



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Akli Mohand Oulhadj -Bouira
Faculté Des Sciences et des sciences appliquées
Département : Génie électrique

MEMOIRE :

Pour l'obtention du diplôme de Master académique en
System électronique complexe

Réalise par :

ABBAS Amel

RABEHI Saïd

Thème :

**Etude des propriétés de surface des films de polymère
traité par une décharge électrique**

Devant le jury composé de :

Président : Mr. CHELBIS

Encadreur : BOUGHAROUAT.A

Examineur : Melle. KIRECHE.N

Examineur : Mr. BERRAG.

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Avant tout, je remercie le Bon Dieu tout puissant soit loué et honoré, pour sa sécurité, sa contribution et sa miséricorde qu'il nous a donné la force et de nous avoir permis d'arriver à ce stade-là durant la réalisation de ce modeste travail, et pour tout ce qu'il a fait pour nous durant toute notre vie.

On exprime nos profondes gratitude à tous les enseignants qui nous ont enseigné, durant notre cursus universitaire.

Nos remerciements les plus sincères à notre promoteur Dr BOUGHAROUAT Ali pour nous avoir guidés et encouragés durant ce travail.

Nous remercions vivement les membres jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être examinatrice de notre mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de notre haute considération.

A nos parents qui voient aujourd'hui leurs efforts et leurs sacrifices couronnés par ce mémoire. Ils ont veillé à notre éducation avec amour et affectation. Que Dieu nous permette de leur rendre au moins une partie, aussi infime soit elle, de tous ce que nous leurs devons.

Toutes ces personnes ont contribué, par leur disponibilité et leur humeur, à rendre notre stage enrichissant et motivant.

Et encore merci.

DEDICACE

Je dédie ce travail à tous ceux qui chers :

À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde mon père.

À la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ma mère

À mes frères : Khaled et Karim

À mes sœurs : Malika, Yamina, Sabrina

À ma tante : Noura

À mes très chers neveux et nièces : Syfax, Aya, Wafaa et Numidia

À tout ma famille.

À tous mes amis et mes camarades sans exception.

Amel

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

À mes frères

À mes sœurs

À tous mes amis et à toute ma famille

*Et à tous les gens qui nous ont aidés de près ou
de loin.*

Rabehi saïde

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références bibliographiques de l'introduction	2
<i>Chapitre I : Généralités sur les décharges électriques et les traitements de surfaces de polymères</i>	
1.1 Introduction.....	3
1.2 Les polymères	3
1.2.1 Définition.....	3
1.2.2 Les polymères polaires	4
1.2.3 Les polymères apolaires	4
1.2.4 Utilisations	4
1.3 Les traitements de surface polymère	5
1.3.1 Définition d'une surface	5
1.3.2 Pourquoi les traitements de surfaces de polymères	5
1.3.3 Techniques de traitements de surfaces	5
1.3.3.a Traitements chimiques	5
1.3.3.b Traitements mécaniques.....	6
1.3.3.c Traitements thermiques.....	6
1.3.3.d Traitements par rayonnements.....	6
1.3.3.e Traitements par décharges électriques.....	6
1.4 Techniques de caractérisation de surfaces.....	10
1.4.1 Caractérisation par la mesure de l'angle de contact – énergie de surface.....	10
1.4.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR).....	10
1.4.2. a Introduction.....	10
1.5 Conclusion.....	11
Références bibliographiques du chapitre I.....	12

**Chapitre II : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE TRAITEMENT ET
MOYENS D'ANALYSE**

2.1 Introduction.....	13
2.2 Matériau utilisé.....	13
2.2.1 Définition.....	13
2.2.2 Structure des différents polypropylènes PP.....	14
2.2.3 Les propriétés du film de polypropylène.....	15
2.3 Dispositif de traitement par décharge électrique.....	15
2.3.1 Dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique.....	16
2.3.2 Dispositif de traitement par décharge couronne.....	17
2.4 Energie de surface et angle de contact.....	18
2.4.1 Considérations préliminaires.....	18
2.4.2 Travail d'adhésion.....	19
2.4.3 Energie d'interaction de deux phases.....	20
2.4.4 Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes.....	21
2.4.5 Détermination graphique de l'énergie de surface.....	22
2.5 Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	23
2.6 Procédure de travail.....	25
2.7 Réalisation d'un générateur haute tension.....	26
2.7.1 Présentation du schéma synoptique.....	26
2.7.2 Calibrage du générateur haute tension.....	27
2.7.2.a Mesure de la haute tension	27
2.7.2.b Variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée.....	27
2.7.2.c Variation du signal de sortie en fonction de la fréquence d'excitation.....	28
2.8 Conclusion.....	29
Références bibliographiques du chapitre 2.....	30

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Introduction.....	31
3.2 Conditions optimales de traitement.....	31
3.2.1 Effet du temps de mesure.....	31
3.2.2 Effet de volume de la goutte.....	32
3.3 Etude de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur l'évolution de l'angle de contact	33
3.3.1 Influence du temps de traitement sur l'évolution de l'angle de contact.....	33
3.3.2 Effet de la tension.....	36
3.3.3 Discussion.....	37
3.4 Résultats du traitement de surface des films de PP par décharge couronne.....	37
3.4.1 Angle de contact.....	38
3.4.2 Travail d'adhésion.....	39
3.4.3 Energie de surface.....	40
3.4.3.a Calcul graphique de l'énergie de surface et ses composantes.....	40
3.4.3.b Discussion.....	43
3.4 conclusion.....	43
Références bibliographiques du chapitre 3.....	45
CONCLUSION GENERALE.....	46

Liste des figures

Figure 1.1 : Configuration pointe-plan pour le traitement de surface.....	8
Figure 1.2 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique.....	9
Figure 1.3 : Goutte de liquide déposée sur une surface solide.....	10
Figure 2.1 : Principe de la polymérisation.....	14
Figure 2.2 : Dispositif de traitement par décharge couronne.....	16
Figure 2.3 : Dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique.....	16
Figure 2.4 : Réacteur de traitement par décharge à barrière diélectrique / Système inter électrode.....	17
Figure 2.5 : Dispositif de traitement par décharge couronne.....	18
Figure 2.6 Modèle de Young.....	19
Figure 2.7 : Exemples de divers angles de contact possibles.....	19
Figure 2.8 : Concept illustrant le travail d'adhésion.....	20
Figure 2.9 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	24
Figure 2.10 : Schéma du principe de fonctionnement du générateur haute tension.....	26
Figure 2.11 : Diviseur de tension pour la mesure de la haute tension.....	27
Figure 2.12 : Variation de la tension de sortie du générateur HT en fonction de la tension d'entrée.....	28
Figure 2.13 : Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d'excitation du signal d'entrée.....	29
Figure 3.1 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un film de PP non traité en fonction du temps de mesure	31
Figure 3.2 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film de PP non traité.....	32
Figure 3.3 : Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposés sur un film de Polypropylène, en fonction du temps de traitement.....	34
Figure 3.4 : Photo d'une goutte d'eau sur un film de PP (a) PP non traité, (b) PP traité $t_T = 120 s$ (décharge couronne).....	35
Figure 3.5 : Variation de l'angle de contact des trois liquides avec un film de PP en fonction de la tension d(a) décharge couronne, (b) décharge à barrière diélectrique	36

Figure 3.6: Variation de l'angle de contact en fonction (a) du temps de traitement ($d = 3$ mm, $V_p = 5$ kV), (b) de tension de pointe ($d = 3$ mm, $t_T = 120$ s).....	38
Figure 3.7: Variation du travail d'adhésion en fonction de temps de traitement ($d = 3$ mm, $V_{app} = 4$ kV) et tension appliquée ($d = 3$ mm, $t_T = 120$ min).....	39
Figure 3.8 : Tracé de la courbe $y(x)$ issus du modèle de Owens et Wendt(R : coefficient de régression).....	41
Figure 3.9 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différents temps de traitement et une tension appliquée de 4 kV.....	42
Figure 3.10 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différentes tensions de pointe durant un temps de 120 min.....	42

*Introduction
générale*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie des polymères organiques synthétiques est l'un des plus importants secteurs dans le domaine du génie électrique qui requiert des matériaux possédant une faible conductivité, de faibles pertes diélectriques [1]. Pour de nouvelles applications qui nécessitent une bonne adhésion des polymères telles que l'impression, la peinture et la métallisation [2], certains polymères ont l'inconvénient de présenter une faible mouillabilité qui implique des difficultés de déposer sur la surface du polymère d'autres matériaux. Par exemple le polypropylène (PP) a une surface chimiquement inerte et non poreuse ainsi que de faible énergie de surface (surface hydrophobe) ; la composante polaire de l'énergie de surface est de l'ordre de 0.5 mJ.m^{-2} [3]. Pour palier à ces problèmes et réaliser une adhésion satisfaisante, il est souvent nécessaire d'employer les traitements de surfaces pour modifier les propriétés de surface afin d'augmenter sa mouillabilité, son adhésion vis-à-vis de métaux ou de polymères, tout en gardant les propriétés désirables en volume [4]. La décharge électrique est l'une des techniques utilisée largement dans l'industrie pour modifier la structure chimique et la réactivité de surface des polypropylènes. Ces modifications peuvent être dues à l'introduction de fonctions polaires par création des radicaux libres [5].

Ce travail s'inscrit dans ce cadre, il consiste à traiter les films de polypropylène (PP) par décharge couronne et par décharge à barrière diélectrique. La caractérisation de l'effet du traitement par décharge a été effectuée grâce :

- à l'évolution de l'énergie de surface par la mesure de l'angle de contact

Ce mémoire a été structuré en trois chapitres principaux.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les différentes techniques de traitements qui existent, ainsi que les moyens de caractérisation de surfaces des polymères.

Les dispositifs expérimentaux de traitement et les méthodes de caractérisation par l'angle de contact, énergie de surface présentés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale sur le principal résultat obtenu dans le cadre de cette étude.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] R. Bolinches, “Modélisation et caractérisation des phénomènes de transport surfacique et volumique de charge électriques dans les polymères”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°2666, 1997.
- [2] N. Sellin, C. Campos, “Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge”, *Materials Research*, Vol. 6, No. 2, p. 163-166, (2003).
- [3] S.M. Mirabedini, H.Rahimi, Sh. Hamedifar, S.M. Mohseni, “Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion”, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 24, p. 163-170, 2004.
- [4] Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, “Adhésion et adhérence”, Collection Sciences et Techniques de l'ingénieur dirigée par Suzanne LAVAL, CNRS EDITION, Paris, 2003.
- [5] M. Matsunaga, P.J. Whitney, “Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation”, *Polymer Degradation and Stability* 70, p. 325-332, 2000.

*Chapitre 1 : Généralités
sur les décharges
électriques et les
traitements de surfaces
de polymères*

Chapitre 1 : Généralités sur les décharges électriques et les traitements de surfaces de polymères

1.1 Introduction

L'industrie de polymères est l'une des plus importants secteurs dans les pays développés. L'un des volets de cette industrie consiste à modifier la surface de certains polymères pour permettre l'obtention de matériaux multifonctionnels présentant des propriétés améliorées et pouvant conduire à des avancées technologiques importantes. Les polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces propriétés sont étroitement liées à leur structure. Ce sont des matériaux très versatiles, légers, malléables et ayant souvent des propriétés physiques et chimiques pouvant être modifiées.

Dans ce premier chapitre, nous définissons la structure de polymère, ensuite nous présentons les méthodes utilisées pour le traitement ainsi que la caractérisation de surface des polymères.

1.2 Les polymères

Les polymères industriels de grande consommation sont des matériaux légers, ayant de bonnes propriétés mécaniques et un faible prix de revient. Ils remplacent avantageusement les matériaux traditionnels, comme le bois ou les métaux. Ce sont des matières très diverses et chaque matière est destinée à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques [1].

1.2.1 Définition

Polymères, substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base appelées monomères [1]. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau principal est constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés) [2]. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule. Les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères.

On distingue les polymères naturels (cellulose, soie, caoutchouc naturel) et les polymères synthétiques (matières plastiques, fibres et caoutchouc synthétique) [1].

1.2.2 Les polymères polaires [2]

Les polymères polaires sont généralement des matériaux isolants possédant dans leurs molécules en plus du carbone et de l'hydrogène, des atomes généralement électronégatifs tels que : le fluor, le chlore, l'oxygène, l'azote. Ces matériaux possèdent contrairement aux polymères apolaires, une permittivité relative et un indice de pertes diélectriques élevé. Parmi ces polymères on peut citer :

- le poly (chlorure de vinyle) PVC;
- le poly (fluorure de vinylidène) PVDF;
- le poly (méthacrylate de méthyle) PMMA;
- les polycondensats tels que : les polyamides, les polysters.

1.2.3 Les polymères apolaires [2]

Contrairement aux polymères polaires, ces polymères présentent un indice de pertes diélectriques faibles et une permittivité relative quasi-constante dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient que du carbone et de l'hydrogène et s'ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor, ces atomes sont placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. Parmi ces polymères on peut citer :

- le polyéthylène (PE) ;
- le polypropylène (PP) ;
- le poly (tétrafluoréthylène) (PTFE).

Dans le cadre de ce travail, le matériau étudié est le polypropylène (PP) qui sera traité en détails dans le chapitre II.

1.2.4 Utilisations

Les polymères sont utilisés dans presque tous les secteurs et en particulier dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire, le textile, la fabrication des électrets l'industrie électronique et le câble de transport d'énergie,

Les cinq familles les plus utilisées sont [1] :

- les polyvinyles (PVC) (pièce rigides, tuyauterie, films d'étanchéité) ;
- les polyéthylènes (PE) (emballages transparents, pièces rigides) ;
- les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) (pièces rigides, fibres) ;
- les polysters saturés (cosmétique, revêtements de surface, peintures, vernis) ;
- les polysters insaturés (films, fibres textiles, matériaux composites).

1.3 Les traitements de surface polymère

1.3.1 Définition d'une surface

La surface d'un matériau (solide ou liquide) s'étend sur une épaisseur de quelques atomes ou molécules. Elle sépare l'intérieur du matériau du milieu extérieur [1]. On peut donc la définir comme étant la dernière couche atomique incluant éventuellement des atomes étrangers (la présence de liaisons pendantes). Pour cette raison, les propriétés électriques des surfaces des matériaux polymères peuvent être différentes de celles du volume ; ces propriétés dépendent de la structure chimique du matériau et de l'arrangement atomique/moléculaire [3].

1.3.2 Pourquoi les traitements de surfaces de polymères

Les traitements de surface de polymères sont largement utilisés dans l'industrie afin de modifier la structure chimique et la réactivité des surfaces des polymères (augmentation de l'énergie de surface) pour améliorer les caractéristiques d'adhésion de polymère [2]. Le traitement de surface permet d'avoir plusieurs rôles [4] :

- ✓ Elimination des contaminants : revêtements provenant de la mise en forme, pollution organique...
- ✓ Création de rugosité, afin d'augmenter la surface de contact à l'interface, le nombre de d'ancrage, ou l'ancrage mécanique.
- ✓ Modification de la tension de surface afin d'augmenter ou diminuer l'hydrophilie.
- ✓ Création de fonctions chimiques pour favoriser les interactions chimiques à l'interface.

1.3.3 Techniques de traitements de surfaces

Les traitements de surface sont des procédés chimiques, mécaniques ou physiques ; et sont choisis en fonction du type d'assemblage, du type de polymère et des données géométriques des pièces à traiter. Les traitements de surfaces les plus ou moins couramment utilisés dans l'industrie sont classés selon cinq familles [4].

1.3.3.a Traitements chimiques

Les traitements chimiques sont encore très répandus dans l'industrie. Leur principal avantage est de s'adapter aux formes les plus complexes. Ils présentent des problèmes de manque d'uniformité et de reproductibilité par rapport à d'autres méthodes. Dans le principe, la pièce à traiter est noyée dans un bain de réactif en solution, acide, organométallique, ou complexe ou encore soumise au passage d'un gaz réactif [4].

1.3.3.b Traitements mécaniques

Les traitements mécaniques sont utilisés pour nettoyer et modifier physiquement la surface. Leur intérêt est très limité pour les polymères [4].

1.3.3.c Traitements thermiques

Les traitements thermiques ou flammages sont couramment utilisés industriellement citons par exemple la préparation des polyoléfines avant application d'une peinture (par-choc de voiture). Il s'agit de porter la surface du polymère à très haute température pendant un court instant à l'aide d'une flamme. Les effets sont structuraux et chimiques (oxydation). L'avantage de ces traitements est leur simplicité de mise en œuvre [4].

1.3.3.d Traitements par rayonnements

Les traitements par rayonnement (le bombardement par faisceaux d'électrons, les lampes UV et les lasers) qui sont de nos jours les moins utilisés en industrie probablement à cause de fort coût d'investissement des installations. Leurs effets sont principalement chimiques (oxydation) mais peuvent également modifier physiquement la surface [4].

1.3.3.e Traitements par décharges électriques

La décharge électrique, peut être définie comme le passage du courant électrique dans un gaz. Pour générer ces décharges, on introduit un gaz dans une enceinte et on le soumet sous une pression donnée, à une tension électrique V appliquée entre deux électrodes. Suivant la nature du gaz, la géométrie des électrodes, les variations spatiales ou temporelles du champ électrique appliqué, on peut obtenir différents types de décharges [5]. Les traitements par décharges électriques (couronne, plasmas froids) sont très efficaces sur les polymères non actifs comme les polyoléfines (polypropylène et polyéthylène).

➤ **Traitement de surface par plasma froid**

- **Définition**

Le plasma c'est le quatrième état de la matière dans la séquence (solide, liquide, gaz). Il désigne un état fluide de la matière dans lequel les molécules gazeuses sont ionisées. Un plasma est un mélange constitué de molécules neutres (majoritaires), d'ions positifs et/ou négatifs, d'électrons, ainsi que d'espèces excitées [2]. Le plasma est dit froid lorsque la température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante. La température électronique est alors plus élevée. L'équilibre thermodynamique n'est alors pas réalisé. On parle également de plasma hors équilibre. A l'opposé, lorsque l'équilibre est réalisé il s'agit d'un plasma thermique ou plasma chaud [2].

- **Interaction plasma surface**

L'interaction plasma surface permet soit de déposer des films, soit de graver ou d'éliminer des espèces sur cette surface ou de l'activer, en fonction des conditions opératoires (la nature du gaz et les dimensions des pièces à traiter) [2].

- **Les avantages de traitement par plasma**

Le traitement de surfaces par plasmas froids présente des avantages parmi lesquelles [2] :

- L'obtention des propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes.
- La modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface.
- Un choix judicieux du gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants ...

➤ **Traitement de surface par décharge couronne**

L'effet couronne, se traduit par l'existence d'un champ électrostatique fort induit sur des pointes par les charges atmosphériques [1]. La décharge couronne n'est pas uniquement un moyen de dépôt de charges électriques sur un isolant de polymère mais aussi un moyen d'en modifier la surface en vue d'améliorer ses propriétés. C'est un procédé industriel largement utilisé, il provoque l'augmentation de l'énergie de surface par des actions physico-chimiques, et donc peut améliorer les caractéristiques hydrophiles et adhésives des surfaces [6].

- **Principe de la décharge couronne**

Le principe du traitement par décharge couronne est basé sur l'application d'une forte tension (quelques kilovolts) entre deux électrodes asymétriques (par exemple une pointe ou un fil de faible diamètre et une électrode plane ou un cylindre) distantes de quelques millimètres. L'air qui est normalement isolant devient ionisé sous l'effet du champ électrique élevé proche de l'électrode active (la pointe), et les ions résultants sont dérivés vers l'électrode à faible champ (le plateau). Le seuil de la décharge dépend de la disponibilité d'un électron libre qui peut déclencher une avalanche responsable de l'ionisation du gaz. Les électrons créés transfèrent toute l'énergie acquise du champ électrique aux molécules du gaz. La section de la décharge couronne est confinée à une petite région près de la pointe où les ions et les molécules excités sont produits (figure 1.1) initiant ainsi de nombreuses collisions avec des particules neutres [3].

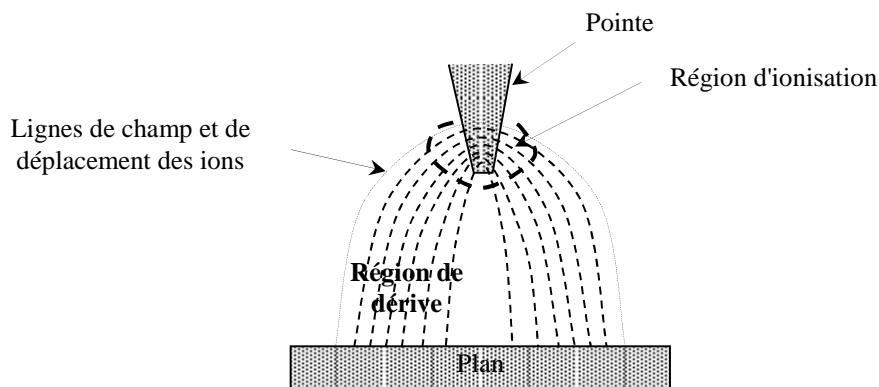


Figure 1.1 : Configuration pointe-plan pour le traitement de surface

- **Application de la décharge couronne**

La décharge couronne est un procédé utilisé dans diverses applications tel que [3] :

- le traitement de surface des plastiques ;
- le dépôt de peintures électrostatiques ;
- la fabrication des électrets ;
- les dosimètres.

- **Traitement de surface par décharge à barrière diélectrique (DBD) [7, 8]**

- **Définition**

Dans le cadre de notre travail nous nous intéresserons aux décharges à barrière diélectrique (DBD). Ce type de décharge est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaines de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement des polymères. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques kilovolts à une centaine de kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques Watts. Le diélectrique permet également une répartition plus homogène du plasma.

- **Types de configuration de décharge à barrière diélectrique [8].**

Le terme décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) regroupe les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche de diélectrique (voir la Figure 1.1).

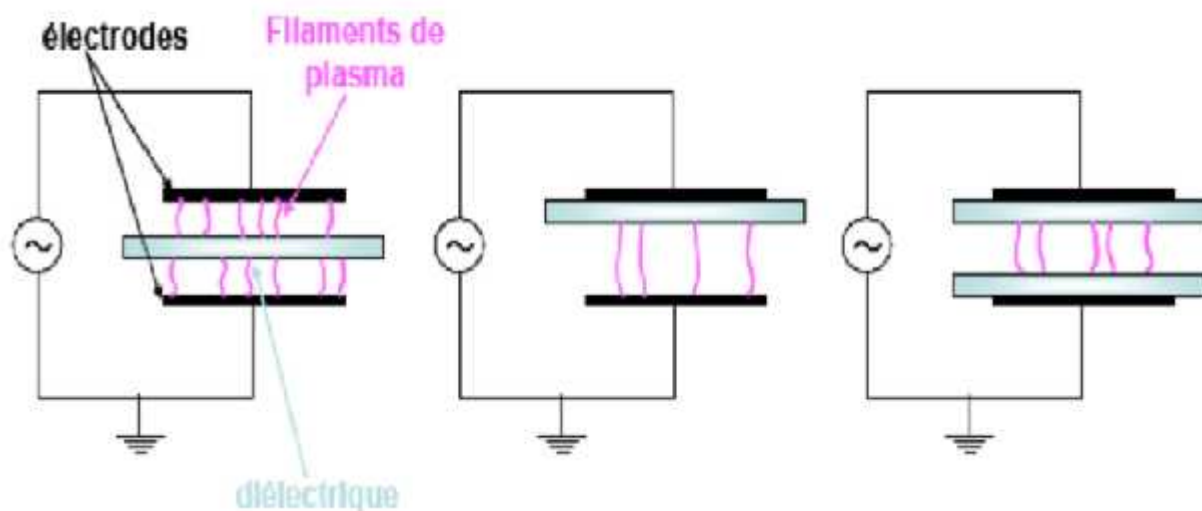


Figure 1.2 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique.

La décharge à barrière diélectrique est caractérisée par :

- Sa pression de travail élevée (autour de la pression atmosphérique).
- La tension appliquée aux bornes des deux électrodes est de l'ordre de quelques kV.
- La fréquence d'excitation est de l'ordre du kHz.
- La distance entre les électrodes est de l'ordre de quelques millimètres.

- **Applications industrielles des décharges à barrière diélectrique**

La production d'ozone est l'une des applications principales des décharges à barrière diélectrique. Elle a été appliquée pour le traitement de l'eau pour la rendre potable ainsi que dans l'industrie du papier. On peut également associer l'oxygène ou l'hydroxyde d'hydrogène avec l'ozone ce qui permet de traiter la pâte à papier sans ajout de chlore [1]. Les décharges à barrière diélectrique sont également utilisées dans :

- le traitement des surfaces.
- la génération d'ultraviolet dans les lampes excimères.
- l'infrarouge dans les lasers CO₂.
- comme cellules élémentaires des écrans plasmas.

1.4 Techniques de caractérisation de surfaces

Divers méthodes permettent la caractérisation de la surface d'un solide et en particulier les polymères. Les méthodes les plus utilisées sont :

1.4.1 Caractérisation par la mesure de l'angle de contact – énergie de surface

Le dépôt d'une goutte d'eau sur une surface est couramment utilisé dans la science des surfaces et plus particulièrement dans la science des modifications de surfaces de polymères pour évaluer son caractère hydrophile ou hydrophobe et ceci suivant la forme de la goutte à l'état d'équilibre (figure 1.2) [2]. La mesure de l'angle de contact rend compte de la mouillabilité d'une surface.

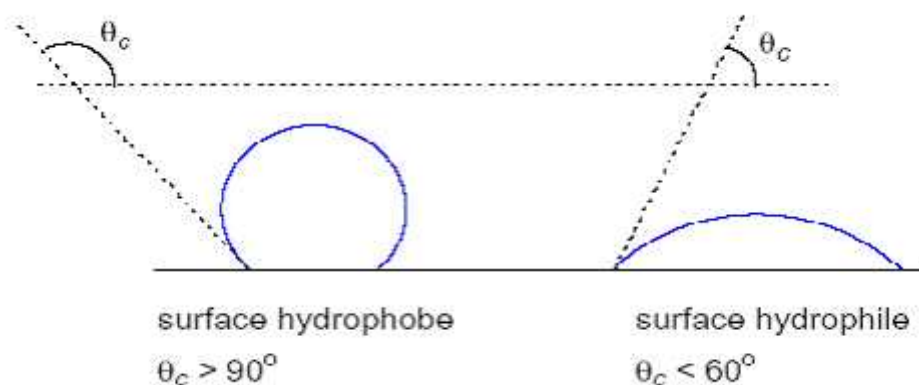


Figure 1.3 : Goutte de liquide déposée sur une surface solide

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de l'angle de contact entre la tangente à la goutte d'un liquide au point de contact et la surface plane du solide. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide [7].

La caractérisation par la mesure de l'angle de contact (énergie de surface) sera présentée en détail dans le chapitre II.

1.4.2 Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)

1.4.2. a Introduction

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des matériaux en phase liquide, solide ou gazeuse basée sur l'absorption spécifique des molécules dans le domaine infrarouge proche (12500 à 4000 cm^{-1}), moyen (4000 à 650 cm^{-1}) ou lointain (jusqu'à 10 cm^{-1}) [4]. La spectroscopie infrarouge connaît deux technologies [9].

La première technologie, qui est la plus ancienne, est la spectroscopie dispersive. Cette technique est lente (acquisition lente), manque de sensibilité, la résolution est difficile à maintenir et dépend de la longueur d'onde. La spectroscopie dispersive ne permet pas d'effectuer de couplage et supporte peu d'accessoires.

La deuxième technologie est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans laquelle les longueurs d'onde sont mesurées simultanément. Une opération de transformée de Fourier permet ensuite d'obtenir le spectre. Cette technique est très sensible, très rapide, compatible avec les couplages et offre une véritable gamme d'accessoires.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes

- Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [10].
- Informations quantitatives : Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-ambert)

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un rappel sur les propriétés des polymères. Nous avons ensuite présenté séparément les méthodes utilisées pour le traitement et la caractérisation de surfaces de polymères.

Références bibliographiques du chapitre I :

- [1] Encyclopédie ; Encarta ; Version (2006).
- [2] A. Bellel, “Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma”, Thèse de Doctorat d'état en Electronique, Option Composants, Université de Constantine 2004.
- [3] Z. Ziari, “Etude du déclin du potentiel de surface d'un film de polypropylène soumis à une décharge couronne”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 2001.
- [4] S. Petit-Boileau, “Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre”, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (2003).
- [5] H. Guézénoc, “Contribution à l'étude de l'adhérence acier/polymère par la mise en œuvre de traitements de surfaces par plasma froid basse fréquence (2.5 kHz)”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, (1994).
- [6] N. Sellin, C. Campos, “Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge”, Materials Research, Vol. 6, No. 2, p. 163-166, (2003).
- [7] Houd Aissa, “ Étude et réalisation d'un générateur de décharge à barrière diélectrique à électrode flottante FE - DBD”, Mémoire Ingénieur, université de Msila, 2012.
- [8] Bouleghlimat Oussama, “ Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à barrière diélectrique ”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 2009.
- [9] M. D. Mirouse, “L'apport de l'infrarouge à l'analyse”, Société THERMO Optek, Nicolet, France AVH Association- 5 th Symposium- Reims, March (1998).
- [10] Bougharouat Ali, “ Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'une microbalance à quartz”, Thèse de doctorat, Université de Constantine 2013.

*Chapitre 2 : DISPOSITIF
EXPÉRIMENTAL DE
TRAITEMENT ET
MOYENS
D'ANALYSE*

Chapitre II : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE TRAITEMENT ET MOYENS D'ANALYSE

2.1 Introduction

Le traitement de surface de polymères a été entrepris ces dernières années afin d'améliorer leurs propriétés. Parmi les différentes techniques permettant la modification de surface telles que le traitement chimique, mécanique, thermique, rayonnement et plasma froid, nous avons choisi le traitement par décharge couronne et par décharge à barrière diélectrique.

Pour cette étude, nous avons réalisé un dispositif expérimental pour le traitement de surface de films de polypropylène. Dans la première partie de ce chapitre nous donnerons quelque rappel sur le matériau utilisé, ses caractéristiques et ses applications industrielles. Dans une deuxième partie nous présenterons les méthodes de caractérisation des films traités tel que la mesure de l'angle de contact, le calcul de l'énergie de surface. Nous terminerons ce chapitre par la présentation du générateur haute tension que nous avons réalisé, nous donnerons son principe de fonctionnement et son calibrage.

2.2 Matériau utilisé

Le matériau que nous avons utilisé dans notre étude est un thermoplastique de grande diffusion. Il s'agit de films de polypropylène (PP) d'épaisseur égale à 20 μm . La production de polypropylène représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques [1]. Découvert en 1954, il occupe aujourd'hui une grande part de notre vie matérielle quotidienne. On le retrouve notamment dans les emballages alimentaires et pharmaceutiques mais son avenir semble se diriger vers l'industrie mécanique et électrique [2].

2.2.1 Définition

Le polypropylène fait partie de la famille polyoléfine ou sa structure est totalement composée de Carbone et d'Hydrogène, seulement sur un carbone sur deux de la chaîne principale il y a un groupe méthyle attaché. Le polypropylène peut être fabriqué à partir du monomère propylène par polymérisation qui consiste à ouvrir la double liaison des carbones pour provoquer un enchaînement de maillons. Si l'enchaînement se fait toujours dans le même sens, on dit qu'il est régulier. C'est le cas pour les polypropylènes commerciaux (figure 2.1) [1].

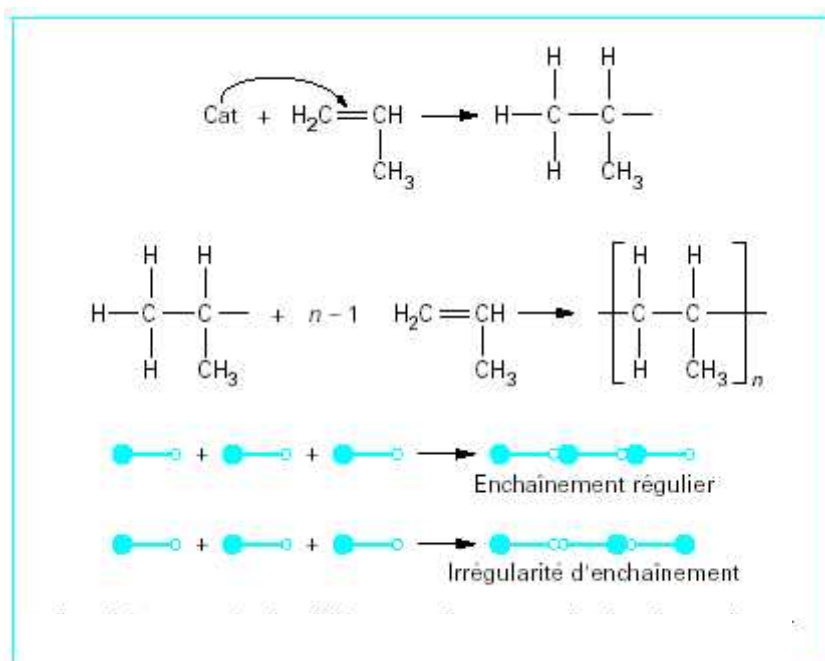


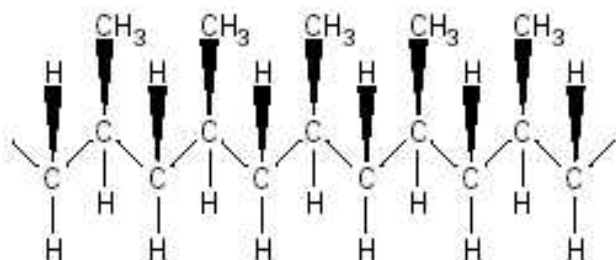
Figure 2.1 : Principe de la polymérisation [1]

2.2.2 Structure des différents polypropylènes PP

En fonction de la position du groupe méthyle (CH₃) dans la chaîne polymérisée nous pouvons distinguer [1] :

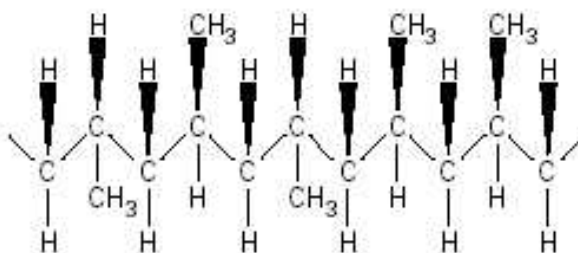
- Un polymère isotactique : tous les groupes méthyles sont situés toujours du même côté du plan formé par les atomes de Carbone.

PP isotactique



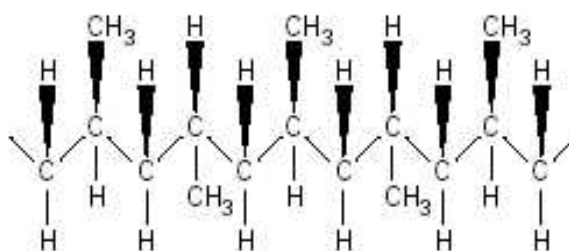
- Un polymère syndiotactique : les groupes méthyles sont alternés par rapport au plan formé par les atomes de Carbone.

PP syndiotactique



- Un polymère atactique : la position des groupes méthyles est aléatoire par rapport au plan formé par les atomes de Carbone.

PP atactique



2.2.3 Les propriétés du film de polypropylène

Le polypropylène possède d'excellentes propriétés, citons [1] :

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

2.3 Dispositif de traitement par décharge électrique

La figure 2.2 montre une image du dispositif expérimental à réaliser, qui permettrait le traitement de films de polypropylène par décharge à barrière diélectrique et par décharge couronne. Ce dispositif est principalement constitué d'un système électrique qui génère la haute tension ainsi que d'un réacteur de traitement.



Figure 2.2 : Dispositif de traitement par décharge couronne



Figure 2.3 : Dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique

2.3.1 Dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique

Concernant la procédure de traitement, La décharge électrique est réalisée au niveau du système mécanique constitué de deux électrodes circulaires parallèles en aluminium de diamètre 85mm chacune (figure 2.4). La distance qui les sépare peut être variée manuellement de 0 à 200 mm à l'aide d'un système bien adapté. L'électrode reliée à la masse est recouverte d'un diélectrique constitué d'une plaque en verre de forme rectangulaire d'épaisseur 5 mm et de dimension 9cm×10cm. Les dimensions de ce diélectrique ont été choisies plus grandes que celle des électrodes pour éviter le contournement de la décharge. Sur ce verre sont déposés les échantillons de polypropylène à traiter.



Figure 2.4 : Réacteur de traitement par décharge à barrière diélectrique / Système inter électrode

2.3.2 Dispositif de traitement par décharge couronne

Le dispositif que nous avons utilisé pour traiter les films de polypropylène est schématisé sur la figure 2.5. Il est constitué essentiellement de :

- 1- Un plateau (porte échantillon) d'aluminium circulaire relié à la masse à travers une pince métallique.
- 2- Une pointe métallique de Tungstène alimentée avec la haute tension.

Concernant la procédure de traitement, les films de polypropylène ont la face arrière fermement plaquée sur une surface métallique reliée à la masse, une tension de pointe allant de quelques Kilovolts jusqu'à 5 kV a été appliquée en gardant une distance entre les électrodes de 3 mm et le temps de traitement a été varié afin de voir son effet sur l'angle de contact.



Figure 2.5 : Dispositif de traitement par décharge couronne

2.4 Energie de surface et angle de contact

2.4.1 Considérations préliminaires

La mesure de mouillabilité revient à celle de l'angle de contact entre le liquide et le solide qui, par définition, est l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la surface plane du solide (figure 2.6).

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface par l'équation de Young (figure 2.6) [3],

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} - f_e \quad (2.1)$$

Où : γ_{lv} , énergie libre de surface du liquide ;

θ , angle de contact ;

γ_s : Énergie de surface

γ_{ls} : énergie interfaciale entre le liquide et le solide ;

f_e : pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [4].

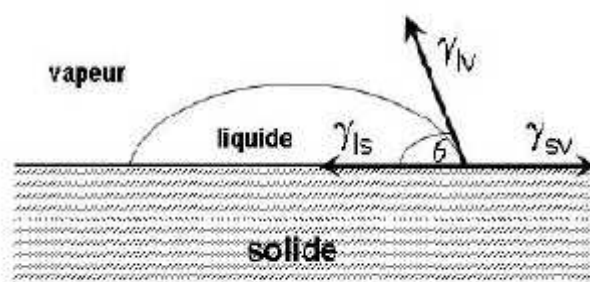


Figure 2.6 Modèle de Young

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure 2.7

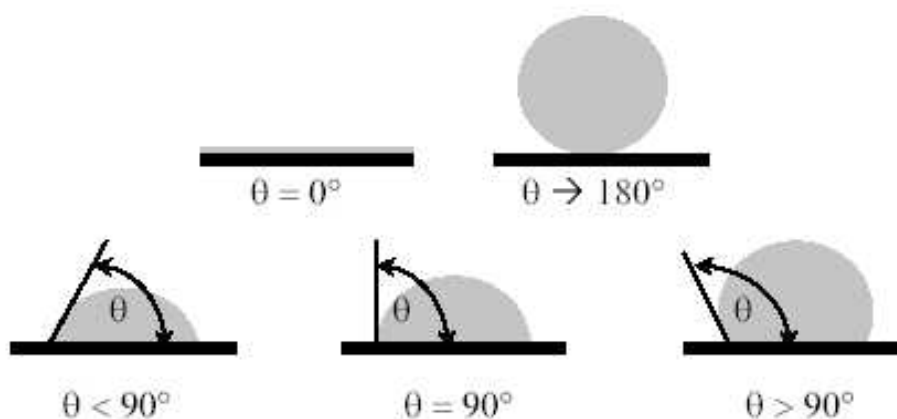


Figure 2.7 : Exemples de divers angles de contact possibles

2.4.2 Travail d'adhésion

Au cours de l'étalement d'un liquide sur un solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface solide-vapeur et d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre [5].

Le travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion de Dupré entre un liquide et un solide est défini par :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

C'est la différence entre la somme des énergies superficielles des deux constituants et l'énergie interfaciale [4]

Plus généralement, le travail d'adhésion entre deux phases distinctes et en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de 1 cm^2 comme l'illustre la figure 2.8 [10].

$$W_{adhésion\ rs} = X_{rv} + X_{sv} - X_{rs} \quad (2.3)$$

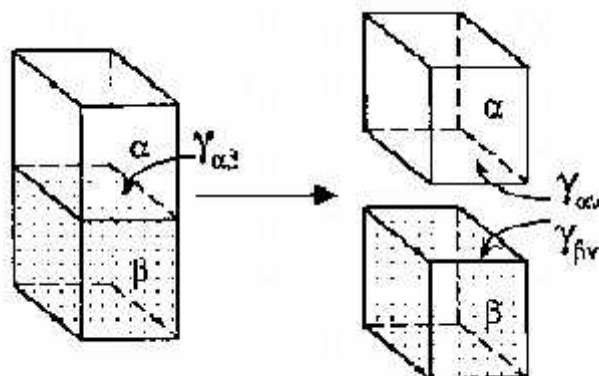


Figure 2.8: Concept illustrant le travail d'adhésion

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

$$W_{sl} = X_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (2.4)$$

On a donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion.

Le mouillage total correspond donc au maximum du travail d'adhésion.

2.4.3 Energie d'interaction de deux phases

Le travail d'adhésion dépend de toutes les interactions aux interfaces ; il peut être décomposé en deux termes ; un terme dépendant des interactions de Lifshitz-Vander Waals, l'autre dépendant des interactions acido-basiques [6].

De la même manière, on peut décomposer l'énergie superficielle globale en deux contributions [6].

L'énergie interfaciale X_{ls} entre le liquide et le solide peut s'exprimer en fonction des énergies du liquide et du solide et de leurs composantes polaires et dispersives (apolaires).

De façon générale l'énergie interfaciale X_{12} entre deux phases 1 et 2 peut s'écrire sous la forme [14]:

$$X_{12} = X_1 + X_2 - 2W_{12}^d - 2W_{12}^p \quad (2.5)$$

Où : X_1 et X_2 sont respectivement les énergies superficielles des phases 1 et 2.

W_{12}^d et W_{12}^p les énergies d'interaction de deux phases.

L'énergie d'interaction de deux phases W_{12}^d (W_{12}^p) est égale à la moyenne géométrique des composantes dispersives (polaires) de chacune des phases X_1^d et X_2^d (X_1^p et X_2^p) [14].

$$W_{12}^d = \left(X_1^d X_2^d \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$W_{12}^p = \left(X_1^p X_2^p \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

L'énergie interfaciale X_{ls} entre le solide et le liquide test peut être obtenue par la méthode de moyenne géométrique [14]:

$$X_{ls} = X_s + X_{lv} - 2 \left(X_s^d X_{lv}^d \right)^{1/2} - 2 \left(X_s^p X_{lv}^p \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Où X_{lv}^d et X_{lv}^p sont respectivement la composante dispersive et la composante polaire de surface du liquide test.

2.4.4 Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes

Selon la théorie de Owens et Wendt, l'énergie libre de surface (X_s) est la somme des interactions de types polaires (X_s^p) et apolaires ou dispersives (X_s^d) [3,5].

$$X_s = X_s^d + X_s^p \quad (2.9)$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés [3,5].

La composante polaire inclut les forces d'orientation et d'induction des dipôles [3,5].

Pour simplifier l'écriture nous avons désigné par X_l l'énergie interfaciale X_{lv} , alors les relations utilisées s'écrivent.

$$X_l \cos \theta = X_s - X_{ls} \quad (2.10)$$

$$X_{ls} = X_s + X_l - 2 \left(X_s^d X_l^d \right)^{1/2} - 2 \left(X_s^p X_l^p \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$W_a = X_l (1 + \cos \theta) = X_s + X_l - X_{ls} \quad (2.12)$$

En combinant ces équations, nous obtenons

$$\frac{(1 + \cos \theta) X_l}{2} = \frac{W_a}{2} = \left[\left(X_l^d X_s^d \right)^{1/2} + \left(X_l^p X_s^p \right)^{1/2} \right] \quad (2.13)$$

Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire (χ_s^p) et la composante apolaire (χ_s^d) de l'énergie de surface ($\chi_s = \chi_s^d + \chi_s^p$) en mesurant les angles de contact obtenus sur le polypropylène à l'aide de deux liquides différents (n_1, n_2).

On résout alors le système suivant.

$$\left(\frac{W_a}{2}\right) = (\chi_l^d)_1^{1/2} (\chi_s^d)_1^{1/2} + (\chi_l^p)_1^{1/2} (\chi_s^p)_1^{1/2} \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{W_b}{2}\right) = (\chi_l^d)_2^{1/2} (\chi_s^d)_2^{1/2} + (\chi_l^p)_2^{1/2} (\chi_s^p)_2^{1/2} \quad (2.15)$$

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

$$D = (\chi_{l1}^d \chi_{l2}^p)^{1/2} - (\chi_{l1}^p \chi_{l2}^d)^{1/2} \quad (2.16)$$

Les solutions sont les suivantes :

$$X = (\chi_s^d)^{1/2} = \frac{(W_a/2)(\chi_{l2}^p)^{1/2} - (W_b/2)(\chi_{l1}^p)^{1/2}}{D} \quad (2.17)$$

$$Y = (\chi_s^p)^{1/2} = \frac{(W_b/2)(\chi_{l1}^d)^{1/2} - (W_a/2)(\chi_{l2}^d)^{1/2}}{D} \quad (2.18)$$

$$\text{Finalement : } \left. \begin{array}{l} \chi_s^d = X^2 \\ \chi_s^p = Y^2 \end{array} \right\} \chi_s = \chi_s^d + \chi_s^p \quad (2.19)$$

Les indices 1 et 2 se rapportent aux liquides L_1 et L_2 utilisés.

2.4.5 Détermination graphique de l'énergie de surface

Le modèle de Owens et Wendt en utilisant la méthode de moyenne géométrique (Kaelble) peut être résolu aussi graphiquement en effectuant des changements de variable adéquats pour obtenir l'énergie de surface (χ_s).

L'équation 2.13 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{(1 + \cos \theta_n) \chi_l}{2 (\chi_l^d)^{1/2}} = (\chi_s^d)^{1/2} + \left(\frac{\chi_l^p}{\chi_l^d}\right)^{1/2} (\chi_s^p)^{1/2} \quad (2.20)$$

L'équation 2.20 représente celle d'une droite de forme $y = ax + b$: de pente (représente la racine carrée de la composante polaire de l'énergie) $a = (\chi_s^p)^{1/2}$ et d'ordonnée à l'origine (représente la racine carrée de la composante dispersive de l'énergie) $b = (\chi_s^d)^{1/2}$.

$$\text{Où : } y = \frac{(1 + \cos \theta) x_l}{2 (x_l^d)^{1/2}} \quad ; \quad x = \left(\frac{x_l^p}{x_l^d} \right)^{1/2}$$

Où bien l'équation 2.13 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{(1 + \cos \theta) x_l}{2 (x_l^p)^{1/2}} = \left(\frac{x_l^d}{x_l^p} \right)^{1/2} (x_s^d)^{1/2} + (x_s^p)^{1/2} \quad (2.21)$$

L'équation 2.21 représente celle d'une droite de forme $y' = a'x' + b'$, de pente $a' = (x_s^d)^{1/2}$ et d'ordonnée à l'origine $b' = (x_s^p)^{1/2}$

$$\text{Où : } y' = \frac{(1 + \cos \theta) x_l}{2 (x_l^p)^{1/2}} \quad ; \quad x' = \left(\frac{x_l^d}{x_l^p} \right)^{1/2}$$

Les énergies de surface des liquides utilisées dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau 2.1 [7].

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

Tableau 2.1 : Tensions superficielles et leurs composantes des liquides utilisées dans ce travail

2.5 Dispositif de mesure de l'angle de contact

Le dispositif de mesure de l'angle de contact utilisé pour la caractérisation du traitement par décharge électrique est schématisé sur la figure 2.9.

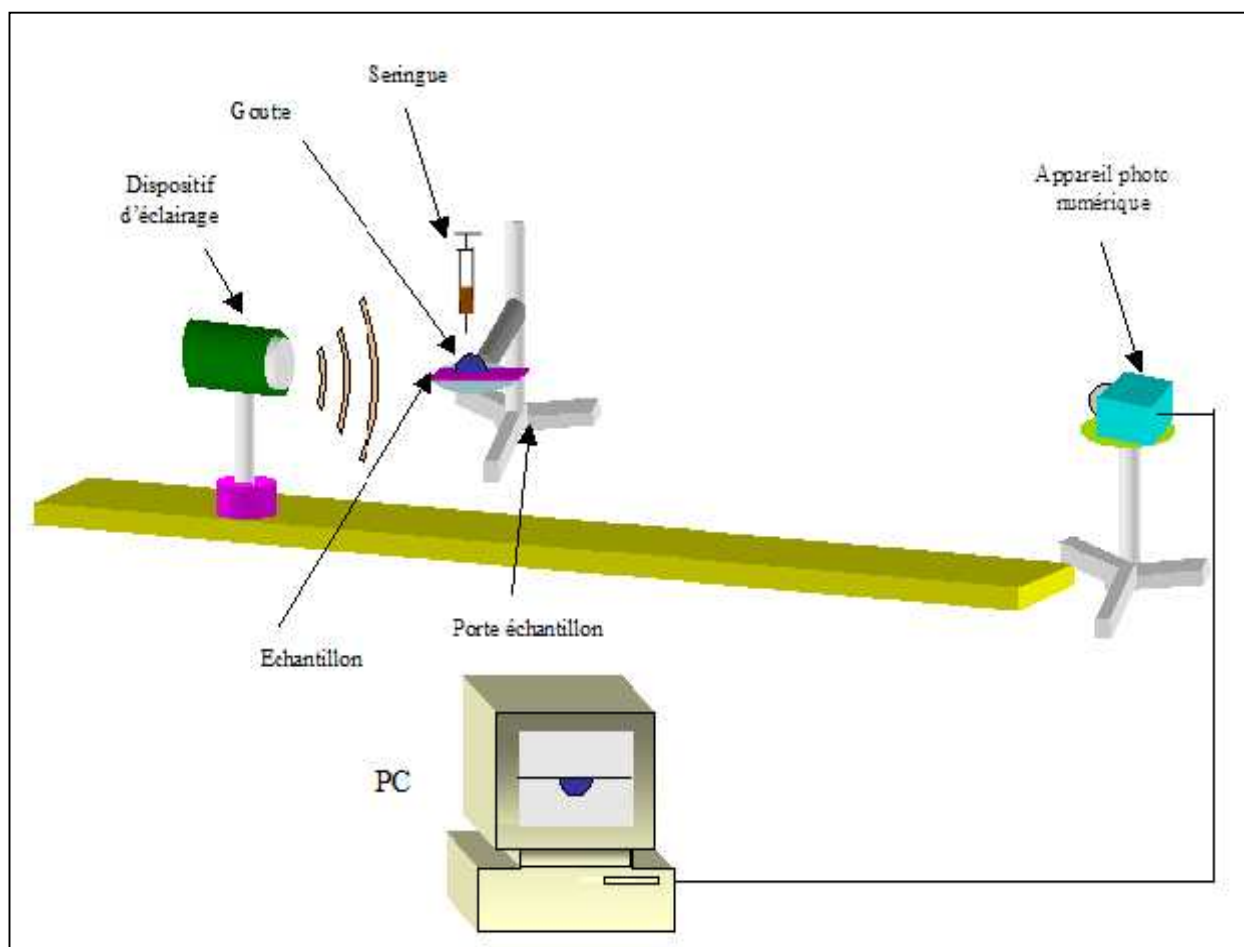


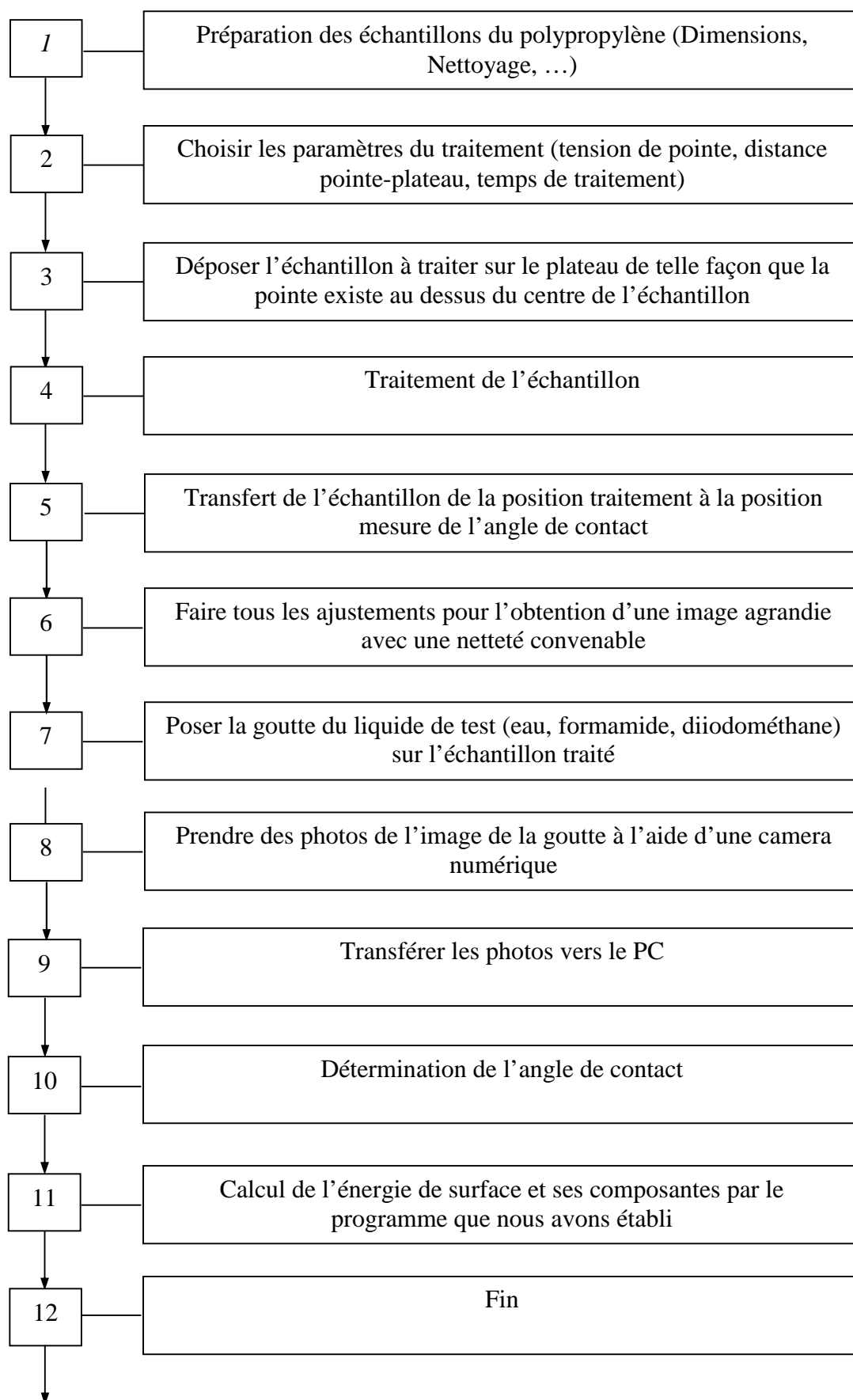
Figure 2.9 : Dispositif de mesure de l'angle de contact.

Ce dispositif est constitué essentiellement de :

- Une lampe délivrant une lumière blanche pour l'éclairage d'un plateau porte échantillon.
- Trois seringues permettant de déposer sur la surface de l'échantillon à analyser une goutte de faible volume pour les trois liquides (eau H_2O ; formamide $HCONH_2$ et diiodométhane CH_2I_2). Dans notre cas, un volume de 1 à 3 ml a été choisi pour éviter l'effet du poids de la goutte sur l'angle de contact (voir chapitre 3).

- Une caméra numérique pour prendre une photo de la goutte puis de la transférer à un PC. Signalons que la mesure de l'angle de contact a été réalisée de manière statique sous atmosphère ambiante. Chaque valeur retenue résulte au minimum d'une série de trois à cinq mesures. Une erreur systématique de 5% a été supposée. Pour déterminer l'angle de contact nous avons utilisé le logiciel autoCAD. Lors de l'utilisation de ce dispositif des ajustements ont été opérés pour l'obtention d'une image suffisamment agrandie avec une netteté convenable.

2.6 Procédure de travail



2.7 Réalisation d'un générateur haute tension

Pour créer un plasma en vue de l'utiliser pour la décharge, nous avons besoin d'un générateur de haute tension (quelques kV). Dans cette partie nous présentons les différentes étapes que nous avons suivies pour réaliser notre générateur haute tension.

2.7.1 Présentation du schéma synoptique

Pour la réalisation de notre générateur haute tension, nous avons utilisé une technologie déjà présente dans l'industrie automobile, à savoir l'allumage des bougies d'une voiture à essence pour générer la haute tension. Ainsi le schéma électrique du générateur haute tension que nous avons conçu est représenté sur la figure 2.10 :

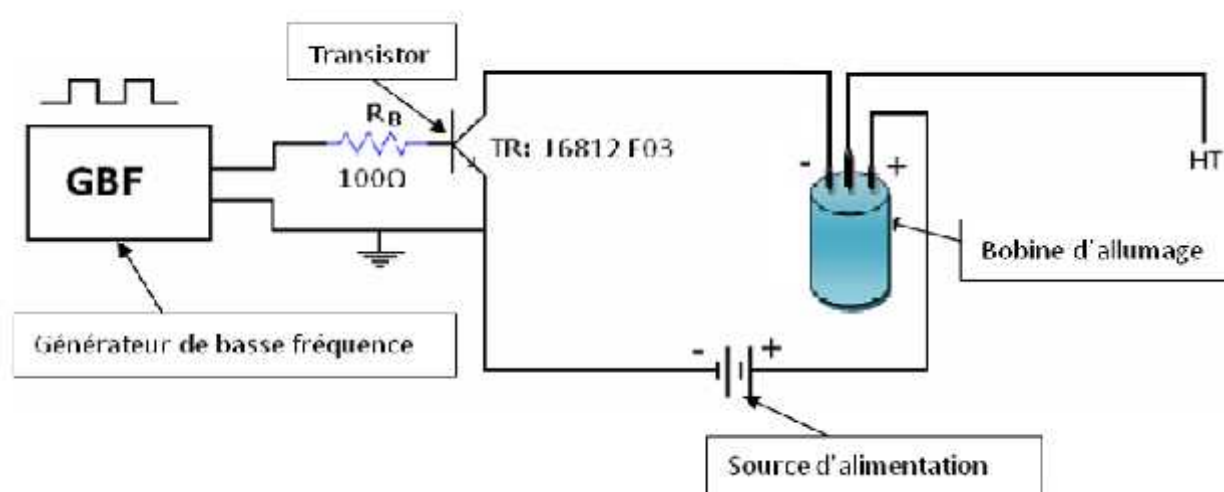


Figure 2.10 : Schéma du principe de fonctionnement du générateur haute tension.

La tension alternative est obtenue par l'intermédiaire d'une bobine d'allumage de voiture (THT) qui génère des impulsions de tension de signe opposé. Cette bobine qui se charge et se décharge en alternance, est pilotée par un transistor (J 6812 F03) commandé par un signal analogique carré délivré par un générateur basse fréquence et qui permet la commutation du transistor. Lorsque le transistor est saturé. La THT se charge en énergie du côté du circuit primaire ; lorsque cette énergie atteint une valeur seuil, le transistor s'ouvre créant alors une rupture dans le circuit. L'énergie précédente emmagasinée dans la bobine primaire est transférée par la bobine vers le circuit secondaire avec amplification de la tension. Cette tension est en fonction de :

- l'alimentation d'entrée qui attaque le circuit primaire.
- la fréquence et l'amplitude du signal de commande.
- la rapidité de commutation du transistor.

- le rapport de transformation primaire / secondaire.

Pour créer une haute tension, nous avons utilisé un transformateur élévateur constitué d'une bobine d'allumage de référence PEUGEOT-404,504.

2.7.2 Calibrage du générateur haute tension

2.7.2.a Mesure de la haute tension

Pour la mesure de la haute tension délivrée par le générateur, nous avons utilisé un diviseur de tension composé de 8 résistances de valeurs de 1M et d'une résistance R_m de valeur de 100 connectée en séries avec la sortie de la THT. A l'aide d'un multimètre numérique, nous mesurons la chute de tension V_m aux bornes de la résistance R_m .

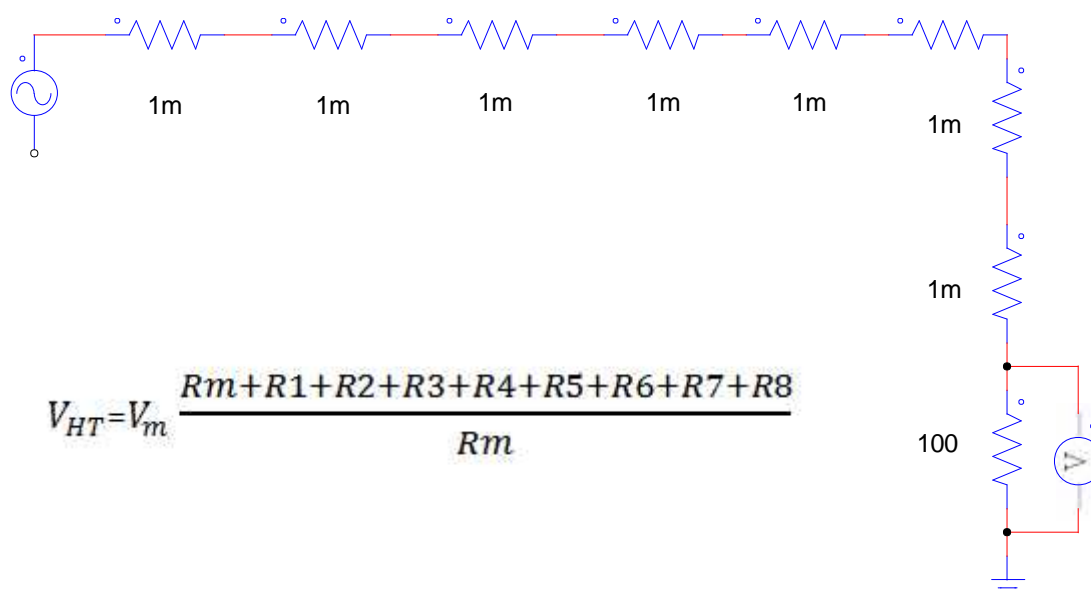


Figure 2.11: Diviseur de tension pour la mesure de la haute tension.

2.7.2.b Variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée :

Pour faire l'étude de la variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée qui attaque le circuit primaire de la THT, nous avons varié la tension d'entrée et nous avons mesuré en même temps la chute de tension V_m aux bornes de la résistance R_m , A l'aide de l'équation précédente, nous avons calculé la tension à la sortie.

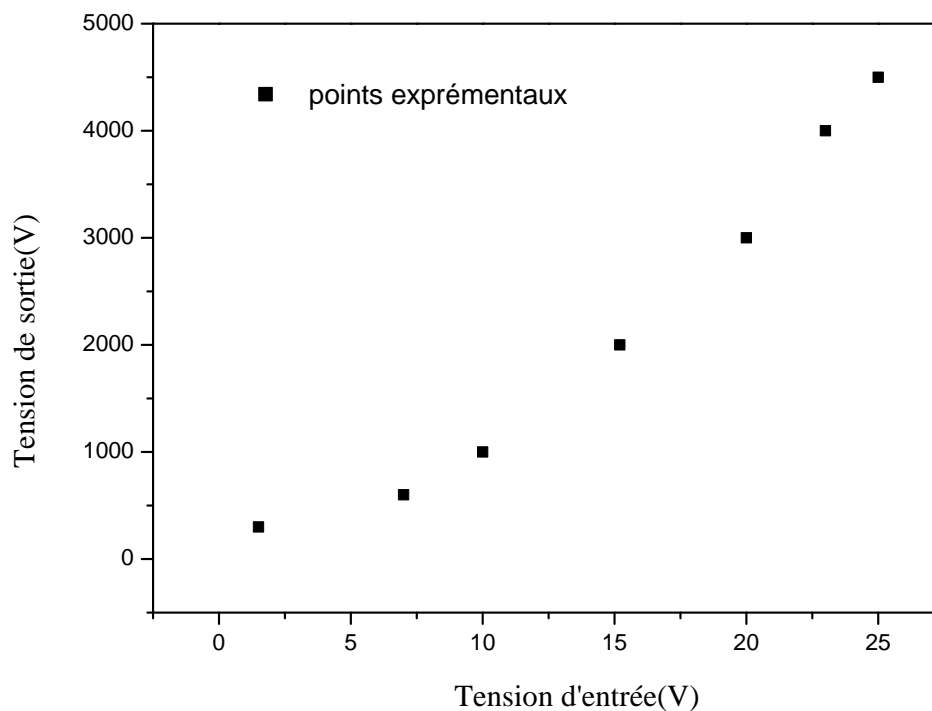


Figure 2.12 : Variation de la tension de sortie du générateur HT en fonction de la tension d'entrée

La figure 2.12 montre que la tension de sortie du générateur varie linéairement avec la tension d'alimentation. Avec les paramètres de décharge choisis on peut atteindre des valeurs importantes de l'ordre de 5000V pour une tension d'entrée égale 25 V.

2.7.2.c Variation du signal de sortie en fonction de la fréquence d'excitation

La figure 2.13 décrit la variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d'excitation du signal d'entrée. Nous remarquons que la tension de sortie augmente jusqu'à une fréquence égale à 1 kHz (atteignant une valeur de 5 KV pour une tension d'entrée de 25V puis elle diminue pour atteindre une valeur de 1.5KV à une fréquence de 3 kHz. La fréquence de résonance de la bobine de la voiture est donc égale à 1kHz.

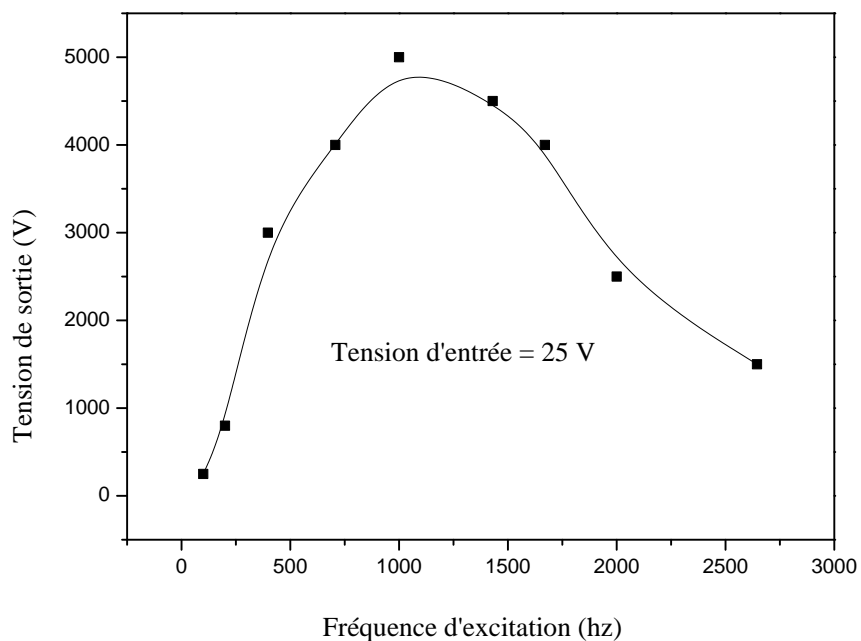


Figure 2.13 : Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d'excitation du signal d'entrée

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériau que nous avons utilisé ainsi que le dispositif expérimental de traitement, qui permet de traiter la surface du polypropylène par décharge à barrière diélectrique et par décharge couronne. Les moyens d'analyse de surface par la mesure de l'angle de contact et par l'énergie de surface que nous avons utilisés ont été également présentés.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] Claude Duval, “*Polypropylènes (PP)*” Techniques de l'ingénieur, V. AM 3 320.
- [2] A. Bellel, “*Traitement de surfaces de polymères par décharge couronne et plasma*”, Thèse de Doctorat d'état en Electronique, Option Composants, Université de Constantine 2004.
- [3] K. Asfardjani, “*Membranes modifiées superficiellement par traitement plasma*”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°944, (1991).
- [4] S. Petit-Boileau, “*Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre*”, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (2003).
- [5] J. Sarlaboux, “*Etude de l'évolution des propriétés du polypropylène Bietiré, Après un traitement par décharges électriques*”, Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°859, (1983).
- [6] Evelyne Darque-Ceretti, Eric Felder, “*Adhésion et adhérence*”, Collection Sciences et Techniques de l'ingénieur dirigée par Suzanne LAVAL, CNRS EDITION, Paris, (2003).
- [7] S.M. Mirabedini, H.Rahimi, Sh. Hamedifar, S.M. Mohseni, “*Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion*”, International Journal of Adhesion & Adhesives 24, p. 163-170, (2004).

*Chapitre 3 : RÉSULTATS
EXPÉRIMENTAUX*

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Introduction

Après avoir présenté les dispositifs expérimental de traitement ainsi que les moyens de caractérisation des surfaces des films de polymère. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à étudier en détail l'influence des paramètres de décharge (la tension appliquée, la durée du traitement) sur des films de polypropylène de 20 μm d'épaisseur. Cette étude a été faite par la mesure de l'angle de contact, qui permettent de calculer les différentes composantes de l'énergie de surface. Cette dernière est directement reliée à la nature et au nombre de groupements polaires, et rend compte de la mouillabilité et, par extension, de l'hydrophilie de la surface du matériau.

3.2 Conditions optimales de traitement

3.2.1 Effet du temps de mesure

Sur la figure 3.1, nous avons représenté la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface d'un film de PP non traité en fonction du temps de mesure.

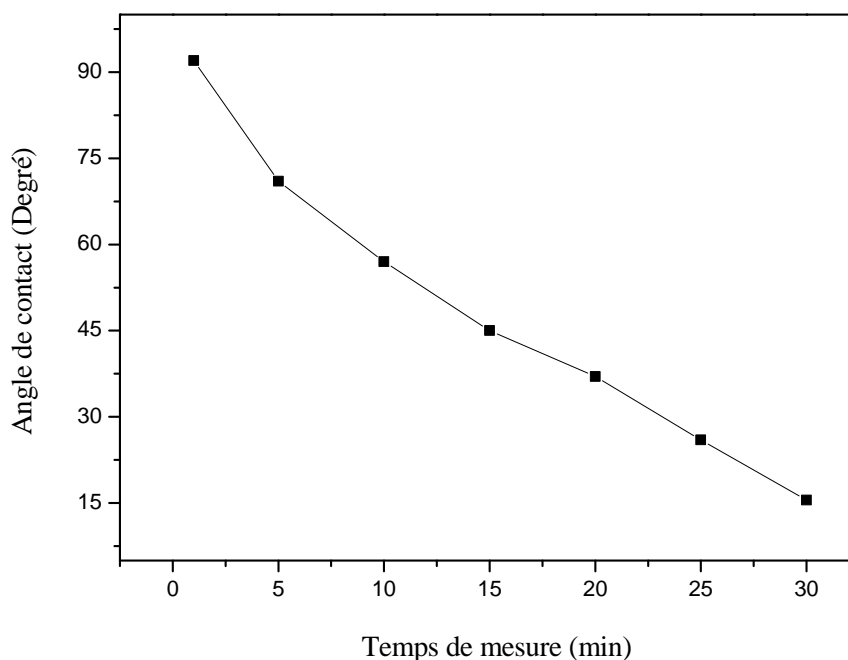


Figure 3.1 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un film de PP non traité en fonction du temps de mesure

Nous remarquons que l'angle de contact décroît fortement pour atteindre la valeur zéro après un temps de mesure d'environ 40 minutes. Cette diminution de l'angle de contact peut être expliquée par l'évaporation du liquide d'eau. Par conséquent, toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées après 30 secondes.

3.2.2 Effet de volume de la goutte

L'étude de l'effet de volume de la goutte d'eau a révélé la présence de deux domaines de variation de l'angle de contact relativement distincts (figure 3.2). Le premier domaine pour les faibles volumes 1 à 3 ml, l'angle de contact reste pratiquement constant. Le deuxième domaine au-delà de 3ml du volume, l'angle de contact commence à diminuer linéairement avec l'augmentation du volume de la goutte d'eau. Cette variation peut s'expliquer par l'effet du poids du liquide (effet de gravité). Donc, dans notre cas, pour mesurer l'angle de contact, nous avons choisi une goutte de liquide d'un volume faible 1 à 2 ml pour éviter l'effet de son poids.

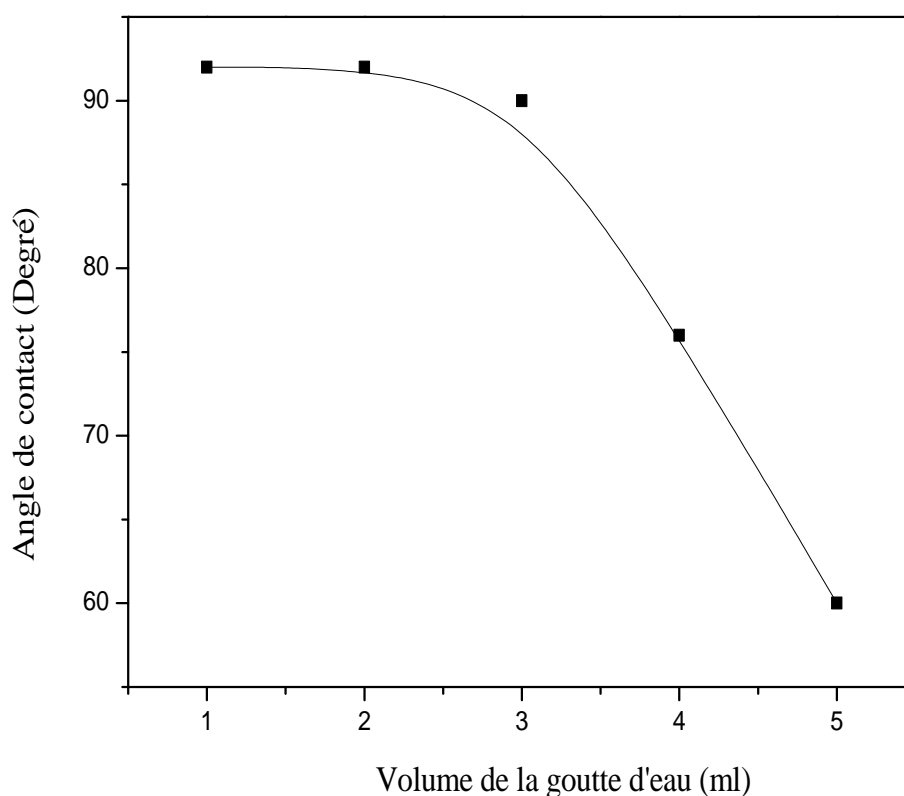


Figure 3.2 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film de PP non traité

Les valeurs de l'angle de contact pour les trois liquides (eau H_2O ; formamide $HCONH_2$ et diiodométhane CH_2I_2) sont rassemblées dans le tableau suivant.

liquides	Angle de contact (Degrés)
eau	92
formamide	66.5
diiodométhane	48

Tableau 3.1 : Angle de contact des trois liquides avec du polypropylène non traité

Nous remarquons une différence importante entre l'angle de contact des trois liquides déposés sur la surface du PP non traitée.

3.3 Etude de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur l'évolution de l'angle de contact :

Dans cette partie, nous allons étudier la variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau après traitement par décharge couronne et par décharge à barrière diélectrique (DBD) en fonction du temps de traitement puis de la tension appliquée.

3.3.1 Influence du temps de traitement sur l'évolution de l'angle de contact

La figure 3.3 a et b représente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau en fonction du temps de traitement de films de polypropylène traités par décharge couronne (tension de pointe $V_p = 4$ kV, distance pointe-échantillon $d = 3$ mm) et par décharge à barrière diélectrique, avec une tension de 4 kV et une distance inter électrodes égale à 3 mm.

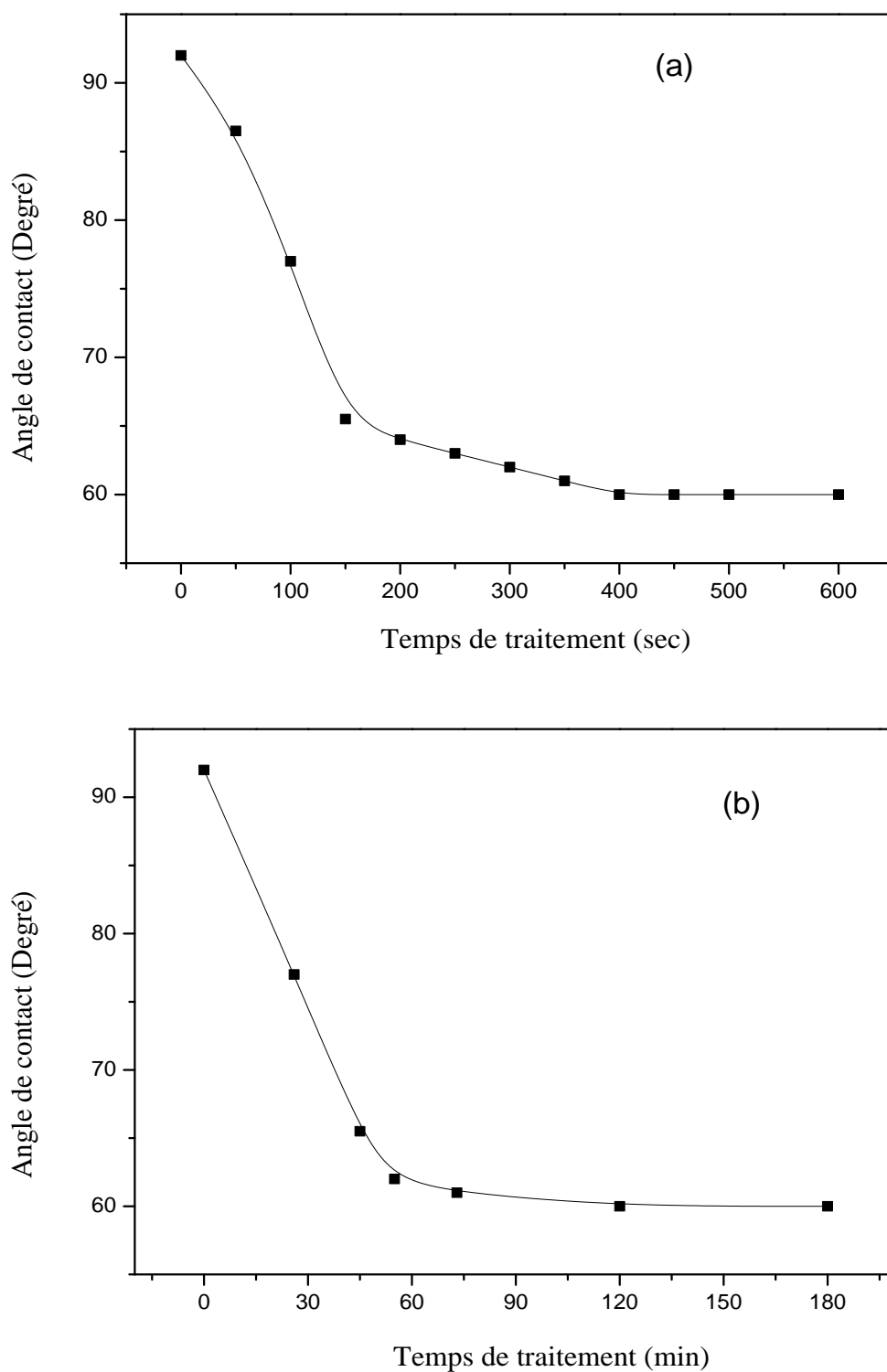


Figure 3.3 : Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposés sur un film de Polypropylène, en fonction du temps de traitement : (a) décharge couronne, (b) décharge à barrière diélectrique.

Selon le temps de traitement, nous observons deux étapes dans la variation de l'angle de contact :

l'étape de décroissance et l'étape de saturation. En effet, lorsque le temps de traitement augmente, l'angle de contact décroît et se stabilise après 400 sec de traitement par décharge couronne et 120 min pour la décharge à barrière diélectrique. une valeurs de stabilisation de l'ordre de 61° ont été enregistrées.

La figure 3.4 montre la différence qui apparaît entre une photo d'une goutte d'eau sur un film de PP non traité et celle d'un PP traité.

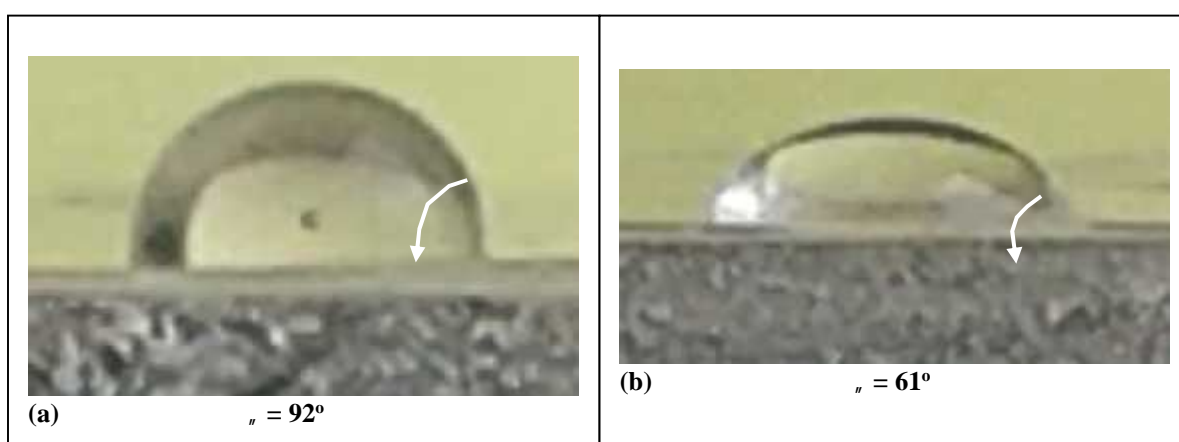


Figure 3.4 : Photo d'une goutte d'eau sur un film de PP
(a) PP non traité, (b) PP traité $t_T = 120$ s (décharge couronne)

Les changements observés à travers les valeurs de l'angle de contact de l'eau montrent l'efficacité du traitement par décharge électrique sur la mouillabilité des films de polypropylène.

3.3.2 Effet de la tension :

La figure 3.5 illustre la variation de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée avec les conditions suivante : décharge couronne ($d = 3\text{mm}$, $t_T = 400\text{s}$), décharge à barrière diélectrique ($d = 3\text{mm}$, $t_T = 120\text{min}$).

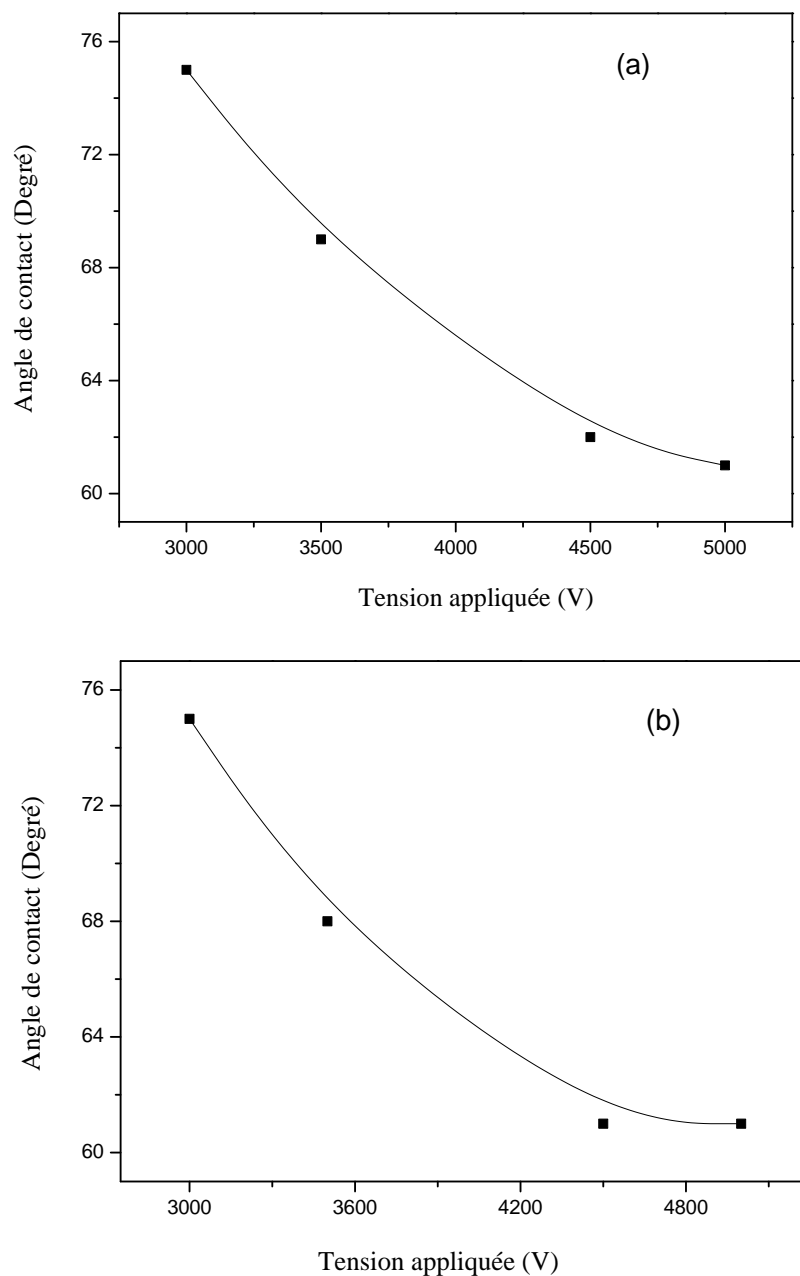


Figure 3.5 : Variation de l'angle de contact des trois liquides avec un film de PP en fonction de la tension d(a) décharge couronne, (b) décharge à barrière diélectrique..

Nous remarquons que l'angle de contact de la goutte d'eau décroît avec l'augmentation de la tension appliquée jusqu'à atteindre une valeur minimale 61° pour une tension supérieure où égale $4500V$ et à partir de laquelle, nous remarquons une uniformité de l'angle de contact.

3.3.3 Discussion

La diminution de l'angle de contact avec le temps de traitement et avec l'augmentation de la tension de la décharge est expliquée par le fait que le traitement induit une modification de la surface du polypropylène ayant pour résultat l'augmentation des propriétés hydrophiles du film (meilleures propriétés adhésives). Lorsque on applique une tension entre les deux électrodes, un champ électrique est établi dans l'espace inter électrodes. Ce champ qui dépend de la variation de la tension appliquée, génère et contrôle la quantité des espèces activées réagissant avec la surface du polypropylène. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH,...) [1] induisent une diminution de la valeur de l'angle de contact. Ce résultat est conforté par celui trouvé par Uel Little et al, [2,3] sur des films de poly (- caprolactone), et qui ont montré que le traitement par décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique induit des changements sur le caractère hydrophile des films traités.

les résultats montrent également que le traitement par décharge couronne induit une diminution rapide de l'angle de contact par rapport à celui enregistré avec le traitement par décharge à barrière diélectrique. Ce comportement peut être expliqué par la l'effet de la pointe qui provoque la densification du champ électrique (pointe- échantillon). En effet, la décharge couronne produit des espèces neutres activés réagissant avec la surface de l'échantillon pour créer des fonctions fonctionnelles responsables de la mouillabilité [4]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par M^{elle} ZIARI Zehira pour le même type de matériau et la même technique de décharge [5].

3.4 Résultats du traitement de surface des films de PP par décharge couronne

Dans cette partie, nous allons étudier la variation de l'angle de contact et de l'énergie de surface des trois liquides (eau, formamide et diiodométhane) après traitement par décharge couronne en fonction du temps de traitement (tension de pointe $V_p = 4 kV$, distance pointe-échantillon $d = 3 mm$) et de la tension de pointe ($d = 3 mm$, temps de traitement $t_T = 120s$).

3.4.1 Angle de contact

Nous avons rapporté sur les figures 3.6 la variation de l'angle de contact des gouttes des trois liquides (eau, formamide et diiodométhane) avec des films de PP traités par décharge couronne en fonction du temps de traitement (a) et de la tension de pointe (b).

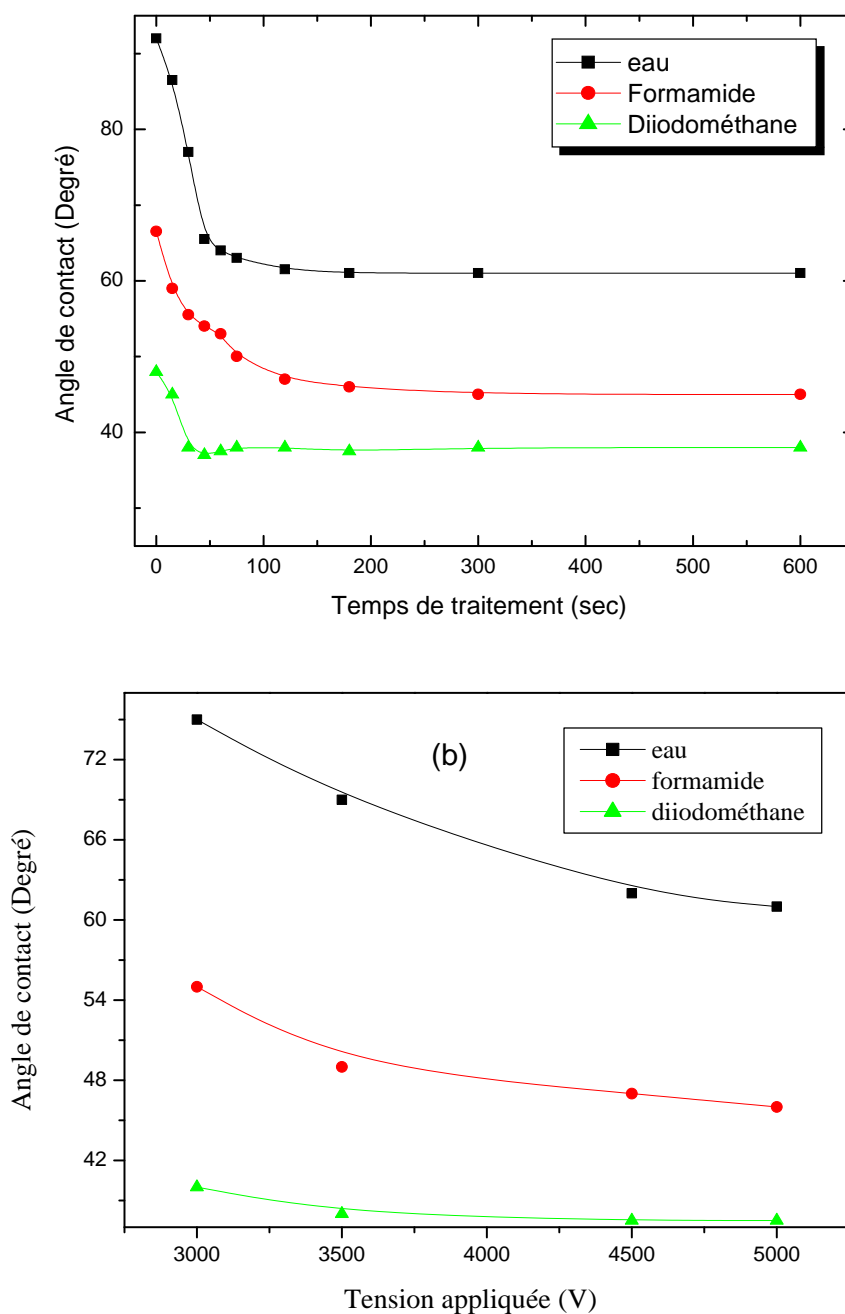


Figure 3.6: Variation de l'angle de contact en fonction
 (a) du temps de traitement ($d = 3$ mm, $V_p = 5$ kV),
 (b) de tension de pointe ($d = 3$ mm, $t_T = 120$ s).

3.4.2 Travail d'adhésion

La figure 3.7 illustre la variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction du temps de traitement. Signalons que le travail d'adhésion est calculé à partir de la formule suivante :

$$W_{adhé} = \chi_l(1 + \cos \theta_r)$$

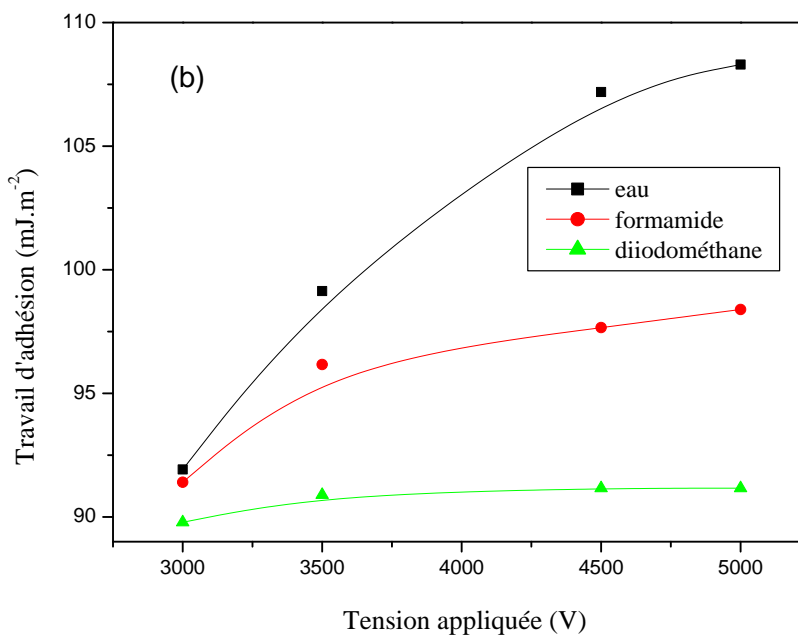
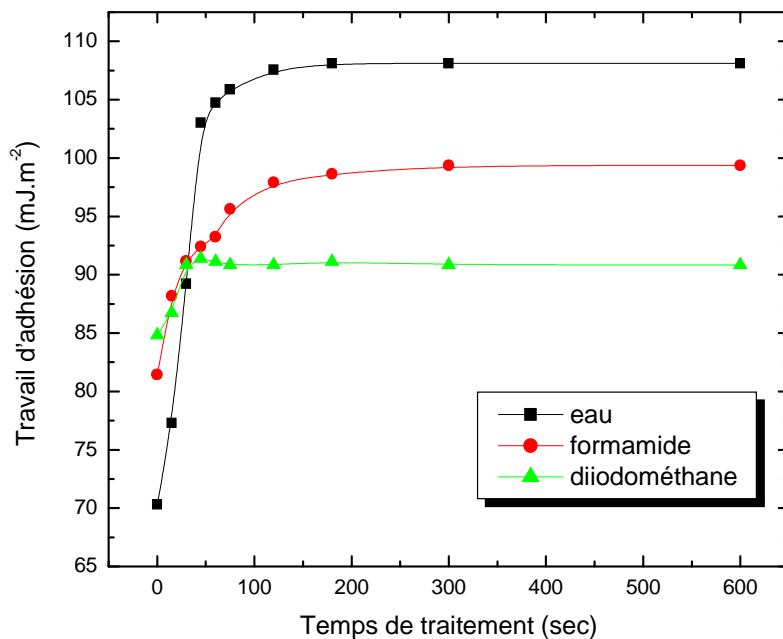


Figure 3.7: Variation du travail d'adhésion en fonction
 (a) temps de traitement (d = 3 mm, V_{app} = 4 kV),
 (b) tension appliquée (d = 3 mm, t_T = 120min).

Sur la figure (a) nous constatons que pour un liquide apolaire (le diiodométhane), le travail d'adhésion subit une variation qui n'est pas trop importante et qui vaut environ 7% après 90 seconde de traitement. Par contre, ces variations sont plus fortes pour des liquides ayant une grande composante polaire comme l'eau et le formamide (liquides polaires) qui ont une variation de travail d'adhésion respectivement de 18 et 35% après 90 seconde de traitement. Lorsque la tension appliquée entre les deux électrodes atteint l'ordre de 4500V après 120 min de traitement (figure (b)), le travail d'adhésion augmente significativement pour atteindre une valeur d'environ 108 mJ.m⁻², soit une amélioration dépassant les 40 fois celle enregistrée sur un film de polypropylène non traité. Ces phénomènes sont par conséquent liés à l'apparition au cours du traitement d'une composante polaire que nous pouvons expliquer par la création des nouvelles espèces créées sur la surface du film de polypropylène [3,5].

3.4.3 Energie de surface

Dans le chapitre 2, nous avons vu que le modèle de Owens et Wendt utilisant la méthode de moyenne géométrique (Kaelble) peut être résolu numériquement et graphiquement pour déterminer l'énergie libre de surface et ses composantes.

3.4.3.a Calcul graphique de l'énergie de surface et ses composantes

Dans la suite de notre travail, nous allons utiliser le calcul graphique pour déterminer l'énergie libre de surface et ses composantes.

Graphiquement, nous obtenons l'équation d'une droite ayant pour expression :

$$\frac{W_a}{2(x_l^d)^{1/2}} = a \left(\frac{x_l^p}{x_l^d} \right)^{1/2} + b \text{ de pente } a = (x_s^p)^{1/2} \text{ et d'ordonnée à l'origine } b = (x_s^d)^{1/2},$$

sachant que $W_a = x_l (1 + \cos \theta)$.

La figure 3.8 illustre la méthode géométrique du modèle d'Owens et Wendt pour un film de PP non traité et des films traités avec différentes durées (a) et différentes tensions appliquées (b). Les composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface calculées à partir des valeurs de la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé de Owens et Wendt sont reportées sur les figures 3.9 et 3.10, respectivement pour différents temps de traitement et tensions appliquées.

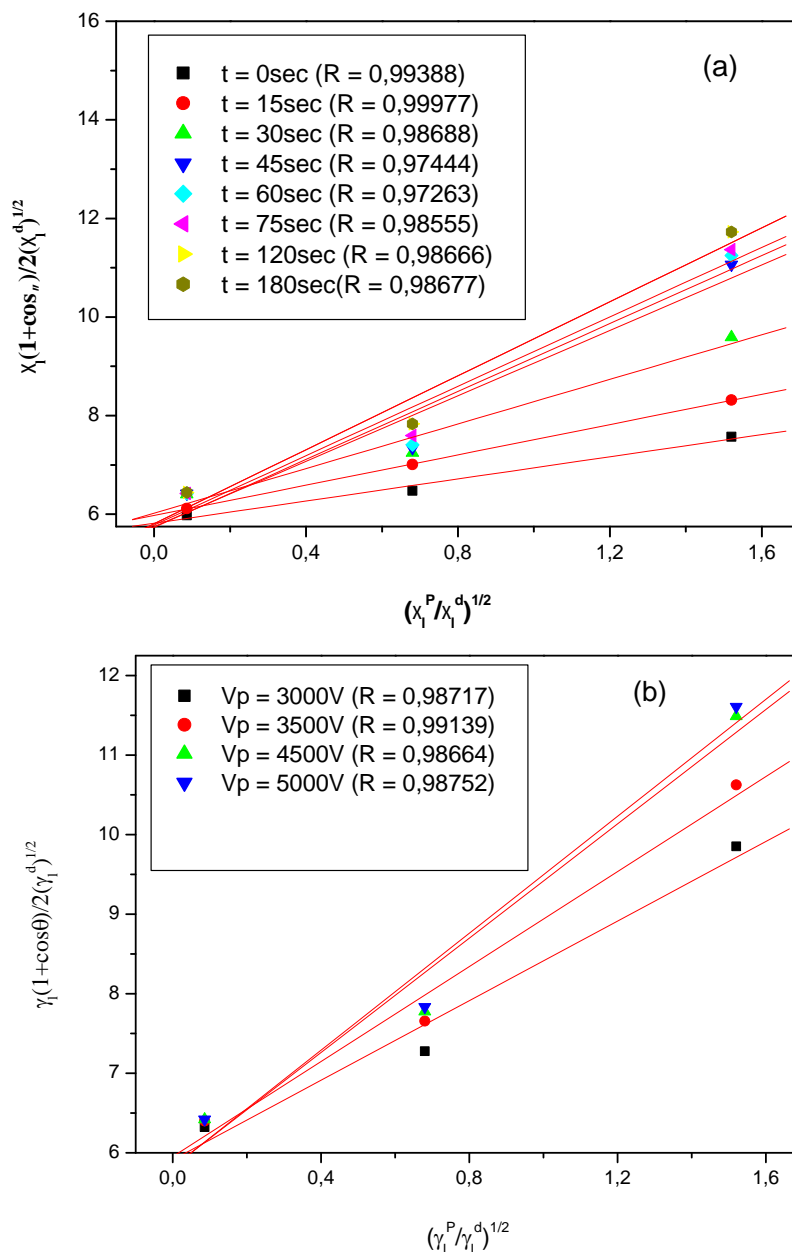


Figure 3.8 : Tracé de la courbe $y(x)$ issu du modèle de Owens et Wendt (R : coefficient de régression).

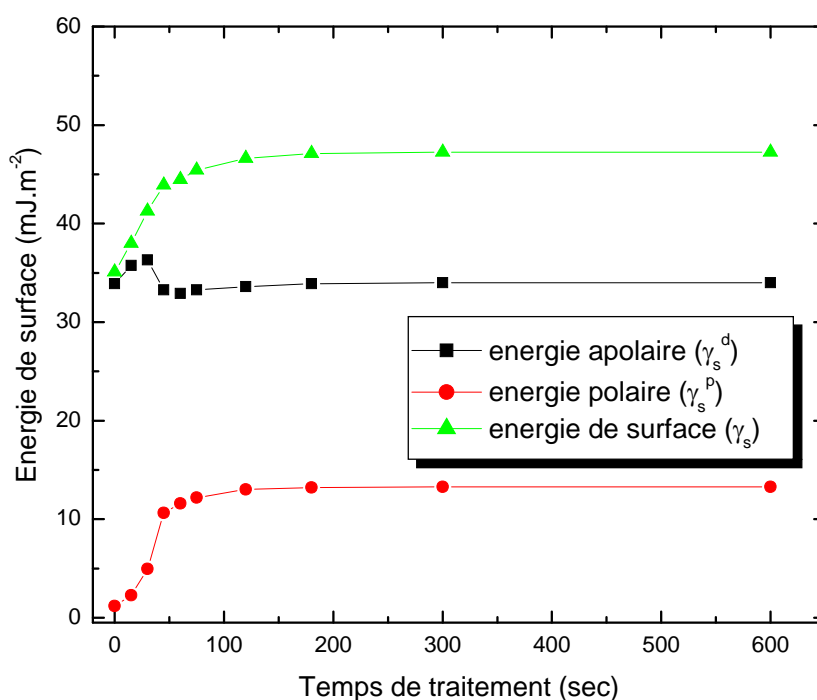


Figure 3.9 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différents temps de traitement et une tension appliquée de 4 kV.

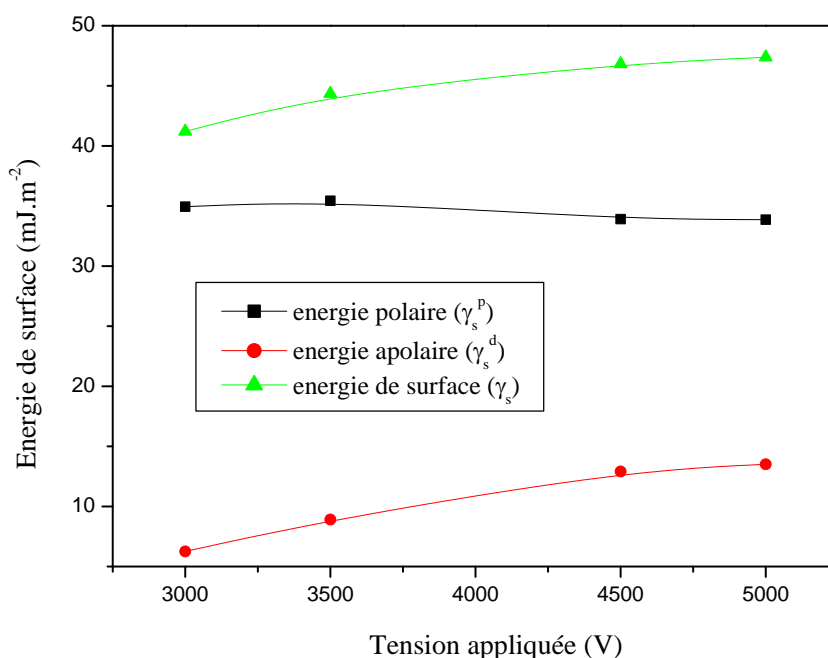


Figure 3.10 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différentes tensions de pointe durant un temps de 120 min.

L'énergie de surface du PP non traité a pour valeur $\gamma_s = 35 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec une composante dispersive $\gamma_s^d = 33.856 \text{ mJ.m}^{-2}$ et une composante polaire $\gamma_s^p = 1.2 \text{ mJ.m}^{-2}$. La valeur de la composante polaire montre la faible mouillabilité et la non polarité des films de PP non traités. Après le traitement par décharge corona, nous remarquons une augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface. La composante polaire atteint sa valeur maximale 13 mJ.m^{-2} pour un temps de traitement d'environ 120 s puis se stabilise autour de cette valeur après 600 s de traitement. La composante dispersive reste pratiquement constante ; qui prouve que le temps de traitement n'a pas d'effet sur la composante apolaire. Nous remarquons que l'énergie de surface (la composant polaire) évolue avec la tension de pointe et tend vers une valeur de saturation égale à 46.6 mJ.m^{-2} (13 mJ.m^{-2}) pour des tensions de pointes supérieures à 4.5 kV. Quant à la composante apolaire, elle reste constante.

3.4.3.b Discussion

L'augmentation de l'énergie de surface est due principalement à l'augmentation de la composante polaire qui est responsable de l'amélioration de la mouillabilité de la surface du PP. Nous pouvons aussi expliquer cette augmentation par une oxydation de la surface du film de PP traité à partir de l'introduction des groupements polaires. Des travaux similaires ont été réalisés par Melle ZIARI Zehira pour le même type de matériau et par Mr BOULEGHLIMAT Oussama pour la même technique de décharge ont démontrés que l'évolution de la structure chimique de la surface du polypropylène traité par l'enregistrement de spectres FTIR-ATR des films de PP montre l'apparition des groupements hydroxyles (OH) et carbonyles (C=O) dont les intensités augmentent avec l'augmentation du temps de traitement et de la tension appliquée. Ces groupements induisent une amélioration des propriétés de mouillabilité de surface[3,5].

3.4 conclusion

Nous avons soumis les films de polypropylène (PP) à deux types de décharge dont la première est une décharge couronne générée par une configuration pointe plan et la seconde est une décharge à barrière diélectrique (DBD) générée par une configuration coplanaire. Les résultats montrent également que le traitement par décharge couronne induit une diminution rapide de l'angle de contact par rapport à celui enregistré avec le traitement par décharge à barrière diélectrique. Le temps de traitement et la tension appliquée ont été variés afin d'observer les différentes étapes du processus de traitement. Nous avons évalué la modification de surface

par le calcul de l'énergie libre de surface et ses composantes en utilisant le modèle d'Owens et Wendt utilisant la méthode moyenne géométrique et les mesures de l'angle de contact. L'étude de l'évolution de l'angle de contact en fonction de la durée de traitement par décharge couronne (tension appliquée) a montré qu'un accroissement du temps de traitement (tension appliquée) induit une diminution de l'angle de contact et par conséquent une augmentation de l'énergie de surface due à l'augmentation de sa composante polaire. Des travaux similaires ont démontrés que l'évolution de la structure chimique de la surface du polypropylène traité par l'enregistrement de spectres FTIR-ATR des films de PP montre l'apparition des groupements hydroxyles (OH) et carbonyles (C=O) dont les intensités augmentent avec l'augmentation du temps de traitement et de la tension appliquée. Ces groupements induisent une amélioration des propriétés de mouillabilité de la surface.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] P.Choquet "Les traitements plasmas pour les aciers laminés à froid : état de la technique, objectifs pour le futur». Échange and Coordination Recherche-Industrie-Octobre 2003- Numéro 10.
- [2] Uel Little, Fraser Buchanan, Eileen Harkin-Jones, Bill Graham, Brendan Fox, Adrian Boyd, Brian Meenan, Glenn Dickson " Surface modification of poly(-caprolactone) (PCL) using a dielectric barrier discharge in atmospheric pressure glow discharge mode" Acta Biomaterialia DOI 10.1016/j.actbio.2009.01.042.
- [3] Bouleghlimat Oussama, “ Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à barrière diélectrique ”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 2009.
- [4] M. Matsunaga, P.J. Whitney, “Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation”, Polymer Degradation and Stability 70, p. 325-332, 2000.
- [5] Z. Ziari, “Etude du déclin du potentiel de surface d’un film de polypropylène soumis à une décharge couronne”, Mémoire de Magister, Université de Constantine 2001.

*Conclusion
générale*

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but principal de ce travail consiste à étudier l'effet du traitement par décharge électrique (décharge à barrière diélectrique et décharge couronne) sur des films de polypropylène.

Les résultats montrent que le traitement par décharge couronne induit une diminution rapide de l'angle de contact par rapport à celui enregistré avec le traitement par décharge à barrière diélectrique.

Les résultats que nous avons présentés montrent que l'étude de l'évolution de l'angle de contact a montré qu'une augmentation du temps de traitement (tension appliquée) induit une diminution de l'angle de contact.

La diminution de l'angle de contact avec le temps de traitement et avec l'augmentation de la tension appliquée de la décharge est expliquée par le fait que le traitement par induit une modification de la surface du polypropylène ayant pour résultat l'augmentation des propriétés hydrophiles du film (meilleures propriétés adhésives).

En effet, la décharge produit des espèces neutres activées réagissant avec la surface de l'échantillon pour créer des fonctions fonctionnelles responsables de la mouillabilité. Des travaux similaires ont démontrés que l'évolution de la structure chimique de la surface du polypropylène traité par l'enregistrement de spectres FTIR-ATR des films de PP montre l'apparition des groupements hydroxyles (.OH) et carbonyles (C=O) dont les intensités augmentent avec l'augmentation du temps et de la tension appliquée. Ces groupements induisent une amélioration des propriétés de mouillabilité de surface.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire un traitement de surfaces de film de polymère par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Résumé

Ce travail consiste à réaliser l'étude expérimentale de la décharge électrique en géométrie pointe-plan (décharge couronne) et plan-plan (décharge à barrière diélectrique) dans l'air. L'analyse des décharges électrique est effectuée en fonction tension appliquée et le temps de traitement pour étudier les propriétés de surface telle que l'énergie de surface et d'adhésion des films polypropylènes d'épaisseur 20 µm traité par décharge électrique. Le modèle de Owens et Wendt utilisant la méthode géométrique (Kaelble) a été étudié pour analyser l'énergie libre de surface des films de PP traités par décharge couronne.

هذه الحاجز العازل في الهواء والتفريغ الكوروني).
أشرحه البوليمر خضوعها للتفريغ الكهربائي (تفريغ
تأثير بالتفريغ الكهربائي البولي بروبيلين (PP) السطحية
بقياس زاوية يتم إجراء تحليل التفريغ الكهربائي بدلالة الجهد المطبق ووقت المعالجة
يتم إجراء تحليل التفريغ الكهربائي بدلالة الجهد المط
المعالجة بواسطة التفريغ الكهربائي
منها الطاقة السطحي
هذا تغير الطاقة السطحية هذا البوليمر
تم دراسة نموذج أوينزو ويندت باستخدام الطريقة الهندسية (كابل) لتحليل الطاقة السطحية
معالجتها.

Abstract

This work consists for carrying out the experimental study of the electrical discharge in point-to-plane geometry (corona discharge) and plane-plane (Dielectric barrier discharges) in air. The electrical discharge analysis is performed as a function of applied voltage and the processing time for studying the surface properties of polypropylene films of thickness 20 μm treated by electric discharge.

The discharge parameters such as the processing temples and the voltage applied between two electrodes have been varied in order to study the surface and adhesion energy of the treated films.

The Owens and Wendt model using the geometric method (Kaelble) has been studied to analyze the free surface energy of PP films treated by electric discharge.