



Fabienne Poncin-Epaillard
Polymères, Colloïdes, interfaces
UMR CNRS 6120, Université du Maine
Fabienne.poncin-epaillard@univ-lemans.fr

Un aperçu des traitements de particules par plasma hors équilibre

- Les particularités
- Les réacteurs
- Quelques réponses aux questions posées
- Un exemple de traitement de particules lamellaires

Les particularités

Spécificité des particules

- ☑ **nature de la particule**
organique, polymère, métallique, céramique
- ☑ **facteur de forme et dimension**
micro, nano, fibrille, lamelle, sphère,
dure ou molle, pleine ou creuse, accessibilité...
- ☑ **charge de surface**
aucune, positive, négative, les 2
- ☑ **agrégation :**
particule individuelle ou agrégat

Les particularités

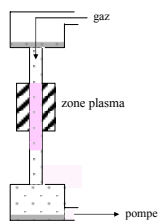
Le traitement

- ☑ **Manipulation dans les conditions de pression et de débit**
éviter de perdre les particules !
- ☑ **Quantité à traiter**
qq g à qq 100g
- ☑ **Uniformité du traitement**
toutes les faces sont elles traitées de façon uniforme ?
- ☑ **Caractérisation de la surface modifiée**
.....

Les réacteurs

➤ Réacteur tubulaire vertical

Par gravité, les particules traversent
(50 kg / hr pour des particules de 60 mm)
 un plasma RF (180 cm 1kW) et
 sont collectées en fin de flamme.



Les conditions de traitement sont contrôlées par la longueur du plasma et la densité des particules.

M.R. Wertheimer, H.R. Thomas, M.J. Perri, J.E. Klemberg-Sapicha, L. Martino, Pure& Appl.Chem., 68(5), 1047(1996)

Les réacteurs

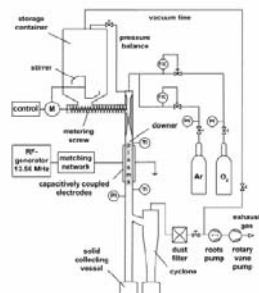


Figure 2. Schematic of the plasma dimer reactor (PDR).

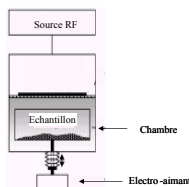
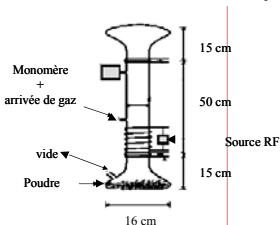
Arpagaus, C., Sonnenfeld, A. von Rohr, PR Chem.Eng.Technol.28(1) 87 (2005)

Parameter	Variation range	Default values
Process pressure	0,7-10 mbar	1,7 mbar
Gas flow rate	100-5000 sccm	500 sccm
O ₂ /Ar-ratio	0-100%	70%
RF power	10-300 W	100 W
Residence time	0,05-2 s	0,13 s
Powder throughput	0,1-10 kgh	5 kgh

Les réacteurs

➤ Réacteur RF à lit vibrant

Traitement d'une large quantité : **40 g**
 ajout d'une hélice ou d'un électroaimant de 50 Hz

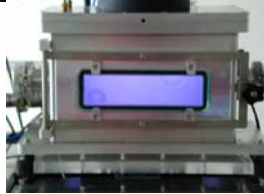


Traitement homogène assuré par l'agitation des particules

Shi, D.; Yu, Z.; Wang, S. X.; Van Ooij, W. J.; Zhao, J. G. Mat. Res. Soc. Symp. 2001, 635, C4.28.21-C24.28.26.

Heintze, M.; Bruser, V.; Brandl, W.; Marginean, G.; Bubert, H.; Haiber, S. Surface and Coatings Technology 2003, 174-175, 831-834.

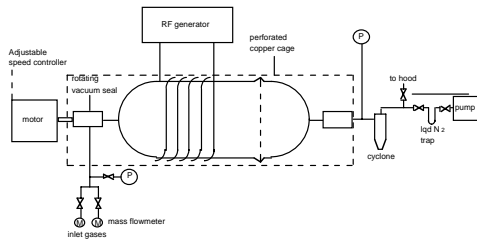
Les réacteurs



Les réacteurs

➤ Réacteur RF tonneau

Traitement d'une large quantité : 30 - 50 g



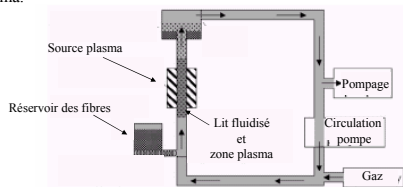
Traitement uniforme assuré par la rotation du réacteur.

L. In-Houng, E. Cohen, R. F. Baddour, J. Appl. Polym. Sci., 31, 901(1986)

Les réacteurs

➤ Réacteur à lit fluidisé

Le gaz passe au travers d'un lit de particules (10 g). Selon les conditions de pression et de débit, les particules se meuvent et sont suspendues dans la phase plasma.






Petites quantités et limitation des conditions plasma en fonction de la masse des particules.

Heintze, M.; Bruser, V.; Brandl, W.; Marginean, G.; Bubert, H.; Haiber, S. *Surface and Coatings Technology* 2003, 174-175, 831-834.

Les réacteurs

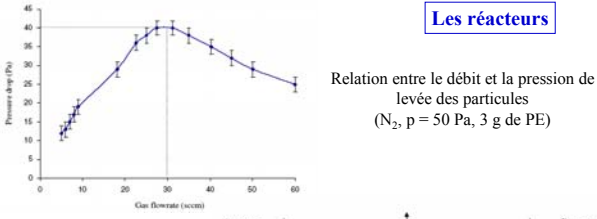
➤ Réacteur à lit fluidisé

- a  - separation zone without particle trap
- the particles that reach the separation zone fall back in the plasma zone, all fibres circulate during the entire treatment time
- discontinuous (batch) procedure
- b  - all fibres that reach the separation zone are trapped by the cylinder inserted into the lower conical section
- only a single pass through the plasma is possible
- continuous treatment of larger samples is possible.
- c  - on the top of the tube a variable number of plates are mounted, particles falling on these plates are brought back into the plasma zone and treated again, those falling in the space between the plates are trapped in the separation zone
- the average treatment time is determined by the ratio of the area covered by the plates to the space between them
- continuous procedure, average treatment time is adjustable

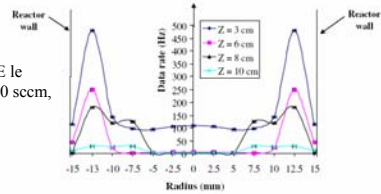
Contrôle du temps de traitement (nbr de cycles) par différentes géométries du réceptacle des poudres

Heintze, M.; Bruser, V.; Brandl, W.; Marginean, G.; Bubert, H.; Haiber, S. *Surface and Coatings Technology* 2003, 174-175, 831-834.

Les réacteurs



Distribution des particules de PE le long de l'axe du réacteur (D = 30 sccm, P = 5 W, p = 50 Pa, 3 g)

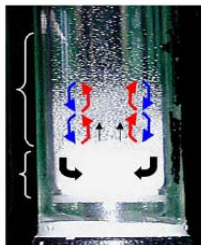


F. Bretagnol, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, G. Lorang, J. Amouroux *React Funct Polym* 61 221-232 (2004)

Les réacteurs

LDPE powder in suspension (« fluidized part »)

LDPE powder in re-circulation (« fixed bed »)

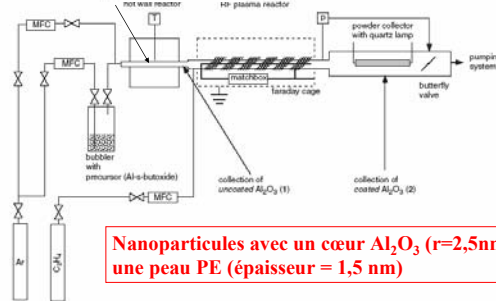
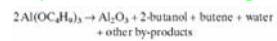


Homogénéité du traitement ?

F. Bretagnol, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, G. Lorang, J. Amouroux *React Funct Polym* 61 221-232 (2004)

Les réacteurs : CVD et PECVD couplés

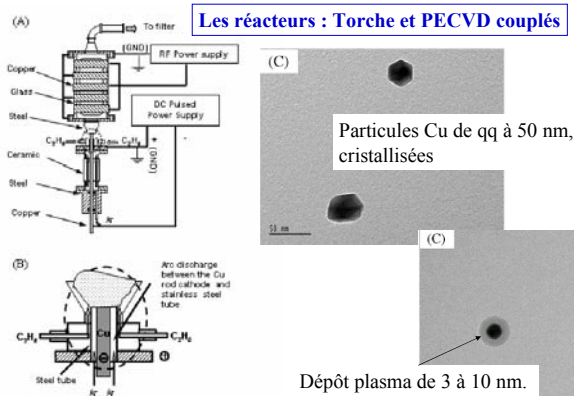
Synthèse et modification plasma en 2 étapes successives



Nanoparticules avec un cœur Al_2O_3 ($r=2,5nm$) et une peau PE (épaisseur = 1,5 nm)

Schallehn M., Winterer M, Weirich TE, Keiderling U, Hahn H Chem.Vap.Dep.: 9 (1): 40-44(2003)

Les réacteurs : Torche et PECVD couplés



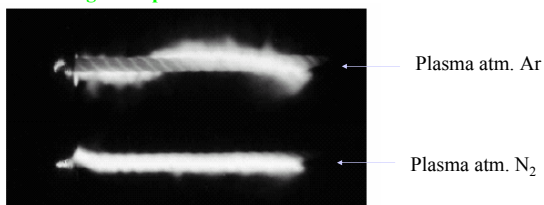
Particules Cu de qq à 50 nm, cristallisées

Dépôt plasma de 3 à 10 nm.

Fig. 1. Schematic of the dual-plasma processing reactor for the synthesis of coated metal nanoparticles. (A) Whole reactor; (B) enlarged view of the metal nanoparticle synthesis zone. Q. Qin, S. Coulombe, Materials Letters 60 (2006) 1973–1976

Quelques réponses aux questions posées

l'homogénéité plasma/ efficacité du traitement



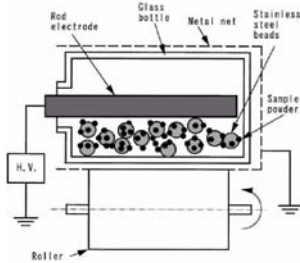
	témoin	Plasma Ar	Plasma N ₂
Adhérence (N)	~ 40	~ 72	~ 120

H. Krump, I. Hudec, M. Jasso, E. Dayss, A.S. Luyt Applied Surface Science 252 (2006) 4264–4278

Quelques réponses aux questions posées

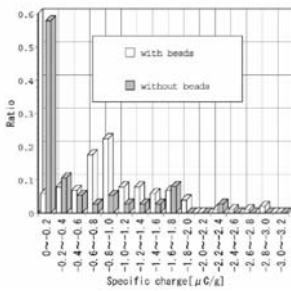
L'uniformité du traitement

Charge de surface créée sur des granulés de PE par friction (billes acier) et traitement plasma Ar, N₂, O₂



Y. Murata, T. Aradachi, J. Electrostatics 51-52 97-104 (2001)

Mesure de la charge sur chaque particule (potentiel d'écoulement)



Traitement inefficace sans friction, opérant en présence des billes métalliques mais hétérogène !

Quelques réponses aux questions posées

L'uniformité du traitement

Particules de diamant (1 µm) traitées dans un réacteur tonneau

CF₄ ou CF₄ / 2% O₂ plasma RF

Dépôt de 7.1 10¹⁴ F/cm² pour le plasma CF₄
de 7.4 10¹³ F/cm² pour le plasma CF₄/O₂

Diminution du coefficient de friction mais dépôt non uniforme !

A revoir N182 pour complément info

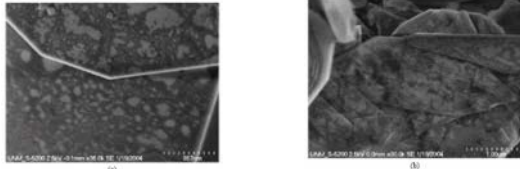
B.E. Scruggs, K.K. Gleason, J. Phys. Chem., 97(36), 9187(1993)

Quelques réponses aux questions posées

L'uniformité du dépôt

Dépôt de HFPO sur des particules BN (7-14 µm) dans un réacteur tonneau

P = 30 W, p = 125-135 Pa, débit HFPO = 20 mlmin⁻¹, t = 120 min, quantité = 10 g.



Images MEB du témoin (a) et du traité (b).

Dépôt uniforme ?

J.F. Bian, W.R. Lujan, D. Harper-Nixon, H.S. Jeon, D.H. Weinkauff, J. Coll Inter. Sci. 290 582-591 (2005)

Quelques réponses aux questions posées

L'uniformité du dépôt

Dépôt pulsé d'AA sur des particules TiO₂ dans un réacteur à lit fluidisé

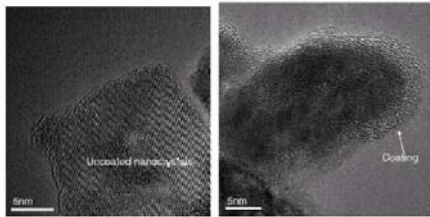


Fig. 1. HRTEM micrographs of: (a) uncoated and (b) AA-plasma-polymer-coated TiO₂ nanoparticles.

Dépôt uniforme ?

Y. Wang, J. Zhang, X. Shen, C. Shi, J. Wu, L. Sun, Materials Chemistry and Physics 98 (2006) 217-224

Quelques réponses aux questions posées

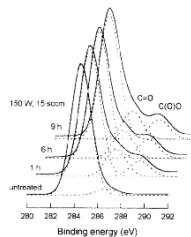
Le rendement du traitement

Granulés PEHD traités dans un réacteur à lit fluidisé, plasma O₂

S.H. Park, S.D. Kim, Colloids Surf. A - Physicochem. Eng. Aspects, 133(1-2), 33(1998)

5 g, 0.074 - 0.147 mm de diamètre,
p = 1 Torr
Θ H₂O ≈ 51°

Mais temps de traitement long (3h)



Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement

Toner (PS et PMMA 0.3 - 1.2 g, 10 µm) traité en postdécharge N₂ ou O₂,
 J. Kodama, R. Foerch, N.S. Mintyre, G.S.P. Castle, J.Appl.Phys., 74(6), 4026(1993)

N₂ plasma => NH₂ sur PS, C=NH et CONH sur PMMA.
 O₂ plasma => OH, C=O sur les 2 surfaces.

Triboélectricité de la particule polymère est liée à la fonctionnalisation en surface

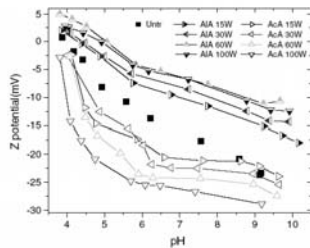
Toner traité dans un réacteur à lit fluidisé, plasma CF₄
 N. Inagaki, S. Tasaka, K. Ishii, J.Appl.Polym.Sci., 48(8) 1433(1993)

PEHD et poudre magnétique modifiées par CH, CF et CF₂.

Charge triboélectrique de la poudre magnétique augmentée par 2

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du dépôt

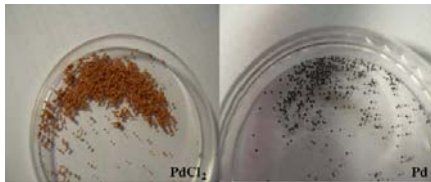


Apport de charge positive ou négative sur des microcapsules PS

M. Manso, A. Rodriguez, A. Paul, J. Barrero, F. Rossi Surf. Interface Anal. 2006; 38: 322-325

Quelques réponses aux questions posées

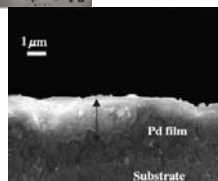
L'effet du traitement



RF DBD H₂/He



I.G. Koo, M.S. Lee, W. M. Lee,
 Thin Solid Films 506- 507 (2006) 350 - 354



Quelques réponses aux questions posées

L'effet de surface/ effet de volume

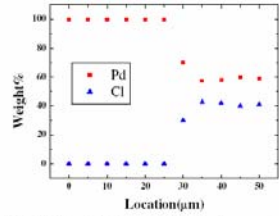
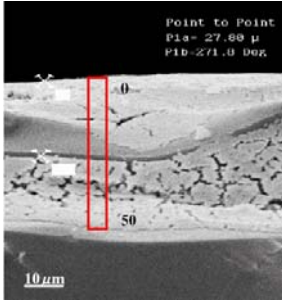


Fig. 5. EDX depth profile of 50 μm thick PdCl₂ film whose cross-section is shown on a SEM picture. Pd and Cl concentration are plotted as a function of the location from the film surface.

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement sur la porosité et les propriétés barrière

Graphite traité par plasma CF₄, 60 min

T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, M. Koh, R.M. Singh, A. Tressaud, E. Durand J. Power Sources 104 108-114(2002)

Diamètre pore	Volume du pore (x10 ⁻⁹ m ³ g ⁻¹)					
	NG-7		NG-25		NG-40	
	témoin	fluoré	témoin	fluoré	témoin	fluoré
1,5-2	0,23	1,08	0,20	0,74	0,14	0,51
2-3	1,22	2,60	0,81	1,62	0,75	1,40
3-4	1,05	0,04	0,68	0,02	0,58	0,02

Augmentation de la porosité d'électrode graphite

charbon actif traité par un plasma HMDSO

M.R. Wertheimer, J.E. Klemberg-Sapieha, J. Cerny, S. Liang, Plasmas and Polymers, 3(3), 151(1998)

Le dépôt (d = 40 nm) est suffisant pour réduire fortement l'absorption de H₂O (85%) et faiblement celle de CCl₄ (< 20 %).

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du dépôt sur les propriétés barrière

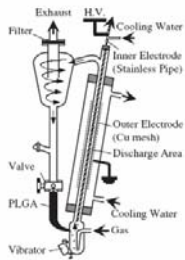
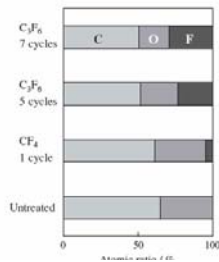


Fig. 1. Schematic diagram of the plasma reactor using for powder tre

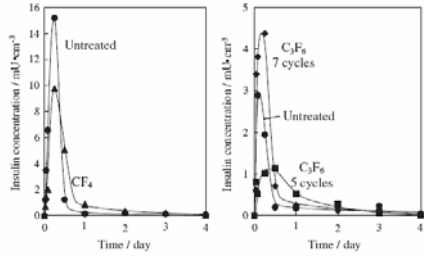
Microcapsules PLGA à cœur insuline, Eviter l'explosion de la capsule au contact de H₂O



K. Tanaka, M. Kogoma, Y. Ogawa, Thin Solid Films 506-507 (2006) 159-162

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du dépôt sur les propriétés barrière



Au niveau du dépôt, compétition défaut (trou) - compacité

K. Tanaka, M. Kogoma, Y. Ogawa, Thin Solid Films 506–507 (2006) 159 – 162

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du dépôt sur la microcapsule

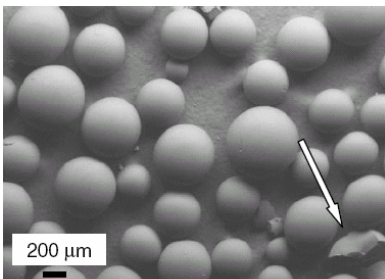


Figure 2. Scanning electron microscopy image of a batch of PS microspheres processed at 60 W with 6/6 Ar to AIA flow ratio. Arrow indicates a damaged bead.

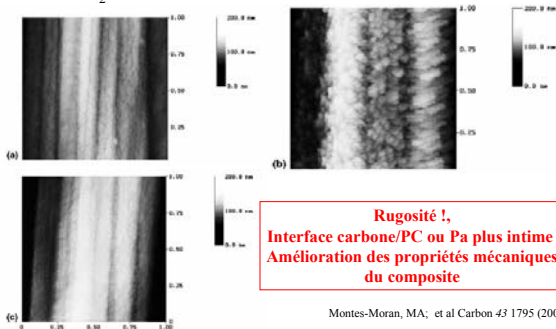
M. Manso, A. Rodriguez, A. Paul, J. Barrero, F. Rossi Surf. Interface Anal. 2006; 38: 322–325

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement sur la rugosité des fibres de carbone

Plasma O₂ 75 W/3 min

Fig. 3. STM micrographs corresponding to the (a) untreated, (b) CFP1 plasma treated and (c) industrially treated fibres.

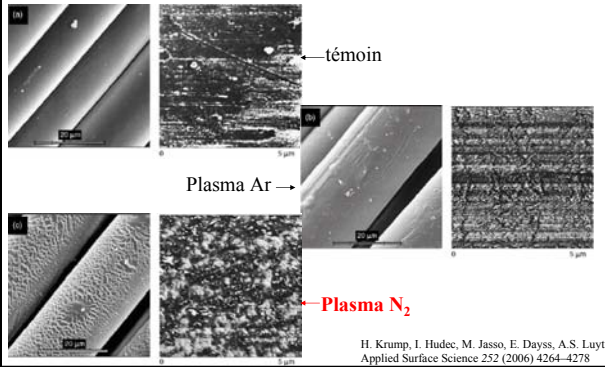


Rugosité !,
Interface carbone/PC ou Pa plus intime
Amélioration des propriétés mécaniques
du composite

Montes-Moran, MA, et al Carbon 43 1795 (2005)

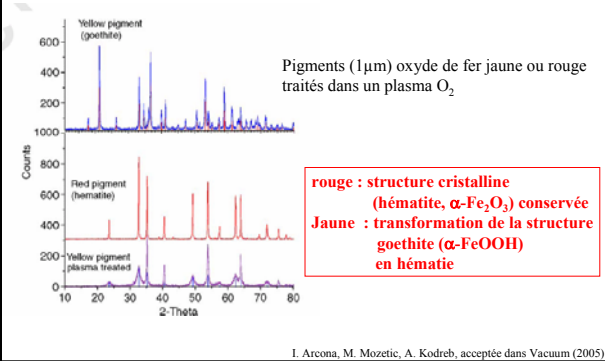
Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement sur la rugosité des fibres PET



Quelques réponses aux questions posées

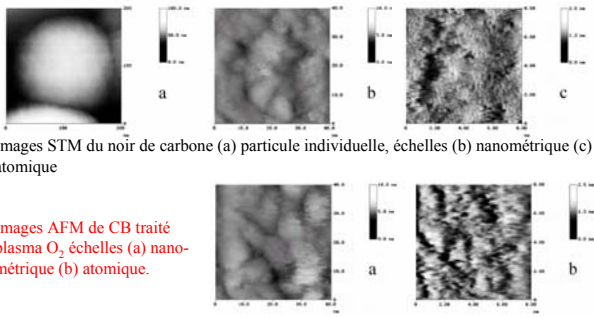
L'effet du traitement sur la cristallinité



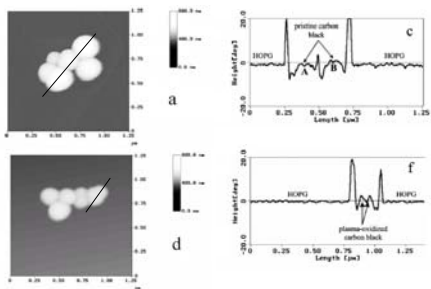
Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement sur la cristallinité

J.I. Paredes, M. Gracia, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J. Coll. Inter. Sci. 288, 190–199, (2005)



Noncontact tapping mode AFM height (a,d) and line profile of phase images (c,f)



Témoin : structure relativement ordonnée de petits cristaux essentiellement hydrophobes avec peu de régions amorphes, Traité plasma : plus de cristaux, désordre à l'échelle atomique, surface hydrophile

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement sur l'agrégation des particules

granulés PEHD traités dans un réacteur tonneau , plasmas He / 5% (F₂ ou CF₄)
 L. In-Houng, E. Cohen, R. F. Baddour, J.Appl.Polym.Sci., 31, 901(1986)

fluoruration CHF-CH₂, CHF-CHF et CF₂, 61% F et réticulation

Conditions plasma	Stabilité des particules traitées
Témoin	Particules fondues ensemble à 132°
plasma He, faible débit	Particules collantes à 132°
plasma He, fort débit	Particules dures jusqu'à 145°
plasma He/ F ₂	Particules dures jusqu'à 145°
plasma He/ CF ₄	Particules dures jusqu'à 145°

Quelques réponses aux questions posées

L'effet du traitement sur l'agrégation des particules

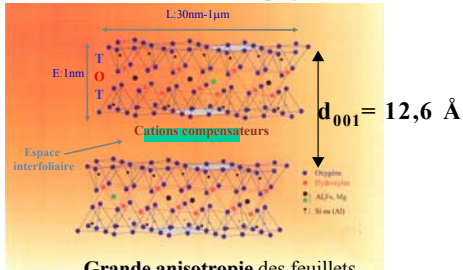
pigments traités dans un réacteur tonneau, plasma O₂
 Y. Iriyama, S. Ikeda, Polymer J., 26(1), 109(1994)

TiO₂, rouge quinacridone, noir de carbone traités par plasma (100W, 0,5 Torr, 60 min) puis greffés avec MAA, MMA, EA, HEA à 105 °C pendant 3h.

Une meilleure dispersion dans le liant mais un greffage peu important.

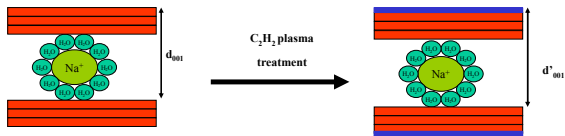
Un exemple de traitement de particules lamellaires

➤ Nano-composites : silicates lamellaires dispersés dans une matrice polymère



Grande anisotropie des feuillets
 -Facteur de forme élevé : $L/E \leq 1000$
 -Coefficient interfacial élevé : $100-1000\text{m}^2/\text{g}$

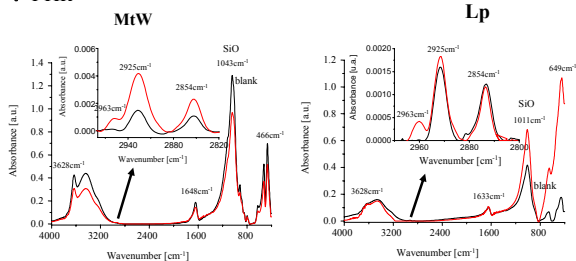
Un exemple de traitement de particules lamellaires



Dépôt d'une couche hydrocarbonée sur la montmorillonite (MtW) et la laponite (Lp) pour augmenter leur compatibilité avec le PE.
 La structure du polyacétylène-plasma proche de celle du PE.

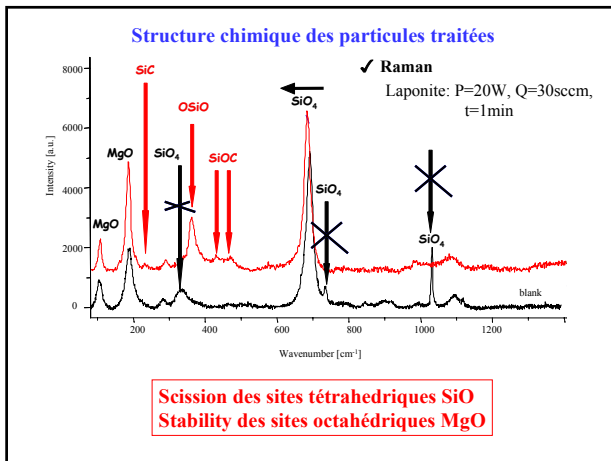
Structure chimique des particules traitées

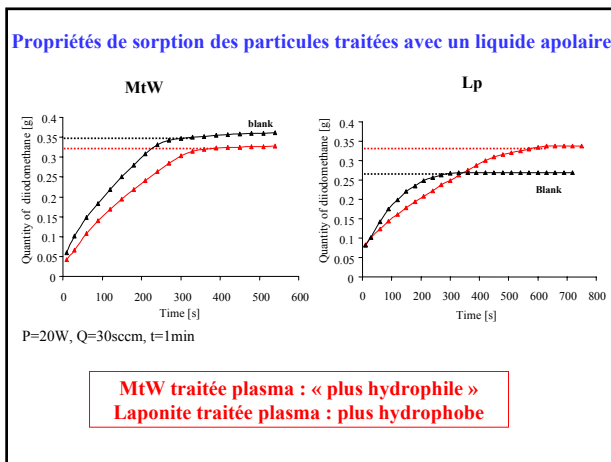
✓ FTIR

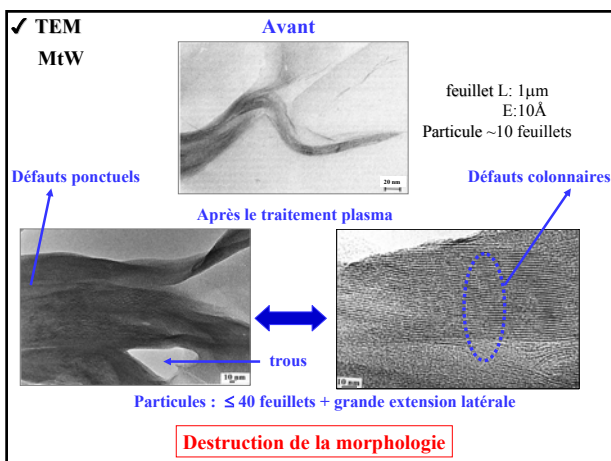


Scission des sites tétraédriques SiO
 Formation de groupes alkyle

P = 20W, Q = 30sccm and t=1min

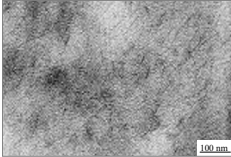






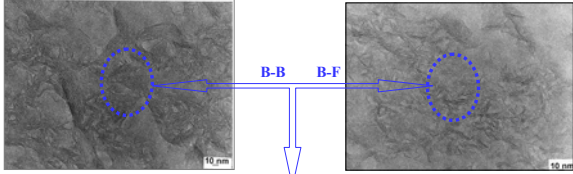
✓ TEM
Lp

Avant



feuillelet :
L: 200-300Å
E: 10Å

Après le traitement plasma



Formation d'agrégats hétérogènes

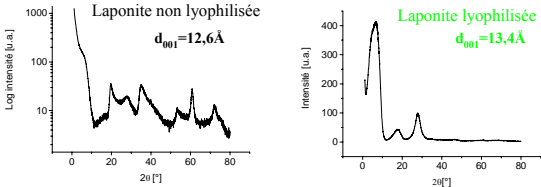
Morphologie de la Laponite conservée

Amélioration de l'état de dispersion de la Laponite

Lyophilisation $\xrightarrow{(1)}$ Déstructuration des agrégats

Dépôt sur chaque feuillelet $\xleftarrow{(3)}$ Feuilletés isolés

(2)

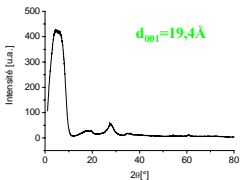


Laponite non lyophilisée
 $d_{001} = 12,6\text{Å}$

Laponite lyophilisée
 $d_{001} = 13,4\text{Å}$

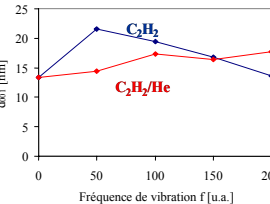
Réorganisation de la structure, gonflement

Traitement de particules par plasma
Le traitement de la Laponite lyophilisée



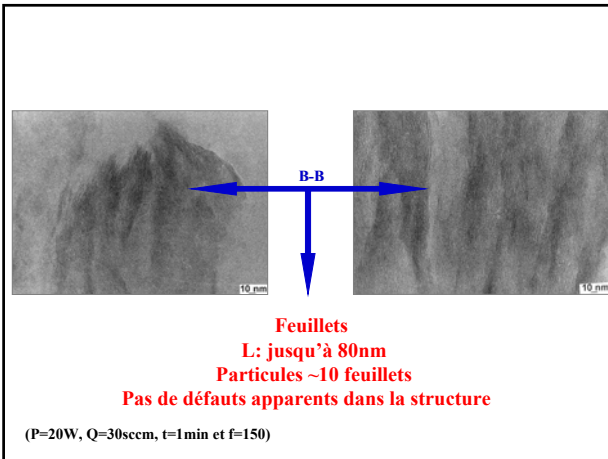
$d_{001} = 19,4\text{Å}$

($Q=30\text{sccm}$, $t=1\text{min}$, $P=20\text{W}$ et $f=100$)



Fréquence de vibration f [u.a.]	d ₀₀₁ [nm] (C ₂ H ₂)	d ₀₀₁ [nm] (C ₂ H ₂ /He)
0	~14	~14
50	~22	~15
100	~17	~17
150	~16	~17
200	~14	~18

d₀₀₁ dépend de (f, composition gaz)



**Un aperçu des traitements de particules
 par plasma hors équilibre**

Conclusions

Le traitement plasma est envisageable car de nombreuses applications
 Mais
 Il nous faut concevoir des réacteurs adaptés
 Il nous faut caractériser au mieux la modification,
 démontrer l'uniformité du traitement.....
