

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Akli Mohand Oulhadj- Bouira

Faculté des Sciences et Sciences Appliquées

Département de Génie Electrique

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

Master académique en

Conversion et Gestion de l'Energie

Réalise par :

KROUMI ZOULIKHA

BOUCHELAGHEM NORA

Thème

**Traitement de films de polymère par une décharge à
barrière diélectrique**

Devant le jury composé de :

Président: Mr. S.CHELBI

Examineur: Mr. LMEDJEDOUB ; **Encadreur:** Mr. A.BOUGHAROUAT

Examineur: Mr. B.SAOUD ; **Encadreur:** Melle. N.KIRECHE

2015/2016

Dédicace :

Je dédie ce travail À tous ceux qui me sont chers

À mes très chères parents

À mes très chères sœurs Farida, Malika, Fatima, Zohra

À mes chères frères Djamel, Saoud, Kadour, Mohamed

À mes très chères neveux et nièces.

À ma famille.

À tous mes amis Abla, Kahina, Amina, Zahra, Lydia.

K.Zoulikha

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents

A ma grand-mère « ALLAH Yarhımak »

A mes frères : ABDELKADER et FAIZ

A mes sœur : FATIHA et

A ma famille.

A mes très chers amis.

NORA

Remerciements

Tout d'abord, nous rendons grâce à dieu le tout puissant pour nous avoir donné la force et le courage patience durant toutes ces années d'études.

Mes plus sincères remerciements aux deux personnes qui ont dirigée et encadrée ce travail : Dr BOUGHAROUAT ALI et KIRECHE NORA, nous tenons à le remercier abondamment pour leurs disponibilité, leurs qualités d'écoute ainsi que leurs conseils avisés.

Nous remercions le monsieur Kroumi Djamel pour les dispositifs que nous ayons utilisé à ce travail ; et aussi tourneur monsieur Bouzaide et menuiserie et tous ceux que nous ayons aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Par ailleurs, nous tenons à remercier tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail

Nous tenons à adresser nos très sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidé à accomplir ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------	---

Chapitre I : **Généralités sur les techniques de traitement et de caractérisation de surfaces des polymères**

1.1 Introduction	3
1.2 Les polymères	3
1.2.1 Définition	3
1.2.2 Les polymères polaires	3
1.2.3 Les polymères apolaires	4
1.2.4 Utilisations	4
1.3 Les traitements de surface polymère	4
1.3.1 Définition d'une surface	4
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	5
1.3.3.c Traitements thermiques	5
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)	11
1.4.2.a Introduction	11
1.5 Conclusion.....	11

Chapitre II : *Dispositif expérimental de traitement et moyens d'analyse*

2.1 Introduction	12
------------------------	----

2.2 Matériau utilisé	12
2.2.1 Définition	12
2.2.2 Les propriétés du film de polypropylène	13
2.3 Dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique.....	13
2.4 Energie de surface et angle de contact	14
2.4.1 Considérations préliminaires	14
2.4.2 Travail d'adhésion	15
2.4.3 Energie d'interaction de deux phases	16
2.4.4 Détermination numérique de l'énergie de surface d'une surface solide et ses composantes	17
2.4.5 Détermination graphique de l'énergie de surface	18
2.5 Dispositif de mesure de l'angle de contact	20
2.6 Réalisation d'un générateur haute tension.....	20
2.6.1 Présentation du schéma synoptique	21
2.6.2 La bobine d'allumage HT	22
2.6.3 La constitution de la bobine d'allumage	22
2.6.4 Calibrage du générateur haute tension	23
2.6.4.a Mesure de la haute tension	23
2.6.4.b Variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée.....	23
2.6.4.c Variation du signal de sortie en fonction de la fréquence d'excitation.....	25
2.7 Organigramme de la procédure de travail	26
2.8 Conclusion	27

Chapitre III :

Résultats expérimentaux

3.1 Introduction	28
3.2 Les surfaces avant traitement	28
3.2.1 Effet du temps de mesure	28
3.2.2 Effet du volume de la goutte	29
3.3 Les surfaces après traitement	30
3.3.1 Angle de contact	30
3.3.1.a Effet du temps de traitement	30

3.3.1.b effet de la tension appliquée	31
3.3.1.c Discussion	31
3.3.2 Travail d'adhésion	32
3.3.3 Energie de surface	34
3.3.3.a Calcul numérique de l'énergie de surface et ses composantes	34
3.3.3.b Calcul graphique de l'énergie de surface et ses composantes	35
3.3.3.c Discussion	38
3.4 Conclusion	38

Conclusion générale

40

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 remédier 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 à barrière diélectrique (DBD) 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].

L'objet de ce travail est d'une part la mise en œuvre d'un banc de décharge à barrière diélectrique et d'autre part à l'utilisation de ce banc pour le traitement de surface de film de polypropylène (PP).

Il sera organisé par conséquent en deux étapes : La première étape sera consacrée à la conception et la réalisation du dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique. Ce dernier sera constitué d'un système électrique qui génère la haute tension et d'un réacteur de traitement à électrodes coplanaires. Dans une seconde étape, nous nous intéresserons à l'application de ce banc pour la modification des propriétés de surface de films de polypropylène.

La caractérisation de cette modification sera effectuée à travers l'étude de :

- la variation de l'angle de contact et de l'énergie de surface en fonction des paramètres expérimentaux.

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.

Le dispositif expérimental de traitement par décharge à barrière diélectrique, les méthodes de caractérisation par l'angle de contact et énergie de surface sont 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 les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Chapitre I

Généralités sur les techniques de traitement et de caractérisation de surfaces des polymères

Chapitre I : GÉNÉRALITÉS SUR LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT ET DE CARACTÉRISATION DE SURFACES DES POLYMÈRES

1.1 Introduction

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 [6,16].

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 [6,16]. 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) [7,16]. 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) [6,16].

1.2.2 Les polymères polaires [7]

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 élevée 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 [7]

Contrairement aux polymères polaires, ces polymères présentent un indice de pertes diélectriques faible 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 [6] :

- les polyvinyles (PVC) (pièces 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 [6]. 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 [8].

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 [9] :

- ✓ 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 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 [9].

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 [9].

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 [9].

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 [9].

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 [10].

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 [7]. 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 [11].

- **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) [7].

- **Les avantages de traitement par plasma**

Le traitement de surfaces par plasmas froids présente des avantages parmi lesquelles [8] :

- 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 [7]. 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 action physico-chimiques, et donc peut améliorer les caractéristiques hydrophiles et adhésives des surfaces [8].

➤ **Traitement de surface par décharge à barrière diélectrique (DBD) [11, 12]**

- **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 centaine 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** [12].

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).

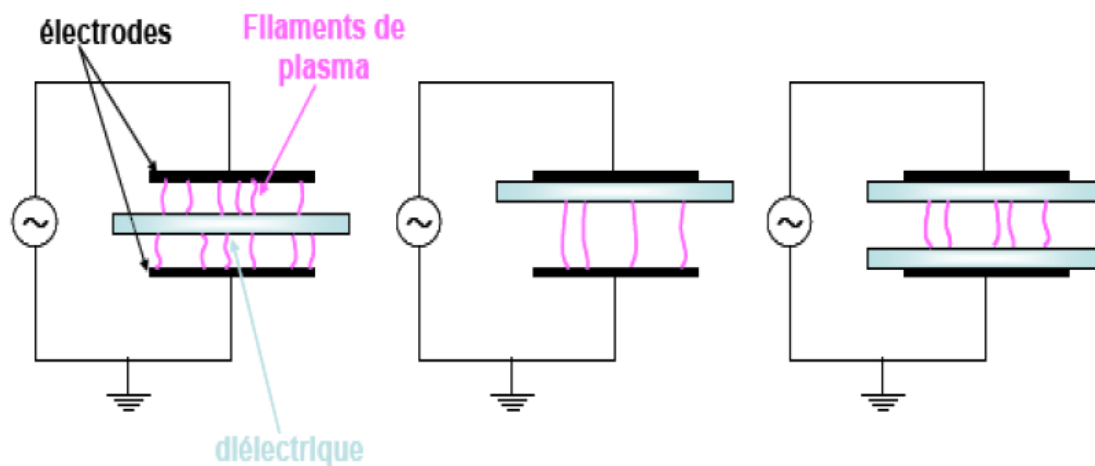


Figure 1.1 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique.

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 quelque kV.
- ✓ La fréquence d'excitation est de l'ordre du kHz.
- ✓ La distance entre les électrodes est de l'ordre de quelque millimètre.

- **Principe de la décharge à barrière diélectrique :**

La décharge à barrière diélectrique est obtenue 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 [12].

Lorsque la tension appliquée sur le gap gazeux devient égale à la tension d'amorçage, on observe la formation d'un canal conducteur (Figure 1.2-a). Compte tenu du faible libre parcours moyen à pression atmosphérique, ce canal de décharge présente un rayon typiquement de l'ordre de la centaine de μm , on parle alors de micro-décharge. Celle-ci est représentée électriquement sur la Figure 1.2- d. Le diélectrique en vis-à-vis de la micro-décharge se comporte alors comme l'isolant d'un condensateur, Cds, dont les armatures sont d'un côté la décharge et de l'autre l'électrode. Le passage du courant induit une accumulation

de charge sur la surface du diélectrique solide en vis-à-vis du canal de décharge qui conduit à une augmentation de la tension V_{ds} . Si l'augmentation de cette tension au fur et à mesure du développement de la décharge est plus rapide que l'augmentation de la tension appliquée V_a à l'endroit où s'est initiée la micro-décharge, elle entraîne une chute de la tension appliquée sur le gaz V_g , ce qui conduit à l'extinction de la décharge. Ainsi, la micro-décharge est bloquée bien avant d'avoir atteint un degré d'ionisation suffisant pour transiter en régime d'arc. Si la tension appliquée sur les électrodes continue d'augmenter, des micro-décharges s'initient à de nouvelles positions car la présence de charges résiduelles en surface du diélectrique diminue le champ électrique vu par le gaz aux positions où les micro-décharges se sont déjà développées (Figure 1.2-b). A l'inversion de polarité (Figure 1.2-c), les charges précédemment déposées sur le diélectrique permettent un claquage du gaz sous un champ électrique plus faible que lors de la première alternance [20].

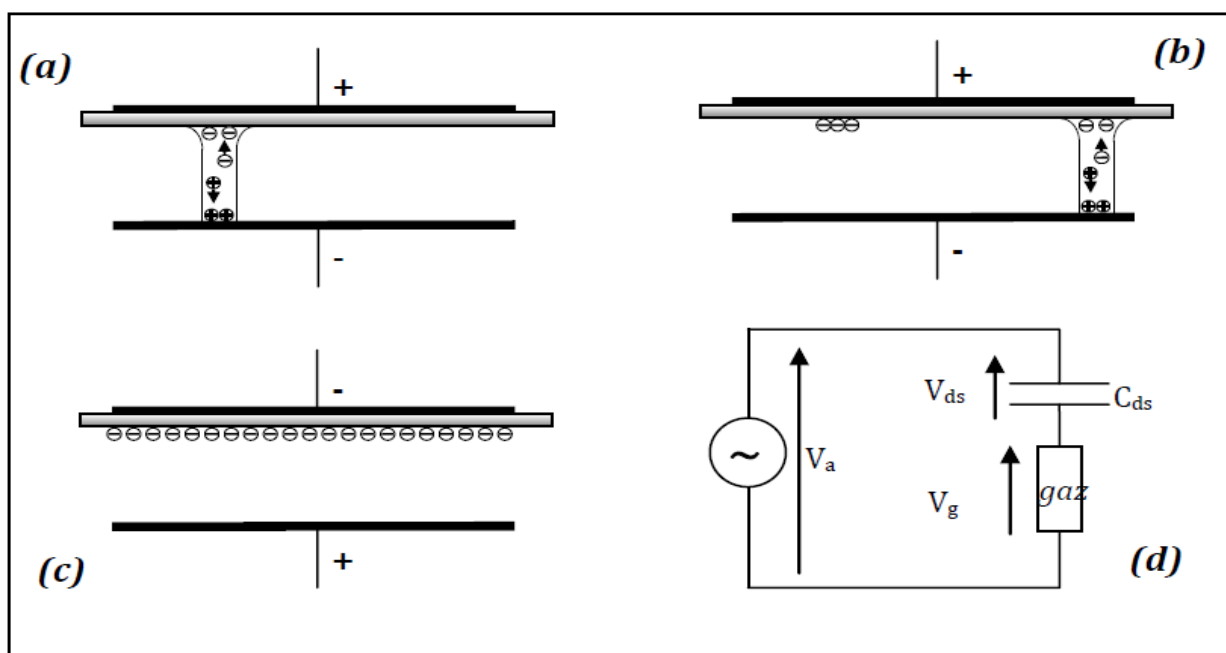


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement d'une DBD

- **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 [6], 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 1.3) [7]. La mesure de l'angle de contact rend compte de la mouillabilité d'une surface.

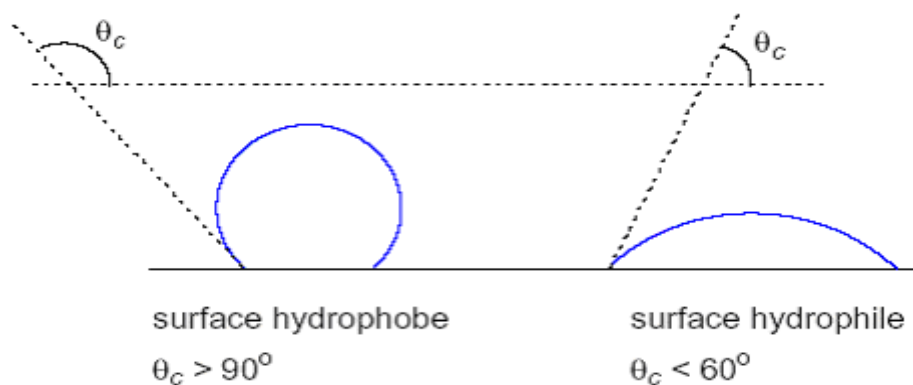


Figure 1.3 : Goutte de liquide déposée sur une surface solide

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 [15].

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}) [9]. La spectroscopie infrarouge connaît deux technologies [14].

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 [15].
- **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) [15].

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.

Chapitre II

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 telle que le traitement chimique, mécanique, thermique, rayonnement et plasma froid, nous avons choisi le traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD).

Dans ce chapitre nous allons présenter le matériau que nous avons étudié ainsi que le dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique. Par la suite, nous évoquerons les moyens de caractérisation par la mesure de l'angle de contact et par 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 du polypropylène représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques [17]. 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 [7].

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) [17].

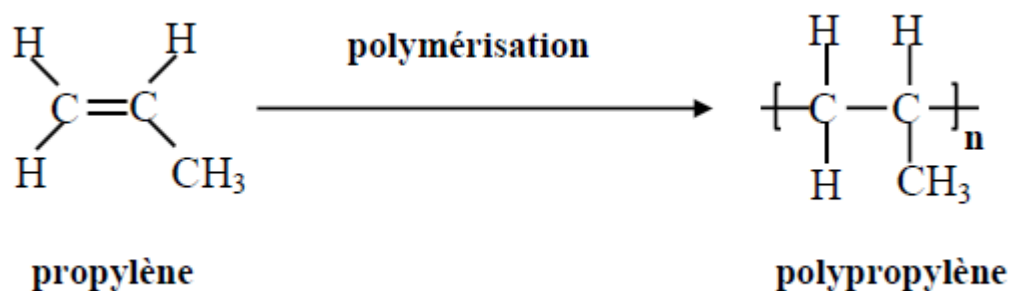


Figure 2.1 : Structure générale du polypropylène.

2.2.2 Les propriétés du film de polypropylène

Le polypropylène possède d'excellentes propriétés, citons [17] :

- 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 à barrière diélectrique

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. Ce dispositif est principalement constitué d'un système électrique qui génère la haute tension ainsi que d'un réacteur de traitement à électrodes coplanaires

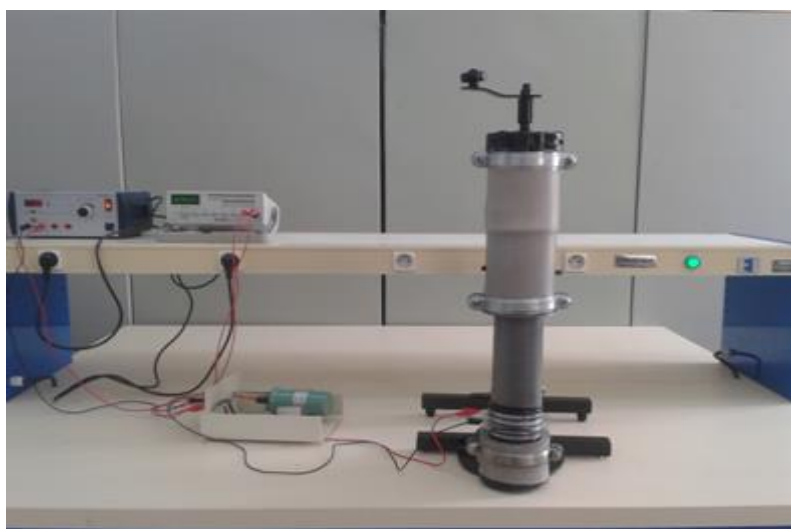


Figure 2.2 : Dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique

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 2.3). 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 2.3 : Réacteur de traitement par décharge à barrière diélectrique / Système inter électrode

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 2.4).

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 2.4) [13],

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

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

θ , angle de contact ;

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

π_e , pression d'étalement du liquide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surfaces polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [9].

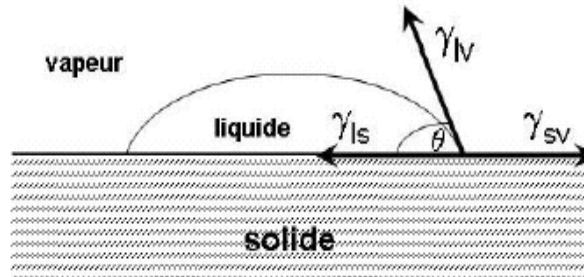


Figure 2.4 : Modèle de Young

Des exemples de divers angles de contact possibles sont représentés sur la figure 2.5

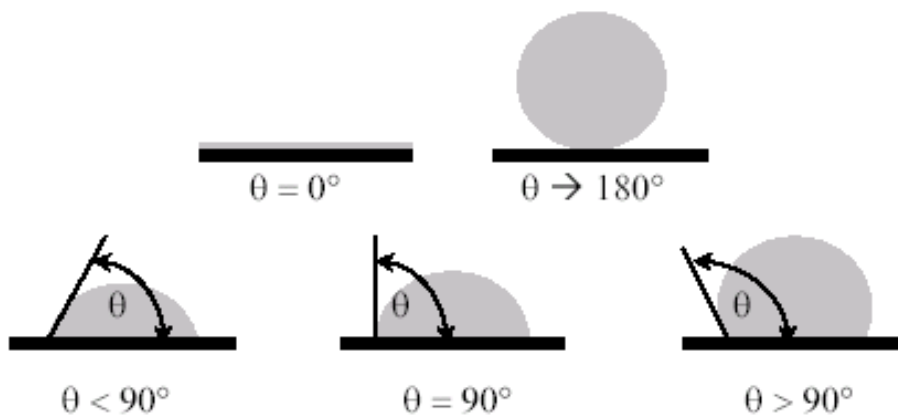


Figure 2.5: Exemples de divers angles de contact possibles

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 [18].

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

$$W_{st} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \tag{2.2}$$

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 α et β en contact est égal au travail nécessaire pour les séparer sur une surface de 1 cm^2 comme l'illustre la figure 2.6 [10].

$$W_{adhésion\alpha\beta} = \gamma_{\alpha v} + \gamma_{\beta v} - \gamma_{\alpha\beta} \quad (2.3)$$

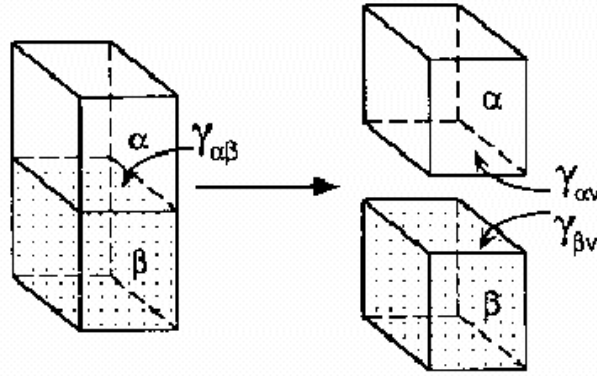


Figure 2.6 : Concept illustrant le travail d'adhésion

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

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

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 [4,3].

De la même manière, on peut décomposer l'énergie superficielle globale en deux contributions [4].

L'énergie interfaciale γ_{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 γ_{12} entre deux phases 1 et 2 peut s'écrire sous la forme [18]:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi_{12}^d - 2\phi_{12}^p \quad (2.5)$$

Où : γ_1 et γ_2 sont respectivement les énergies superficielles des phases 1 et 2.

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

L'énergie d'interaction de deux phases ϕ_{12}^d (ϕ_{12}^p) est égale à la moyenne géométrique des composantes dispersives (polaires) de chacune des phases γ_1^d et γ_2^d (γ_1^p et γ_2^p) [18].

$$\phi_{12}^d = (\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\phi_{12}^p = (\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (2.7)$$

L'énergie interfaciale γ_{ls} entre le solide et le liquide test peut être obtenue par la méthode de moyenne géométrique [18]:

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (2.8)$$

Où γ_{lv}^d et γ_{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 (γ_s) est la somme des interactions de types polaires (γ_s^p) et apolaires ou dispersives (γ_s^d) [13,18].

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

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés [13,18].

La composante polaire inclus les forces d'orientation et d'induction des dipôles [13,18].

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

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{ls} \quad (2.10)$$

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (2.11)$$

$$W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta) = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \quad (2.12)$$

En combinant ces équations, nous obtenons

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

Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire (γ_s^p) et la composante apolaire (γ_s^d) de l'énergie de surface ($\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$) en mesurant les angles de contact obtenus sur le polypropylène à l'aide de deux liquides différents (θ_1, θ_2).

On résout alors le système suivant.

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

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

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 .

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

Les solutions sont les suivantes :

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

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

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

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 (γ_s).

L'équation 2.13 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{(1 + \cos\theta)\gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{\frac{1}{2}} (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

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) $a = (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}$ et d'ordonnée à l'origine (représente la racine carrée de la composante dispersive de l'énergie) $b = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}$.

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

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

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

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

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

Les énergies de surface des liquides utilisées dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau 2.1 [3].

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

Tableau 2.1 : Tensions superficielles et leurs composantes des liquides 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 à barrière diélectrique est schématisé sur la figure 2.7.

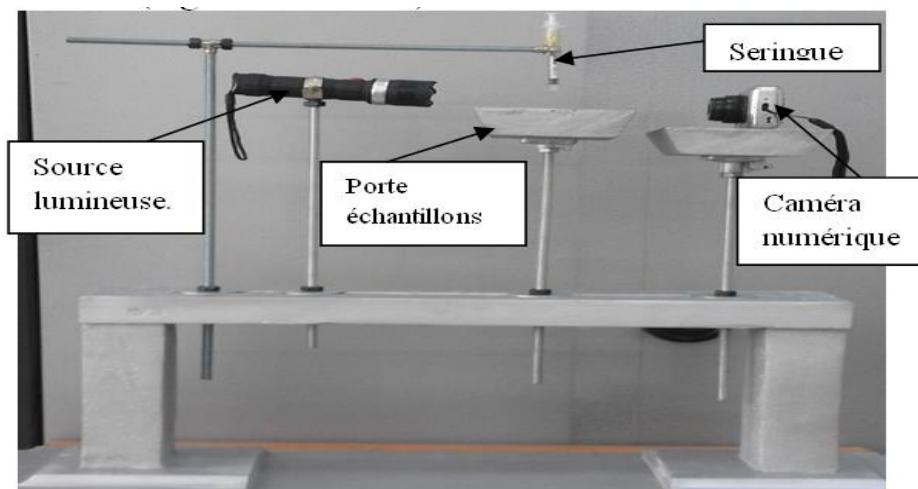


Figure 2.7 : Dispositif de mesure de l'angle de contact

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 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.

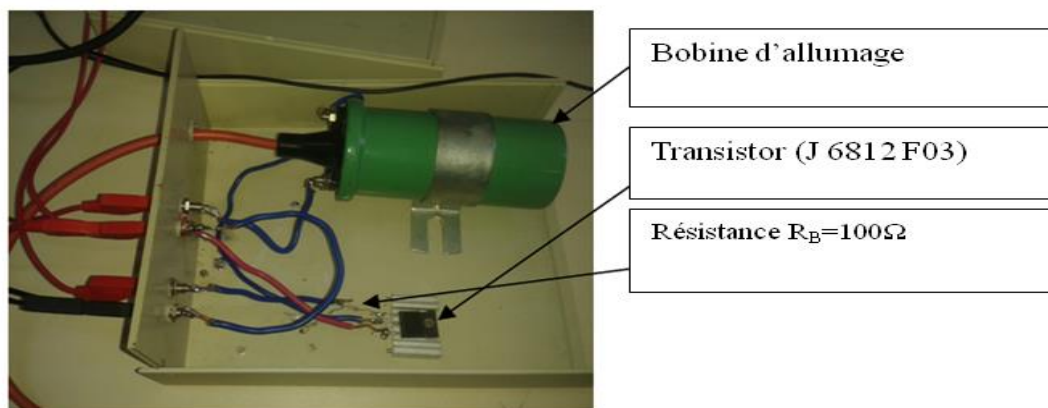


Figure 2.8 : Générateur haute tension

2.6.1 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 2.9:

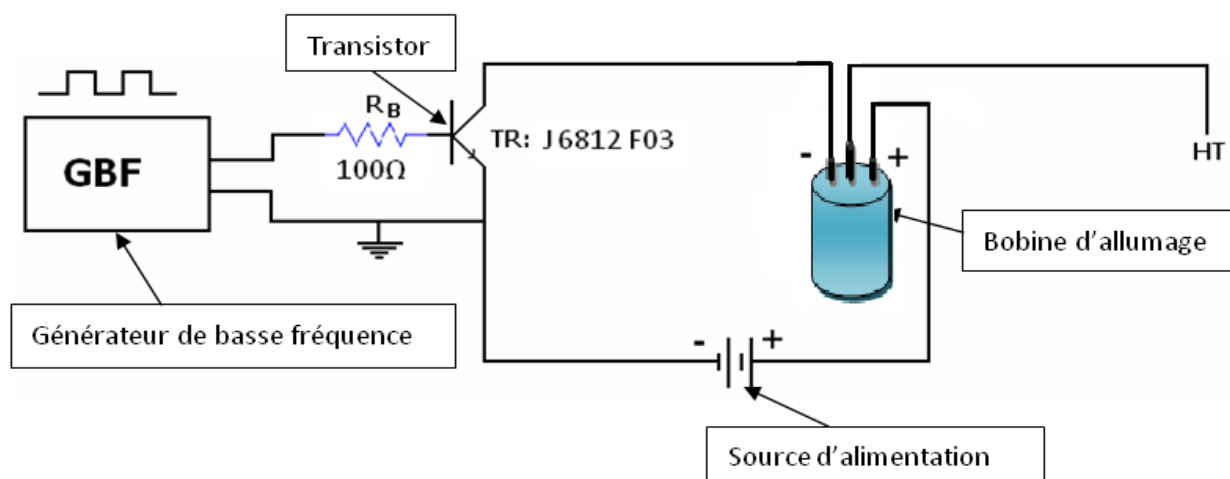


Figure 2.9: Schéma du principe de fonctionnement du générateur haute tension.

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.

2.6.2 La bobine d'allumage HT

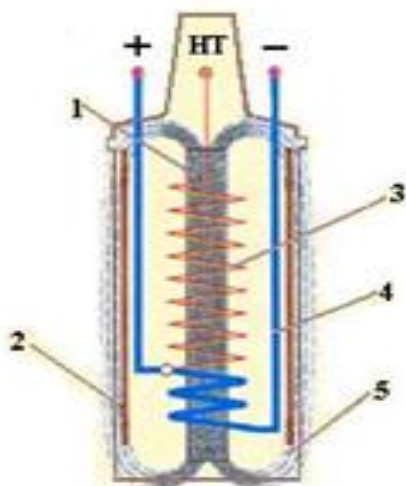
Pour créer une haute tension, nous avons utilisé un transformateur élévateur constitué d'une bobine d'allumage de référence **PEUGEOT-404,504**.

2.6.3 La constitution de la bobine d'allumage [11].

La bobine d'allumage est constituée de :

- Un enroulement primaire qui reçoit l'énergie électrique et la transforme en énergie magnétique.
- Un circuit magnétique (cadre en matériau ferromagnétique) assurant la canalisation des lignes du champ magnétique.
- Un enroulement secondaire qui, étant traversé par le champ magnétique produit par le primaire, fournit un courant de même fréquence mais de tension supérieure à la tension du primaire.
- La carcasse de la bobine est étanche et remplie d'huile pour le refroidissement.

La figure 2.10 représente les enroulements primaires et secondaires ainsi que les lignes de flux.



HT : Sortie haute tension.

+ : Entrée basse tension (primaire).

- : Sortie basse tension.

1 : Noyau magnétique.

2 : Revêtement magnétique.

3 : Enroulement secondaire.

4 : Enroulement primaire.

5 : Lignes de flux.

Figure 2.10 : Schéma interne d'une bobine d'allumage.

2.6.4 Calibrage du générateur haute tension

2.6.4. 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 $1\text{M}\Omega$ et d'une résistance R_m de valeur de 100Ω connectée en série 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 .

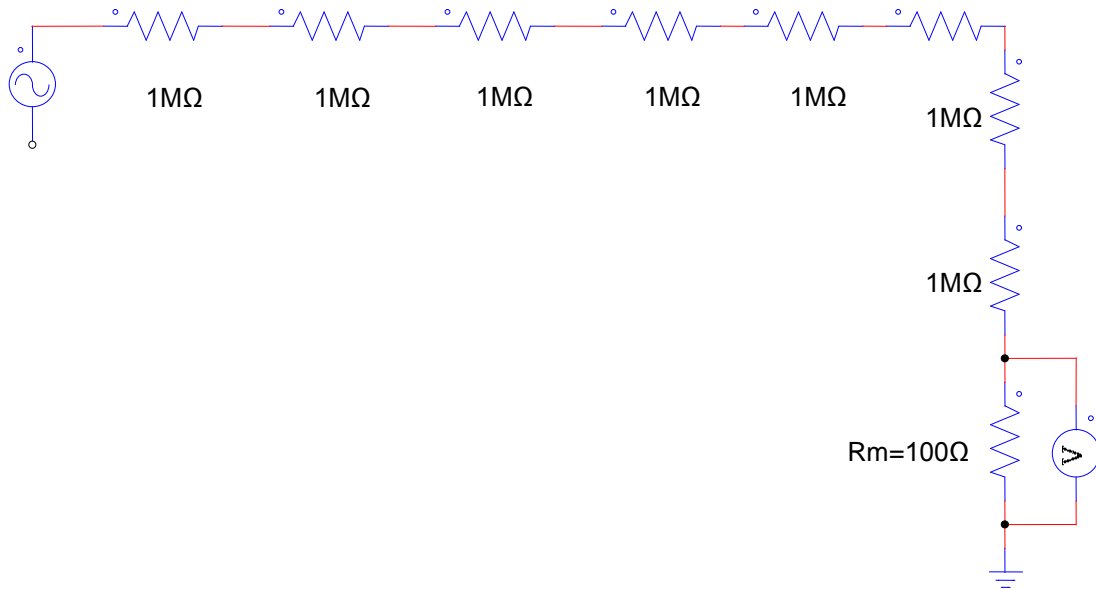


Figure 2.11: schéma de Diviseur de tension pour mesurer la haute tension

L'équation du diviseur de tension peut alors s'écrire:

$$V_{HT} = V_m \frac{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7 + R_8}{R_m} \quad (2.22)$$

2.6.4. 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. Nous avons reporté sur le tableau suivant les résultats de ces mesures :

V (alim)	1	2	5	10	15	20	26	30	33
V (mes)	4.2	6.6	16.5	32.5	46	56	76	114	124
V(HT)	340	534.6	1336	2640	3726	4536	6156	9234	10034

Tableau 2.2 : Valeurs de la tension de sortie du générateur HT

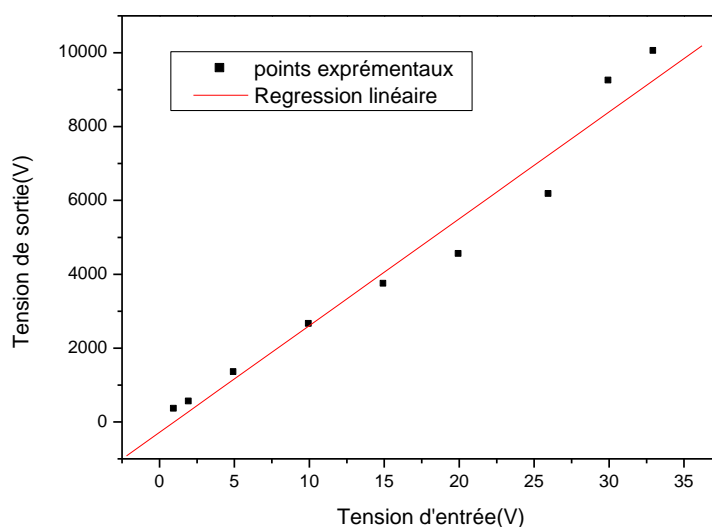


Figure 2.12: Variation de la tension de sortie du générateur HT en fonction de la tension d'entrée

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 important de l'ordre de 10000V pour une tension d'entrée égale 33 V.

La bobine de la voiture est en fait un transformateur, permettant de passer d'une faible tension à une tension plus élevée. Le rapport entre la tension d'entrée V_1 (circuit primaire) et la tension de sortie V_2 (circuit secondaire) est le même que celui du nombre de spire N_1 de l'enroulement du circuit primaire par rapport au nombre de spire N_2 de l'enroulement du circuit secondaire.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2} = K$$

2.6.4. 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 1.6 kHz (atteignant une valeur de 8 KV pour une tension d'entrée de 26V) puis elle diminue pour atteindre une valeur de 4.8 KV à une fréquence de 3 kHz. La fréquence de résonance de la bobine de la voiture est donc égale à 1.6 kHz.

Fréquence (hz)	220	300	500	700	1000	1100	1400	1600	2000	2500	3000
Vm(v)	6.2	10.5	41.4	53.4	67.8	71.3	79.4	80	72.1	64.5	60.1
VHT (kv)	0.502	0.805	3.3	4.3	5.7	6.4	6.5	7.8	7.2	4.8	3.9

Tableau 2.3 : Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d'excitation du signal d'entrée

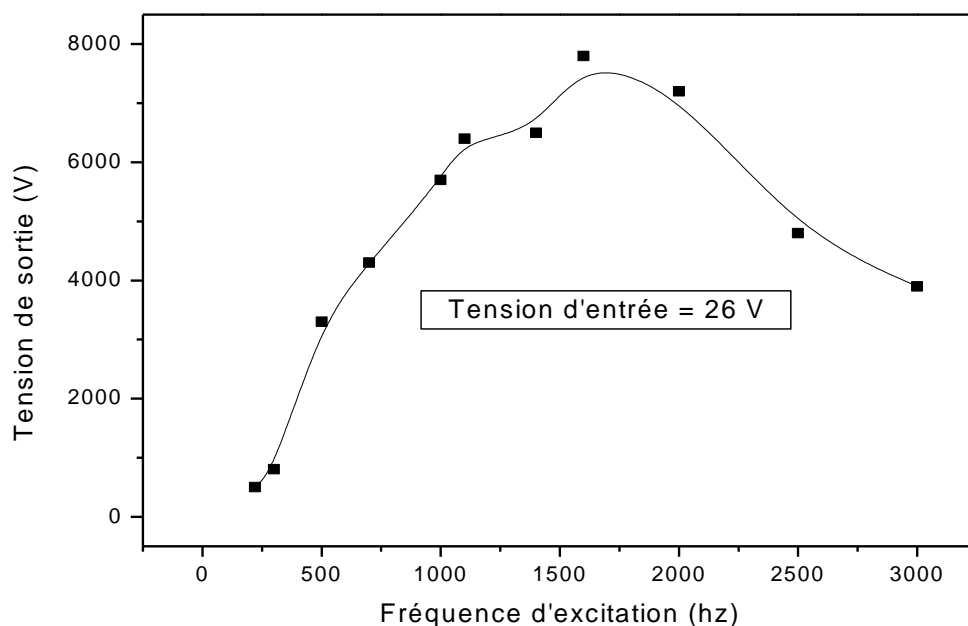
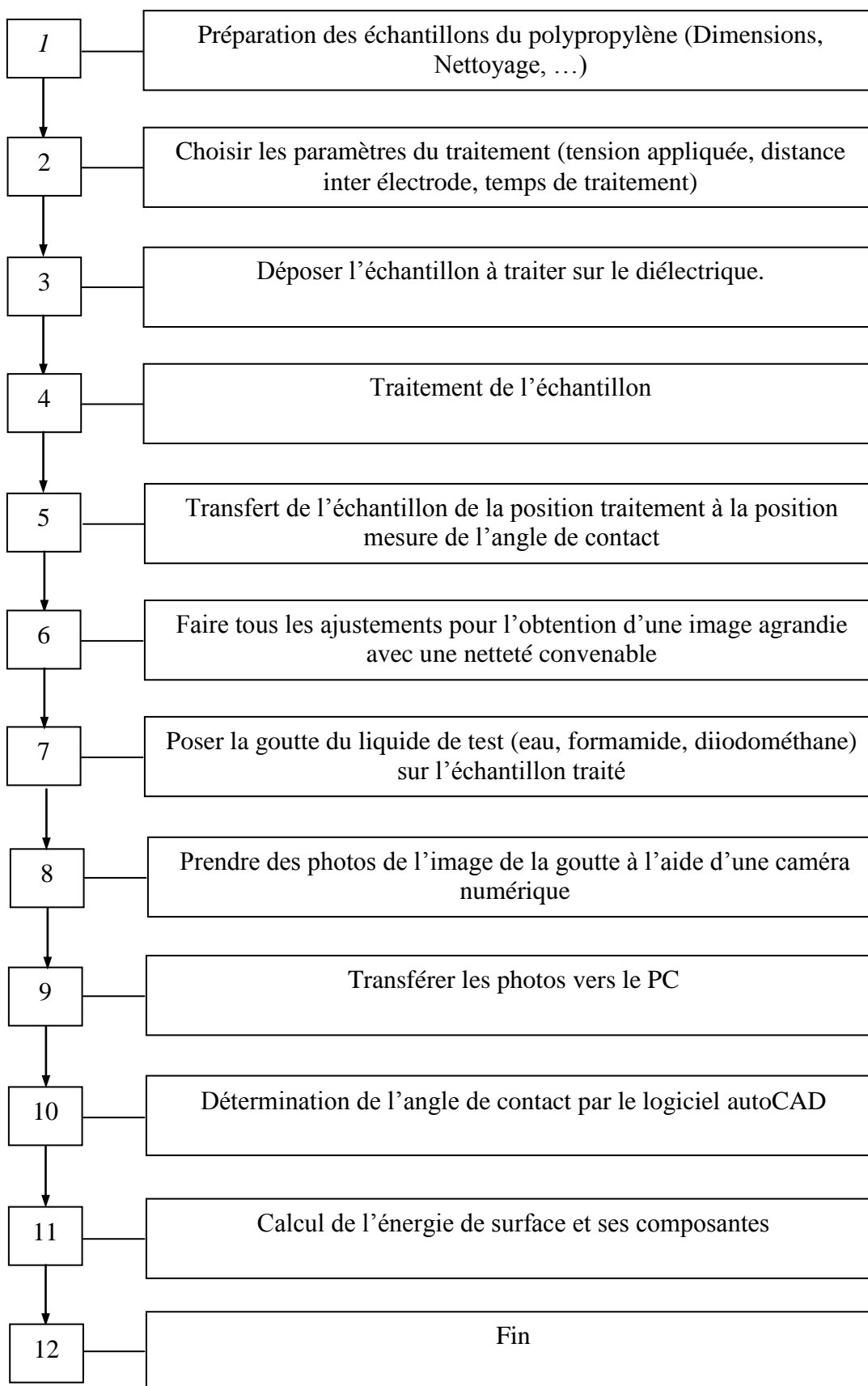


Figure 2.13 : Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d'excitation du signal d'entrée

2.7 Organigramme de la procédure de travail



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. 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.

Chapitre III

Résultats expérimentaux

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'effet du traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) sur des films de polypropylène de 20 μm d'épaisseur. Cette étude sera faite par la mesure de l'angle de contact pour le suivi de l'évolution de l'énergie de surface.

3.2 Les surfaces avant 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.

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 (eau). Par conséquent, toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées après 30 secondes.

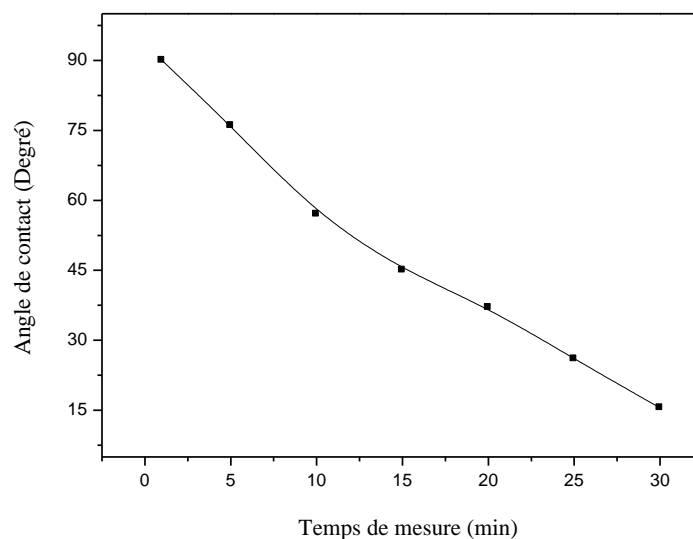


Figure 3.1 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un film de PP non traité en fonction du temps de mesure

3.2.2 Effet du 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.

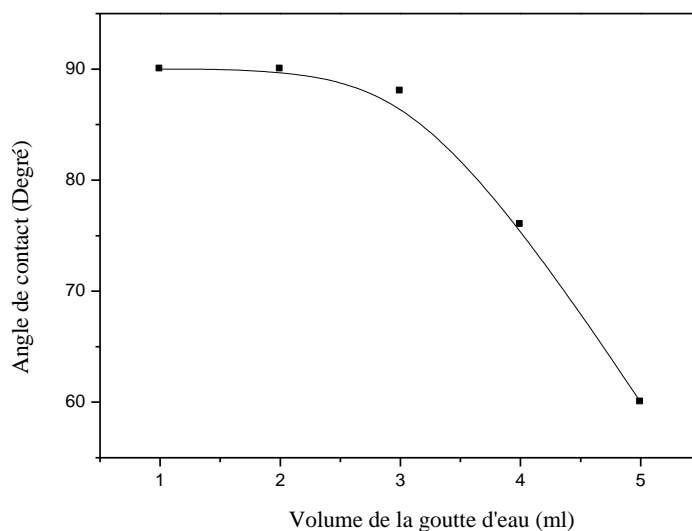
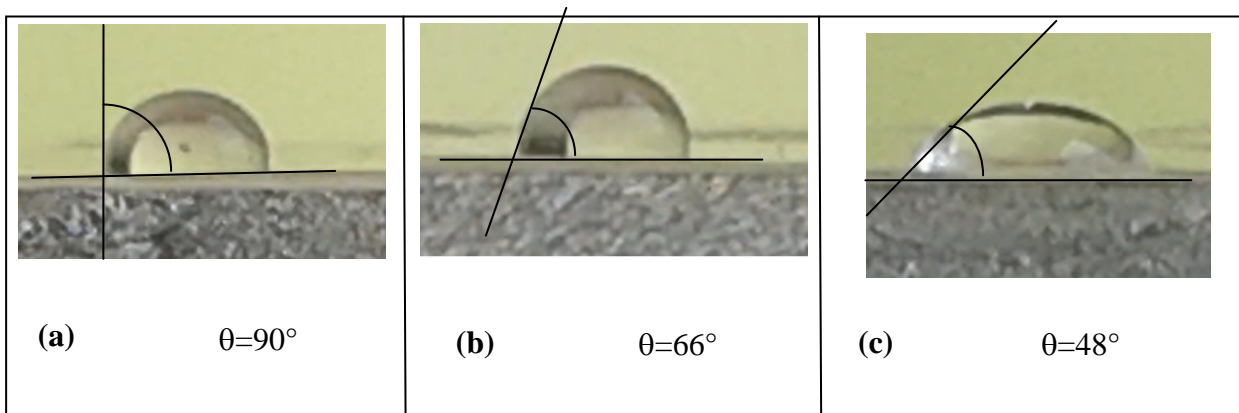


Figure 3.2 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du volume de la goutte pour un film de PP non traité

Les valeurs de l'angle de contact pour les trois liquides avec du polypropylène non traité ((a) eau H_2O ; (b) formamide $HCONH_2$ et (c) diiodométhane CH_2I_2) sont représentées dans les images suivantes.



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

3.3 Les surfaces après traitement

Dans cette partie, nous étudions la variation de l'angle de contact et de l'énergie de surface des trois liquides (eau, formamide et diiodométhane), après traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) en fonction du temps de traitement (tension appliquée de 6kV, distance inter électrodes égale à 3mm) puis de la tension appliquée entre les deux électrodes de décharge ($d=3\text{ mm}$, temps de traitement $t_T = 180\text{ min}$).

3.3.1 Angle de contact

3.3.1.a Effet du temps de traitement

La figure 3.3 représente la variation de l'angle de contact des trois liquides déposés sur des films de PP traités par décharge à barrière diélectrique en fonction du temps de traitement, avec une tension appliquée de 6kV et une distance inter électrodes égale à 3 mm.

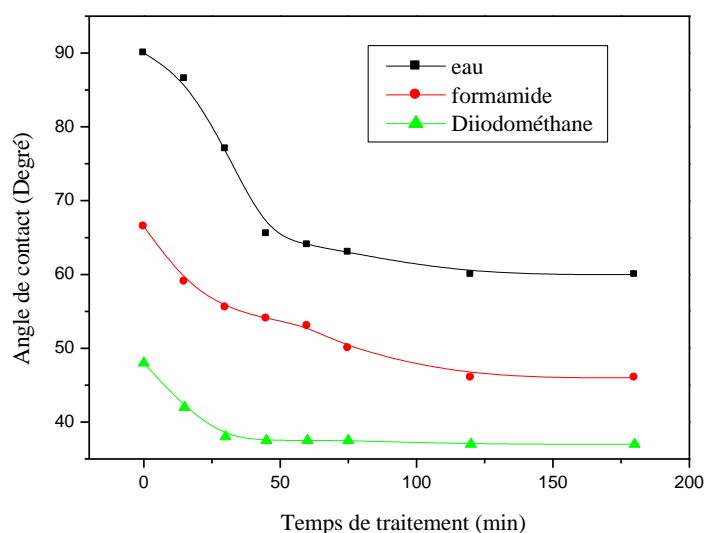


Figure 3.3 : Variation de l'angle de contact des trois liquides déposés sur un film de Polypropylène, en fonction du temps de traitement ($V_{app} = 6kV$, $d = 3\text{ mm}$)

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 pour les trois liquides de test et se stabilise après 120 minutes de traitement. Des valeurs de stabilisation de l'ordre de 60°, 46° et 37° pour l'eau, le formamide et le diiodométhane respectivement ont été enregistrées.

3.3.1.b Effet de la tension appliquée

L'évolution de l'angle de contact des trois liquides en fonction de tension appliquée de la décharge (DBD) est reportée sur la figure 3.4.

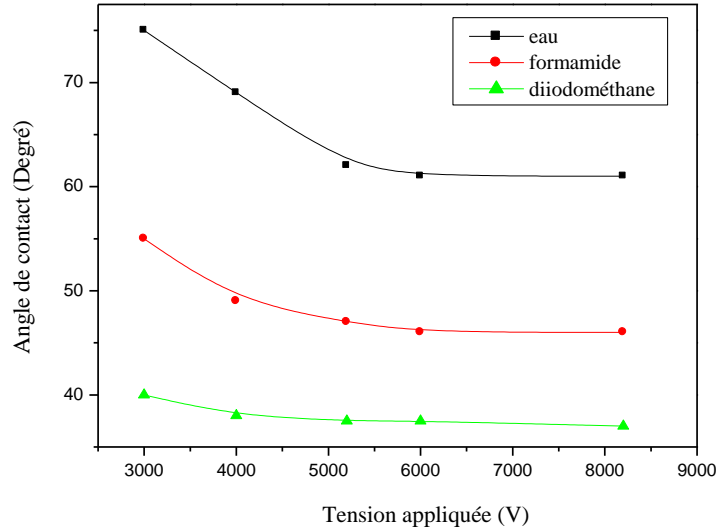


Figure 3.4 : Variation de l'angle de contact des trois liquides déposés sur un film de PP, en fonction de la tension appliquée ($d = 3\text{mm}$, $t_T = 120\text{ min}$)

Nous remarquons que l'angle de contact des trois liquides décroît avec l'augmentation de la tension appliquée jusqu'à atteindre une valeur minimale (61° , 46° et 37° pour l'eau, le formamide et le diiodométhane respectivement) pour une tension appliquée supérieure ou égale à 6kV et à partir de laquelle, nous remarquons une uniformité de l'angle de contact pour les trois liquides.

3.3.1.c Discussion

La diminution de l'angle de contact des trois liquides avec le temps de traitement et avec l'augmentation de la tension de la décharge est expliquée par le fait que le traitement par décharge à barrière diélectrique 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 à barrière diélectrique produit des espèces neutres activées réagissant avec la surface de l'échantillon pour créer des fonctions fonctionnelles responsables de la mouillabilité. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O , OH ,...) induisent une diminution de la valeur de l'angle de contact.

La figure 3.5 montre la relation existant entre l'angle de contact θ_{H_2O} et la polarité P (représentative de la mouillabilité). Cette dernière est définie comme étant le rapport suivant :

$$P = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^p + \gamma_s^d} \quad (3.1)$$

Où

γ^p est la composante polaire de l'énergie de surface.

γ^d la composante dispersive de l'énergie de surface.

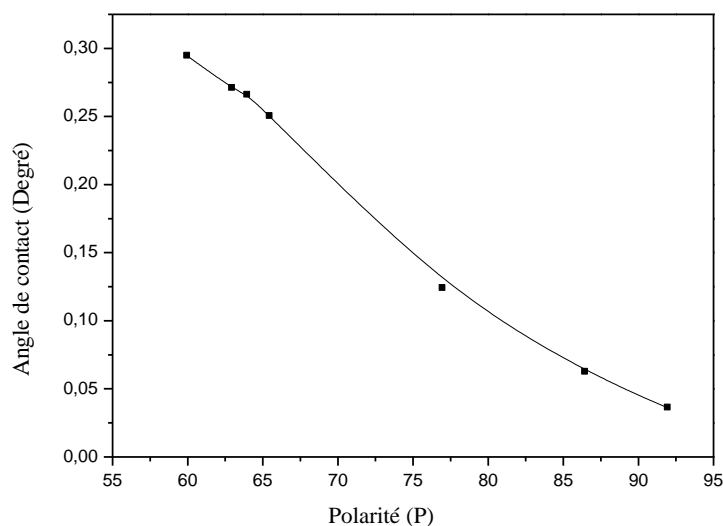


Figure 3.5: Variation de l'angle de contact en fonction de la polarité (P).

Nous constatons que l'angle de contact décroît quand la polarité augmente, ce qui signifie que le traitement modifie la structure surfacique des films de polypropylène traités, et active et/ou introduit de nouveaux groupes polaires.

3.3.2 Travail d'adhésion

La figure 3.6. illustre la variation du travail d'adhésion des trois liquides en fonction : (a) temps de traitement, (b) tension appliquée entre les deux électrodes. Signalons que le travail d'adhésion est calculé à partir de la formule suivante : $W_{adhé} = \gamma(1 + \cos\theta)$,

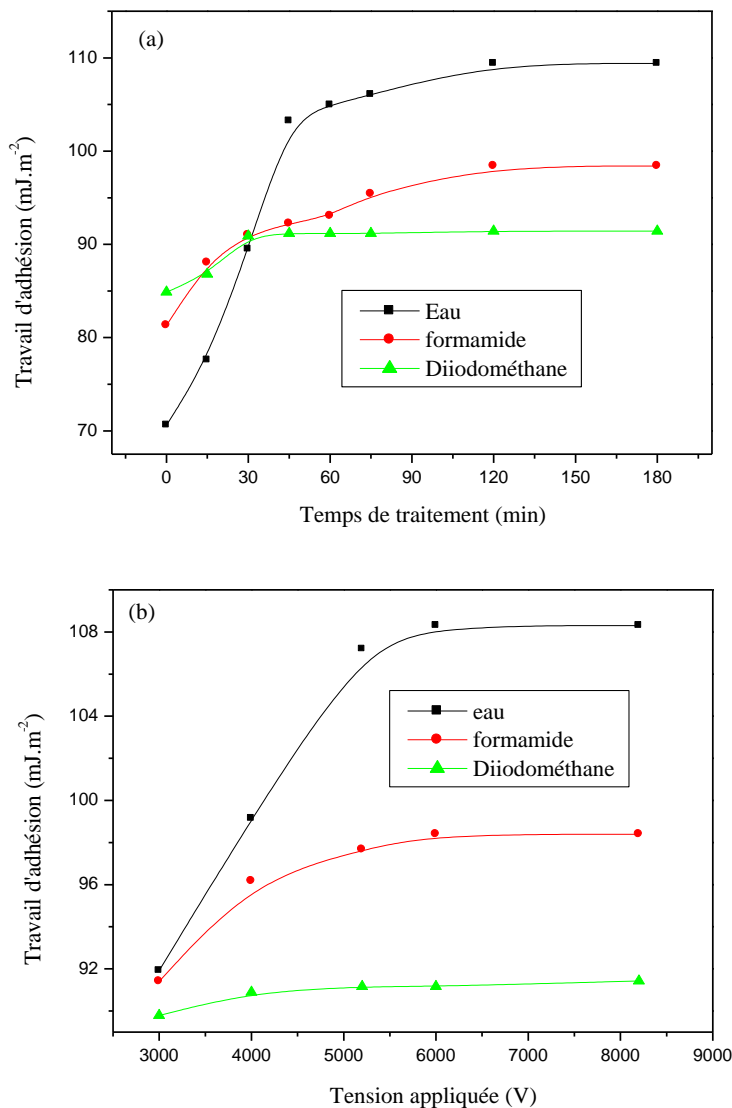


Figure 3.6: Variation du travail d'adhésion en fonction
 (a) temps de traitement ($d = 3 \text{ mm}$, $V_{app} = 6 \text{ kV}$),
 (b) tension appliquée ($d = 3 \text{ mm}$, $tT = 120 \text{ min}$).

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 minutes 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 minutes de traitement. Lorsque la tension appliquée entre les deux électrodes atteint l'ordre de 5 kV 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 traitée. 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 [12,16].

3.3.3. 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.

3.3.3.a Calcul numérique de l'énergie de surface et ses composantes

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

Les tableaux 3.1 à 3.3 donnent des valeurs de l'énergie de surface et de leurs composantes selon le couple de liquides utilisés.

Temps de traitement (min)	Energie apolaire (mJ.m^{-2})	Energie polaire (mJ.m^{-2})	Energie de surface (mJ.m^{-2})
0	32,15116	1,63672	33,78788
15	36,40566	2,32127	38,72693
30	29,45118	7,54889	37,00007
45	19,45208	19,19737	38,64945
60	19,16775	20,46003	39,62778
75	21,34096	19,73822	41,07918
120	23,03411	19,72858	42,76269
180	23,58451	19,73947	43,32398

Tableau 3.1 : Valeurs de l'énergie libre de surface et ses composantes dans les films de PP pour différents temps de traitement utilisant le couple eau-formamide $D = 24.69259$

Temps de traitement (min)	Energie apolaire (mJ.m^{-2})	Energie polaire (mJ.m^{-2})	Energie de surface (mJ.m^{-2})
0	34,22312	0,78699	35,01011
15	35,14503	2,10436	37,24939
30	38,77773	2,11162	40,88935
45	39,14455	2,41111	41,55566
60	38,75511	2,85645	41,61156
75	38,14024	4,13421	42,27445
120	37,81502	5,44082	43,25584
180	37,98115	5,74927	43,73042

Tableau 3.2 : Valeurs de l'énergie libre de surface et ses composantes dans les films de PP pour différents temps de traitement utilisant le couple eau-diiodomethane $D=47.83098$

Temps de traitement (min)	Energie apolaire (mJ.m ⁻²)	Energie polaire (mJ.m ⁻²)	Energie de surface (mJ.m ⁻²)
0	33,98101	1.166990	35,22358
15	35,15349	2.263186	37,49226
30	37,95195	4.792251	42,81978
45	37,34988	10.15939	47,58485
60	36,96767	11.07767	48,12092
75	36,63068	11.73669	48,44295
120	36,49832	12.60946	49,18336
180	36,70141	12.80964	49,58663

Tableau 3.3 : valeurs de l'énergie libre de surface et ses composantes dans les films de PP pour différents temps de traitement utilisant le couple formamide-diiodomethane D=26.83165.

A partir de ces résultats, nous deduisons que :

la valeur de l'énergie de surface et ses composantes dépend de la nature du couple du liquide utilisé qui réagit avec les groupements chimiques présents à la surface du polymère. Donc, nous ne pouvons pas considerer l'énergie de surface comme étant un paramètre intrinsèque du matériau, mais elle peut servir comme un moyen de comparaison entre la polarité des surfaces traitées et non traitées [19].

3.3.3.b 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 :

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

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

La figure 3.7 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 appliquée (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 3.8 et 3.9, respectivement pour différents temps de traitement et tensions appliquée.

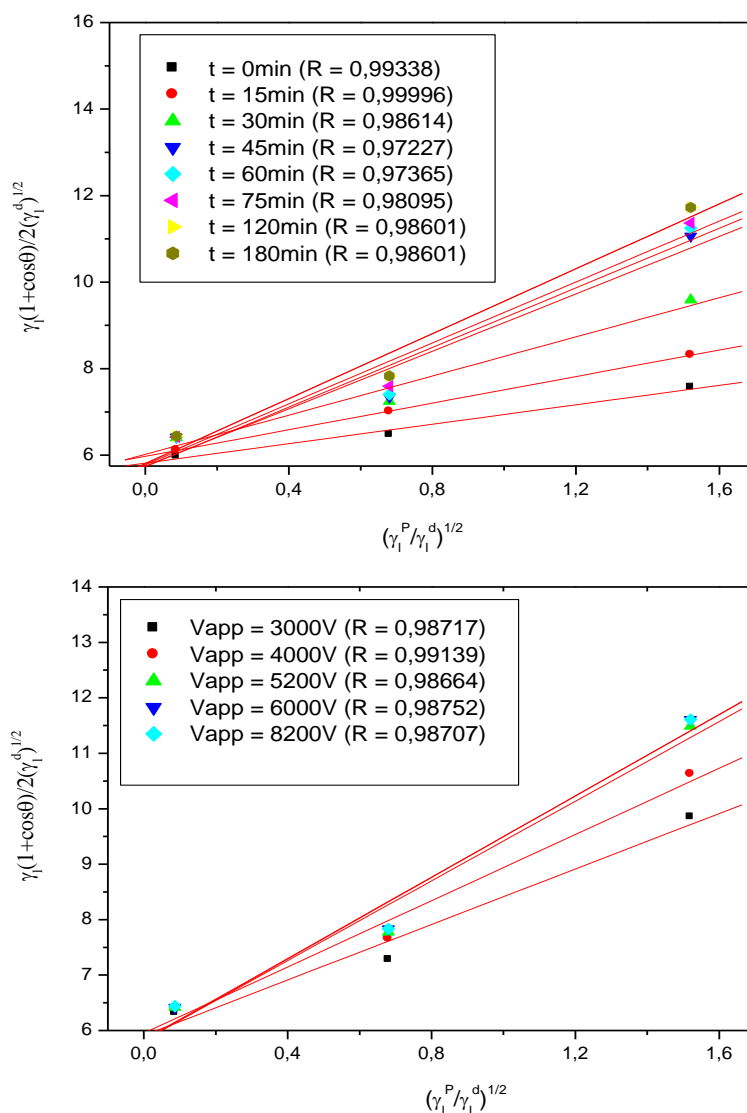


Figure 3.7 : Tracé de la courbe $y(x)$ issu du modèle de Owens et Wendt (R : coefficient de régression).

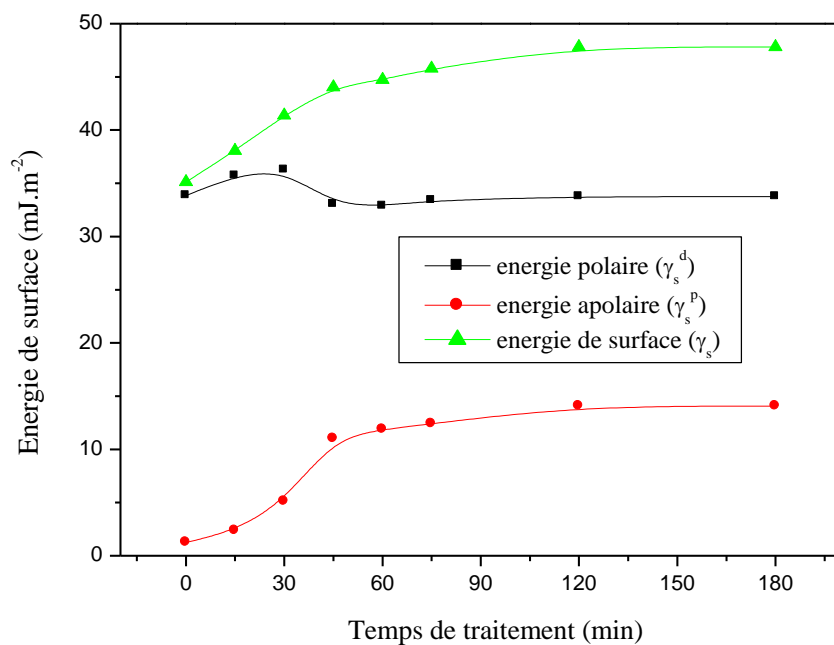


Figure 3.8 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différents temps de traitement et une tension appliquée de 6 kV.

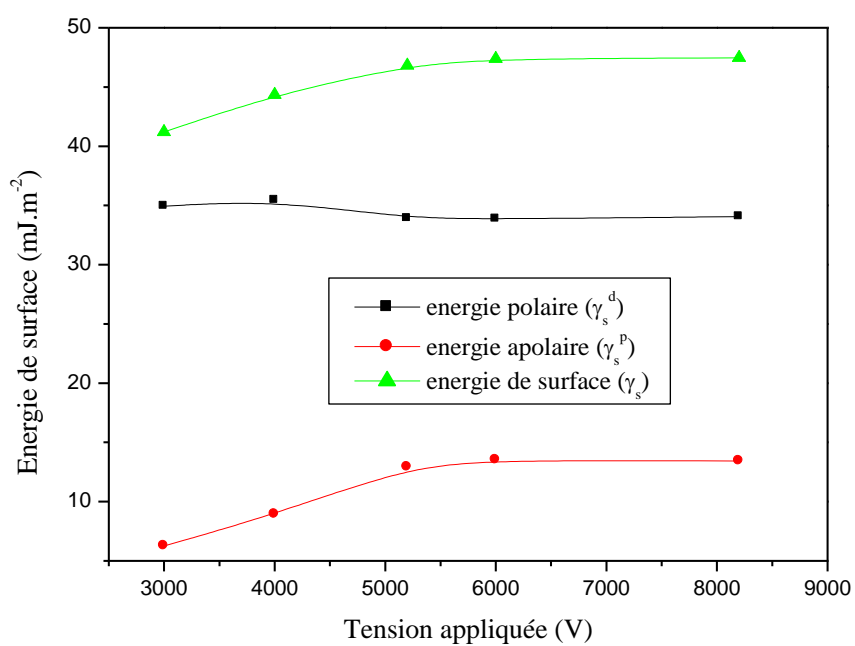


Figure 3.9 : Valeurs calculées de l'énergie libre de surface et ses composantes pour des films de PP traités à différentes tensions de pointe durant un temps de 120 min.

L'énergie de surface du PP non traité a pour valeur $\gamma_s = 35,11 \text{ mJ.m}^{-2}$ avec une composante dispersive $\gamma_s^d = 33,856 \text{ mJ.m}^{-2}$ et une composante polaire $\gamma_s^p = 1,25 \text{ mJ.m}^{-2}$. 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 (DBD), nous remarquons une augmentation de composante polaire de l'énergie de surface. La composante polaire atteint sa valeur maximale 14 mJ.m^{-2} pour un temps de traitement d'environ 120 min (pour une tension appliquée égale à 6 kV). La composante dispersive reste pratiquement constante, ce qui prouve que le temps de traitement (tension appliquée) n'a pas d'effet sur la composante apolaire.

3.3.3.c 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 M^{elle} ZIARI Zehira pour le même type de matériau et par M^r 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.

3.4. conclusion

Nous avons soumis les films de polypropylène (PP) à une décharge à barrière diélectrique (DBD) générée par une configuration coplanaire. 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 à barrière diélectrique (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.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but principal de ce travail consiste à étudier l'effet du traitement par décharge à barrière diélectrique (DBD) sur des films de polypropylène. Cette étude a été effectuée grâce :

- la conception et la réalisation d'un banc de décharge à barrière diélectrique.
- le traitement et la modification des propriétés des surfaces de films en utilisant ce banc de décharge à barrière diélectrique.

L'étude de l'évolution de l'angle de contact a montré qu'une augmentation du temps de traitement (tension de pointe) induit une diminution de l'angle de contact ; c'est ainsi qu'un temps de traitement de 120 s pour une tension de pointe de 6 kV fait passer l'angle de contact de 92° à 61°. Par ailleurs on a noté que cet angle restait constant. Par conséquent, la diminution de l'angle de contact induit une augmentation de l'énergie de surface due à l'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface. L'énergie de surface (la composante polaire) augmente de 35 $mj.m^{-2}$ (1.2 $mj.m^{-2}$) pour un film de PP non traité à 47 $mj.m^{-2}$ (13 $mj.m^{-2}$) pour un film de PP traité. La composante apolaire reste pratiquement constante.

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.

L'effet principal du traitement par décharge à barrière diélectrique est l'oxydation de la surface qui est la conséquence de l'augmentation de l'énergie de surface et donc une amélioration des propriétés 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).

Bibliographie :

- [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.
- [6] Encyclopédie ; Encarta ; Version 2006.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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).
- [10] 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.
- [11] Houd Aissa, " Étude et réalisation d'un générateur de décharge à barrière diélectrique à électrode flottante FE - DBD", Mémoire Ingénieur, université de Msila, 2012.
- [12] Bouleghlimat Oussama, " Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à barrière diélectrique ", Mémoire de Magister, Université de Constantine 2009.
- [13] K. Asfardjani, "Membranes modifiées superficiellement par traitement plasma", Thèse de doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, N°944, (1991).
- [14] M. D. Mirouse, "L'apport de l'infrarouge à l'analyse", Société THERMO Optek, Nicolet, France AVH Association- 5 th Symposium- Reims, March 1998.

- [15] 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.
- [16] Z. Ziari, “Étude de l’effet d’un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d’un film de polymère”, Thèse de doctorat, Université de Constantine 2008.
- [17] Claude Duval, “Polypropylènes (PP)” Techniques de l’ingénieur, V. AM 3 320.
- [18] 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.
- [19] Bougharouat Ali, Bella Mourad“ Analyse de la composition chimique des films de polypropylène traités par décharge couronne”, Mémoire Ingénieur, Université de Constantine 2006.
- [20] Mohamed Cherif Bouzidi “Étude d’une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l’azote à pression atmosphérique : Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance” Thèse de doctorat, université de Toulouse 2013.

Résumé

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'une étude expérimentale sur les effets de la décharge à barrière diélectrique sur un film de Polypropylène (PP) d'épaisseur $20 \mu\text{m}$. L'évolution de l'état de surface de l'échantillon est caractérisée par la mesure de l'angle de contact formé par une goutte de liquide déposée sur la surface de l'échantillon (PP) et le calcul de l'énergie de surface et d'adhésion en fonction de la durée d'application de la contrainte électrique par modèle de Owens et Wendt. Nous avons constaté que l'angle de contact et l'énergie de surface et d'adhésion dépendent des propriétés physico-chimiques de la surface, et de la durée d'application de la contrainte.

ملخص

في هذا العمل اننا نقدم نتائج دراسة تجريبية لمدى تأثير تفريغ الإلكتروني على عتبة عازلة فوق سطح شريط بوليبيروبيلان ذو سمك 20 ميكروميتر. لدراسة تغيرات سطح العينة نقوم بقياس زاوية الالتماس و حساب طاقة سطح والالتصاق بدلالة زمن تطبيق تفريغ الإلكتروني على عتبة عازلة فوق سطح شريط بوليبيروبيلان باستعمال نموذج اوينز ويتند. نستخلص بأنه بقياس زاوية الالتماس و حساب طاقة سطح والالتصاق يمكن ان نتعرف على تغيرات التي حصلت على سطح شريط بوليبيروبيلان بعد تعرضه لتفريغ الإلكتروني على عتبة عازلة لمدة معينة.