité moyenne R_a (nm)	Rugosité r.m.s R_q (nm)
Non traité	84.9	5.38	6.93
100	35.9	6.00	7.88
200	28.9	6.74	7.99
300	15.9	5.15	7.16

physiques de la surface du PETG. L'augmentation de la mouillabilité attribuée à l'augmentation de la rugosité de surface peut largement améliorer les propriétés du PETG en termes de sa biocompatibilité, sa fonction textile, et d'adhésion.

4.3 Conclusion et recommandations

Les feuilles de Poly(éthylène terephthalate glycol) (PETG) sont communément employées dans l'industrie agroalimentaire, médicale, pharmaceutique et électronique. Ayant une faible propriété d'adhésion ce qui est commun à la plupart des polymères, Le PETG a été irradié à l'aide du plasma oxygéné en configuration gravure du dispositif à plasma BSET EQ NT-1 afin d'améliorer sa propriété d'adhésion. Une diminution de l'angle de contact a été observé pour les échantillons traités ainsi qu'une relation directe entre puissance et mouillabilité. Les résultats de profilométrie ont montré une augmentation générale en ce qui concerne la rugosité de surface pour les échantillons traités. A 200 W, les échantillons obtiennent la plus importante augmentation de la rugosité de surface. Pour mieux identifier quelle valeur de puissance induit la plus grande augmentation de rugosité de surface, il est recommandé d'utiliser de plus petit accroissement de puissance. Les spectres de FTIR des échantillons traités ont montré un changement de force de transmission mais en aucun cas la formation ou la destruction de liaisons chimiques. La caractérisation en concentration chimique est de même recommandée pour vérifier les changements en concentration à la surface. Après traitement, les échantillons ont bien montré une amélioration de mouillabilité qui est liée à l'augmentation de la rugosité de surface. Par conséquent, la modification de surface du PETG a été principalement de nature physique et faiblement de nature chimique. Ce qui a été mis en évidence en détails dans cette étude est la caractérisation du PETG (profilométrie, mesure d'angle de contact, et spectroscopie à infrarouge (FTIR spectroscopy) après l'application de plasma O_2 . C'est donc l'aspect expérimental qui a été abordé. On traitera de façon plus théorique l'étape de caractérisation dans le reste de l'étude ainsi que le mécanisme d'action du Plasma O_2 sur le PETG.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants au Laboratoire Physique de la Matière Condensée à l'unité de recherche dirigée par le Pr Frédéric GUITTARD pour nous avoir accueillis afin d'ouvrir notre esprit à la recherche et au monde qui l'entoure. On remercie les doctorants du laboratoire, Gabriela CHAGAS, Sabri TALEB et Claudio MORTIER. On tient plus spécialement à remercier Dr.Hernando SALAPARE III pour le soutien et l'aide qu'il nous a offert durant tout ce semestre.

Références

- [1] Z.Sanaee et al. *Vacuum*. 85, (2010) 290-296.
- [2] H.V.Boenig. Plasma science and technology sy. *Cornell University Press*, Ithaca, NYC(1982).
- [3] N.Inagaki. *Nucl. instrum. methods. B 208 277-280*, 2003.
- [4] H-S Salapare III et al. *Appl. Surface Sci.*, 255 (2008) 2951-2957.
- [5] H-S.Salapare III et al. *J.Coll.Interface Sci.*, 396 (2013) 287-292.
- [6] H.S.O Cosinero et al. Fourier transform infrared spectroscopy (ftir) characterization and contact angle measurement of low energy hydrogen ion shower treated pet materials. *31st Physics congress of the Samahang Pisikang Pilipinas (2013).24-28.*, 2015.
- [7] J.de Paula P.Atkins. *Physical Chemistry,9th Edition*, Freeman and company,(2010) 490.
- [8] H.S. Salapare III et al. *Materials Science and Engineering, C* 46(2015) 270-275.