



HAL
open science

Étude des traitements par plasma à pression atmosphérique : applications à l'industrie textile

Frédéric Leroux

► **To cite this version:**

Frédéric Leroux. Étude des traitements par plasma à pression atmosphérique : applications à l'industrie textile. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2007. Français. NNT : 2007VALE0036 . tel-02998272

HAL Id: tel-02998272

<https://uphf.hal.science/tel-02998272>

Submitted on 10 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°: 07/52

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des matériaux

par

Frédéric LEROUX

Ingénieur ENSAIT

**Etude des traitements par plasma
à pression atmosphérique**

-

Applications à l'industrie textile

Soutenue le 26 novembre 2007 devant la Commission d'Examen

Prof. A. LERICHE
Dr. M. F. VALLAT
Prof. M. VAN PARYS
Dr. A. POUCHELON
Prof. A. PERWUELZ
Dr. C. CAMPAGNE
R. NIEDERSTADT

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Membre invité



N°: 07/52

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DE VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des matériaux

par

Frédéric LEROUX

Ingénieur ENSAIT

**Etude des traitements par plasma
à pression atmosphérique**

-

Applications à l'industrie textile

Soutenue le 26 novembre 2007 devant la Commission d'Examen

Prof. A. LERICHE
Dr. M. F. VALLAT
Prof. M. VAN PARYS
Dr. A. POUCHELON
Prof. A. PERWUELZ
Dr. C. CAMPAGNE
R. NIEDERSTADT

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Membre invité

REMERCIEMENTS

Ce travail, initié par la société CIBA SPECIALITES CHIMIQUE qui a financé la première année de thèse, puis financé par la REGION NORD PAS DE CALAIS pour les deux années suivantes, a permis de démontrer l'intérêt du développement des techniques par plasma.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Anne Perwuelz, professeur des universités à l'ENSAIT pour m'avoir fait confiance et m'avoir donné une si grande liberté dans mes travaux. Je remercie aussi Christine Campagne, maître de conférences à l'ENSAIT, pour avoir supervisé cette thèse avec un regard critique et des conseils avisés. Je les remercie toutes deux également pour leur bonne humeur, leur disponibilité et leur patience, trois facteurs qui ont fait que le travail en leur compagnie fut des plus agréable.

Je remercie aussi Eric Devaux, professeur des universités à l'ENSAIT et directeur du laboratoire GEMTEX, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Ma gratitude va aussi à Christian Amos qui a participé aux discussions avec la société CIBA SPECIALITES CHIMIQUE. Merci d'avoir cru en moi et au projet.

Je remercie plus particulièrement Marie-France Vallat (chargée de recherche à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces) et Marc Van Parys (Professeur de l'université de Gent) pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude, à Alain Pouchelon (Ingénieur de recherche chez Bluestar Silicones) et Rule Niederstadt (Directeur Marketing Europe chez Huntsman) pour avoir accepté d'être examinateurs et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury. Je tiens aussi à remercier Anne Leriche pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Lionel Ducrocq, Rule Niederstat, Simpert Lüdemann, Jürgen Riedmann et Jacques Fritsch de l'entreprise CIBA SPECIALITES CHIMIQUE pour la collaboration durant la première année de thèse et pour avoir supporté financièrement cette étude. Sans eux cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie aussi la REGION NORD PAS DE CALAIS pour avoir pris le relais financier. Ceci est tout à son honneur car il prouve l'attachement de la région à redynamiser son héritage textile en alliant production industrielle et recherche de nouvelles technologies écologiquement plus favorables.

Un grand merci aussi aux industriels avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur des projets divers et variés tous aussi intéressants les uns les autres.

- Alexander Rau et Philippe Stock de l'entreprise AHLBRANDT SYSTEM
- Michel Delattre de l'entreprise PGI
- Alain Pouchelon de l'entreprise BLUESTAR SILICONES
- Philippe Leleu de l'entreprise UTEXBELL
- Ludovic Pierre de l'entreprise FACOTEX
- Marie-Anne Le Dreau de l'entreprise HÜTTENES ALBERTUS

J'exprime mes remerciements aux ingénieurs d'études, techniciens, et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX, plus particulièrement à Christian Catel qui, avec son expérience de l'ennoblissement textile et son côté *MacGyver*, m'a grandement aidé. Sans oublier Sabine Chlebicki pour toute la partie chimie et Lova Razafimahefa pour la teinture. Mais la liste ne serait pas complète sans remercier l'ensemble des enseignants/chercheurs du GEMTEX qui m'ont aidé de près ou de loin et avec qui j'ai passé d'agréables moments.

Outre les membres du GEMTEX et de l'ENSAIT, je souhaite remercier Leon Gengembre (Ingénieur de Recherche CNRS) et Martine Frère du laboratoire de « Catalyse et Chimie du Solide » de l'Université de Science et Technologie de Lille (USTL) pour les analyses par XPS et leur aide plus que précieuse pour les analyses spectrales. J'espère ne pas les avoir dégoûté à vie des papillotes.

Ma gratitude va aussi à Loïc Brunet (Ingénieur d'études en instrumentation scientifique) du Centre Commun de Mesures Imagerie Cellulaire de l'USTL pour la réalisation d'images par Microscopie Electronique à Balayage de mes échantillons.

Et bien sur, je remercie aussi Dominique Vuillaume (Directeur de recherche CNRS), Denis Tondelier (Chercheur en post-doc) et Dominique Deresmes (Ingénieur de recherche CNRS) de l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de l'USTL pour la réalisation de l'imagerie par Microscopie à Force Atomique de mes échantillons.

Je tiens à remercier également tous les thésards, ex-thésards ou usurpateurs de mezzanine du GEMTEX pour leur sympathie, l'ambiance unique et agréable qui y règne, les craquages divers et variés si caractéristiques, les recherches bibliographiques de l'après repas et les boulettes. Je remercie donc plus particulièrement Cédric Cochrane, Samuel Solariski, François Rault, Emilie Pleyber, Carole Aubry, Mohamed Dimassi, Julien Payen, Gauthier

Remerciements

Bedek, Walid Jerbi, Aurélie Cayla, Gwladys Benistant, Audrey Manso, Bohwon Kim, Agnieszka Cichocka, Frédérick Veyet, Nicolas Ansel, Joseph Lo, Wilfried et le Grand Frère pour tout cela !!!

Je remercie aussi tous les « padawans » qui ont travaillé avec moi sur ce projet : Julien Pagniez, Alexis Stamm, Camille Derouck et Céline Faure. J'espère ne pas avoir été trop exigeant avec eux... Une petite pensée pour « padawan mou » qui a animé, à sa manière, le laboratoire.

Je remercie également mes collègues de la bibliothèque de l'ENSAIT, Sandrine Pesse et Domenica Szrama, pour m'avoir formé au travail de documentaliste et d'expert en rédaction de post-it.

Et je finis en remerciant tous mes proches, parents, famille et amis pour leur soutien et leurs encouragements.

REMERCIEMENTS	2
SOMMAIRE	6
INTRODUCTION GENERALE	10

CHAPITRE I

**ETAT DE L'ART SUR L'UTILISATION DU PLASMA
POUR LE TRAITEMENT DES MATERIAUX**

I- LE PLASMA	22
I- 1. GENERALITES	22
I- 2. LES PLASMAS INDUSTRIELS	25
II- LES PLASMAS A PRESSION ATMOSPHERIQUE OBTENUES PAR DECHARGES ELECTRIQUES	28
II- 1. PRESENTATION DES DIFFERENTS SYSTEMES	28
II- 2. PRINCIPE DE LA FORMATION DES DECHARGES CONTROLEES PAR BARRIERE DIELECTRIQUE	32
II- 3. CHIMIE DES PLASMAS A PRESSION ATMOSPHERIQUE SOUS AIR	36
III- MODIFICATION DES SURFACES POLYMERIQUES PAR PLASMA	39
III- 1. GENERALITES	39
III- 2. FONCTIONNALISATION DES SURFACES	42
IV- APPLICATIONS DES TRAITEMENTS PAR PLASMA	46
IV- 1. MODIFICATION DE L'ENERGIE DE SURFACE DES MATERIAUX	46
IV-1.1. <i>Obtention de surfaces hydrophiles</i>	46
IV-1.2. <i>Obtention de surfaces hydrophobes</i>	54
IV- 2. MODIFICATIONS PHYSIQUES DE SURFACE	57
IV- 3. AMELIORATION DE L'ADHESION	61
IV- 4. NETTOYAGE DE SURFACES	67

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES DE CARACTERISATION

I-	PRESENTATION DE LA MACHINE PLASMA	84
II-	L'ENERGIE DE SURFACE.....	88
II- 1.	GENERALITES.....	88
II- 2.	METHODES DE MESURE.....	91
II-2.1.	<i>Mesure de l'énergie de surface des liquides.....</i>	<i>91</i>
II-2.2.	<i>Détection des couches de faible cohésion par méthode tentiométrique.....</i>	<i>92</i>
II-2.3.	<i>Mesure de l'angle de contact entre un liquide et un solide homogène.....</i>	<i>92</i>
II-2.4.	<i>Mesure de l'énergie de surface d'un solide homogène.....</i>	<i>93</i>
II-2.5.	<i>Mesures de l'angle de contact et du pouvoir capillaire d'un solide hétérogène.....</i>	<i>96</i>
II- 3.	LA DEPERLANCE.....	99
III-	L'ADHESION.....	102
III- 1.	GENERALITES.....	102
III- 2.	METHODE DE MESURE DE L'ADHESION.....	104
III-2.1.	<i>Tests de pelage.....</i>	<i>104</i>
III-2.2.	<i>Tests de résistance à la rupture.....</i>	<i>106</i>
IV-	DIVERSES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES.....	108
IV- 1.	ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (X.P.S.).....	108
IV- 2.	ANALYSES CALORIMETRIQUES DIFFERENTIELLES A BALAYAGE (D.S.C.)	110
V-	METHODES D'ANALYSES MICROSCOPIQUE.....	113
V- 1.	MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE.....	113
V- 2.	MICROSCOPE A FORCE LATERALE.....	115
V- 3.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	117
VI-	LA TEINTURE	118
VI- 1.	GENERALITES.....	118
VI- 2.	TYPES DE COLORANTS.....	118
VI-2.1.	<i>Les colorants acides.....</i>	<i>118</i>
VI-2.2.	<i>Les colorants basiques.....</i>	<i>118</i>
VI-2.3.	<i>Les colorants dispersés.....</i>	<i>119</i>
VI- 3.	NOTIONS DE COLORIMETRIE.....	119
VI-3.1.	<i>Sur solide.....</i>	<i>119</i>
VI-3.2.	<i>Sur liquide.....</i>	<i>121</i>

CHAPITRE III

TRAITEMENT PLASMA SUR FILM DE POLY(PROPYLENE)

I- PREAMBULE.....	128
II- PRESENTATION DE LA MATIERE	129
III- MODIFICATIONS CHIMIQUES	131
III- 1. PROPRIETES DE MOUILLAGE.....	131
III-1.1. <i>Observations après traitements plasma.....</i>	<i>131</i>
III-1.2. <i>Etude du vieillissement</i>	<i>135</i>
III- 2. DETERMINATION DES ESPECES CHIMIQUES DE SURFACE.....	136
III-2.1. <i>Observations après traitements plasma.....</i>	<i>136</i>
III-2.2. <i>Etude de la composition chimique à diverses profondeurs.....</i>	<i>144</i>
III-2.3. <i>Etude du vieillissement</i>	<i>145</i>
IV- MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES	150
IV- 1. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	150
IV- 2. ETUDE DE LA SURFACE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	151
IV- 3. CORRELATION TOPOGRAPHIE/CHIMIE.....	160
V- MODIFICATIONS MASSIQUES	163
V- 1. COMPORTEMENT THERMIQUE DES FILMS	163
V- 2. COMPORTEMENT MECANIQUE DES FILMS.....	164
VI- CONCLUSION	166

CHAPITRE IV

FONCTIONNALISATION DES TEXTILES PAR PLASMA

I-	HYDROPHILISATION DE MATERIAUX DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE)	172
I- 1.	PRESENTATION DES MATERIAUX.....	172
I- 2.	ETUDE DE L'OXYDATION DU FILM.....	173
I- 3.	ETUDE DE L'OXYDATION DU TISSU.....	175
I- 4.	ETUDE DE L'OXYDATION DES NONTISSES.....	178
I- 5.	CONCLUSION.....	180
II-	HYDROPHILISATION DE DEUX POLY(ESTERS) DIFFERENTS	182
II- 1.	PRESENTATION DES MATERIAUX.....	182
II- 2.	RESULTAT SET CONCLUSION.....	182
III-	ETUDE DE L'ADHESION D'UNE RESINE SILICONEE SUR DES MATERIAUX EN POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE)	185
III- 1.	PRESENTATION DES MATERIAUX.....	185
III- 2.	ETUDE SUR FILM DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE).....	186
III- 3.	ETUDE SUR TISSU.....	187
III- 4.	ETUDE SUR NONTISSE	189
III- 5.	CONCLUSION.....	190
IV-	TRAITEMENTS PLASMA AVEC PULVERISATION	192
IV- 1.	ETAT DE L'ART	192
IV- 2.	PRESENTATION DES LIQUIDES PULVERISES	193
IV- 3.	MODIFICATIONS DE SURFACE DU TISSU DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE).....	194
V-	TEINTURE DE TISSUS SYNTHETIQUES APRES UN PRE-TRAITEMENT PAR PLASMA...197	
V- 1.	TISSU DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE).....	197
V-1.1.	<i>Teinture avec des colorants acides et basiques.....</i>	<i>197</i>
V-1.2.	<i>Teinture avec un colorant dispersé.....</i>	<i>199</i>
V- 2.	TISSU DE POLY(AMIDE).....	200
V-2.1.	<i>Présentation de la matière et du procédé de teinture.....</i>	<i>200</i>
V-2.2.	<i>Résultats.....</i>	<i>202</i>
V- 3.	CONCLUSIONS.....	203
VI-	HYDROPHOBISATION DE TISSUS DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE) PAR PLASMA AVEC PULVERISATION	204
VI- 1.	PRESENTATION DES MATERIAUX.....	204
VI- 2.	INTERACTIONS PLASMA/AEROSOL.....	205
VI- 3.	METHODES DE RETICULATION.....	206
VI- 4.	PRE-TRAITEMENT PAR PLASMA AVANT PULVERISATIONS.....	208
VI- 5.	INFLUENCE DU NOMBRE DE TRAITEMENTS PLASMA AVEC PULVERISATIONS.....	209
VI- 6.	PRE-TRAITEMENT PAR PLASMA AVANT FOULARDAGE.....	211
VI- 7.	CONCLUSION.....	213
	CONCLUSION GENERALE	218

INTRODUCTION GENERALE

Les mots plasma et plastique ont la même Etymologie grec : ouvrage façonné ^[1]. La nature plastique est un principe métaphysique prétendant servir à former des corps organisés. Ce principe est attribué à des philosophes comme Aristote, Platon, Héraclite...

La « morale » courante de l'époque disait que la formation de corps organisés ne pouvait provenir que de la nature et donc irrémédiablement de la volonté de Dieu. Or selon les « platoniciens » l'organisation de la matière résulte du simple mouvement mécanique de celle-ci. Ceci revient donc à dire que Dieu n'est que spectateur dans l'organisation de la matière. C'est de là que découle le concept de « l'art plastique ». En effet un sculpteur par exemple modèle la matière afin de lui donner la forme qu'il désire sans pour autant que Dieu n'ait eu à interagir. Aristote disait : « Si l'art de bâtir des vaisseaux était dans le bois, cet art agirait comme la nature, c'est à dire qu'il croîtrait des vaisseaux tout faits comme il croît des fruits et d'autres choses semblables » ^[2].

Les plastiques modernes représentent bien cette philosophie. En effet ce sont des matériaux créés par l'homme ayant une organisation moléculaire bien orchestrée. L'homme a réussi par les techniques de polymérisation à organiser les molécules pour former des matériaux. L'« idéologie » des plasmas est identique, la science cherche à exploiter l'énergie de ces gaz surexcités pour modifier de manière contrôlée l'état de surface des matériaux afin de leur apporter de nouveaux groupements chimiques. Sans vouloir se comparer à Dieu, l'homme cherche depuis la nuit des temps à façonner le monde pour se faciliter la vie de tous les jours. Ces travaux de thèse font donc partie de cette philosophie de l'amélioration de notre environnement.

Arrêtons là ces divagations inutiles et entrons maintenant dans le vif du sujet...

¹ Le nouveau Littré – Edition 2006

² M. Diderot et M. D'Alembert, Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers (Tome 26), Pellet (eds.) (1778)

L'industrie du plastique connaît depuis sa création une croissance remarquable, qui lui fait atteindre une production mondiale de 169 millions de tonnes en 2003 contre 28 millions et 965 milles tonnes pour l'aluminium et l'acier respectivement (Figure 1).

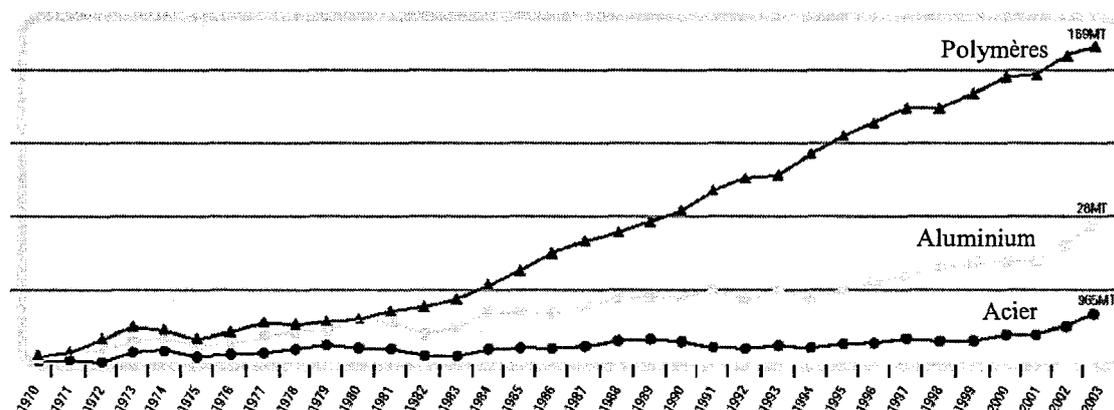


Figure 1 : Evolution de la production mondiale de polymères entre 1970 et 2003 ^[1]

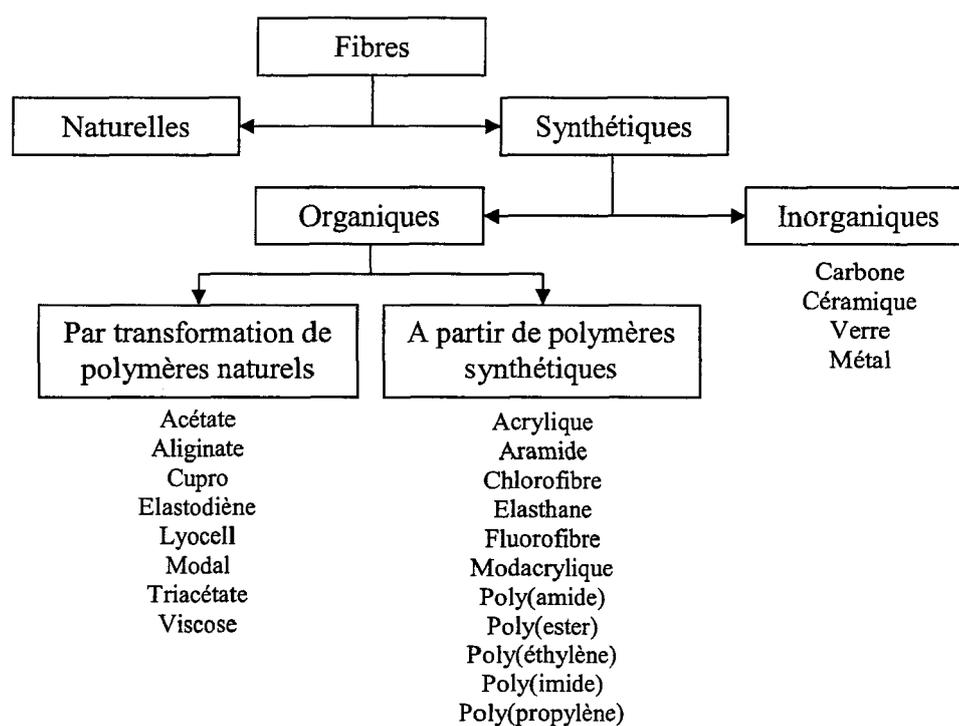


Figure 2 : Les différents types de fibres ^[2]

L'apparition au début du 20^{ème} siècle des fibres synthétiques et artificielles a révolutionné l'industrie textile. Jusque la fin des années 1970, l'évolution de la production de ces fibres s'est faite rapidement grâce à l'apparition successive de nouvelles fibres (Figure 2 et Figure 3). En 1905 la première fibre artificielle, la Viscose, est produite suivie en 1908 par le Cupro. Ce n'est que quelques années plus tard que les fibres issues de la pétrochimie virent le jour avec le poly(éthylène) en 1933, les élasthanes en 1937, le poly(amide) en 1938, le

poly(ester) en 1941, les acryliques en 1948, le poly(propylène) en 1956 et les poly(aramides) en 1960. Il a fallu attendre 1992 pour qu'apparaisse une nouvelle génération de fibres cellulosiques telles que les Lyocell ^[3].

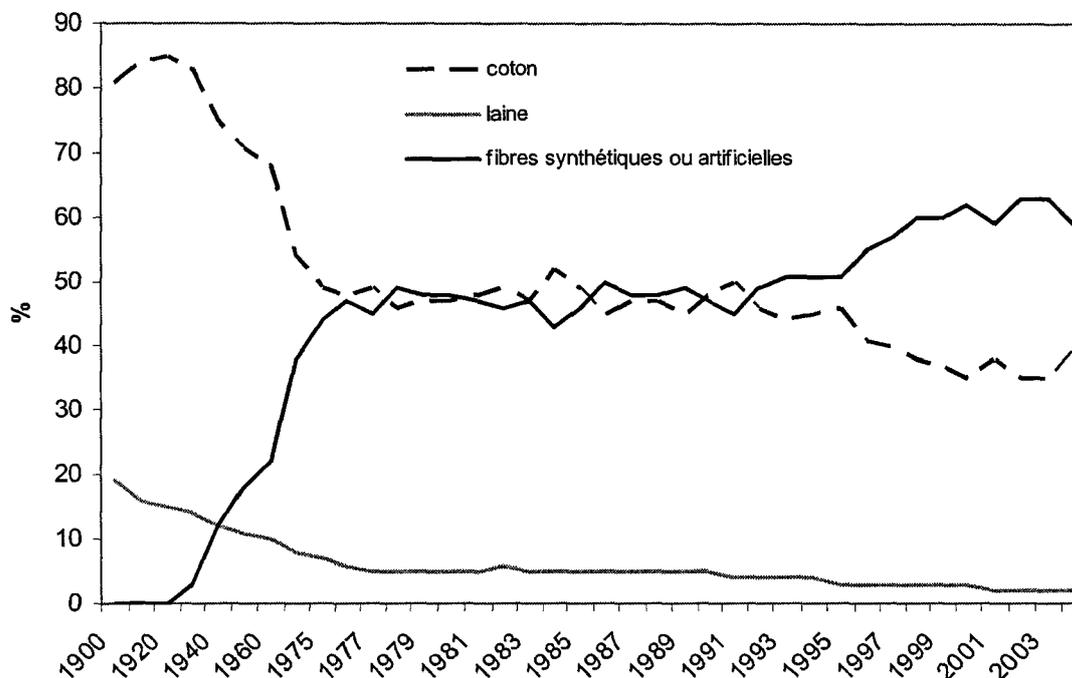


Figure 3 : Evolution de la production des différents types de fibres ^[2]

Les fibres synthétiques sont couramment utilisées car elles offrent de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'un coût de production faible. Leurs propriétés de surface ne sont pas en adéquation avec l'application finale. En effet, la surface des fibres polymériques est le plus souvent peu polaire et n'a donc pas la possibilité de créer des interactions avec d'autres éléments comme par exemple des enductions, apprêts ou liquides divers. C'est pour cela que les textiles synthétiques ont besoin d'une étape de modification de leur surface par une attaque chimique ou encore par greffage pour la rendre fonctionnelle. Les techniques couramment utilisées sont des attaques chimiques dans des solutions oxydantes pour rendre la matière hydrophile ou l'utilisation de produits auxiliaires qui favorisent les traitements. Il est aussi possible de modifier les textiles en appliquant des apprêts chimiques qui recouvrent les fibres d'une gaine de polymère ayant les fonctions désirées.

Ces traitements de surface classiques sont efficaces mais très polluants car ils nécessitent une grande quantité de liquide et de produits chimiques et donc généralement une forte pollution des rejets aqueux. De plus, ce traitement à l'humide nécessite de sécher le textile, donc une dépense importante d'énergie. Les restrictions quant aux rejets et à la consommation d'énergie font que les industriels cherchent sans cesse de nouvelles techniques

de traitement moins polluantes et moins nécessiteuses en énergie. Il faut compter pour des activités de prétraitement de la matière une consommation en eau de 50m^3 par tonne de matière textile traitée ^[4] en sachant que le traitement de l'eau pour une industrie textile coûte $0,34\text{€}/\text{m}^3$ ^[5] en moyenne. De plus, une consommation en énergie de $1,3\text{kWh}$ par kg d'eau à évaporer pour le séchage (séchoir infra-rouge) est à compter ^[6].

C'est dans ce contexte de mutation des procédés d'ennoblissement afin de répondre aux futures normes environnementales que le laboratoire GEMTEX (GENie et Matériaux TEXTiles) s'est équipé d'une unité de traitement par plasma atmosphérique sous air. Les traitements plasma permettent de modifier l'extrême surface des matériaux sans modifier leurs propriétés mécaniques et ce sans utilisation de liquide ou de produits chimiques puisque le traitement est réalisé par un gaz excité par un champ électrique. De ce fait le matériau en ressort complètement sec et aucune étape de séchage n'est à effectuer. La seule pollution résultante de ce type de traitement est la formation d'ozone. Heureusement l'ozone est facilement décomposable grâce à un catalyseur spécifique présent en sortie des extracteurs de gaz.

Le plasma est à l'heure actuelle très peu utilisé dans l'industrie textile car c'est une industrie très ancienne et fortement concurrencée. De ce fait les industriels sont frileux pour l'acquisition de nouvelles unités de traitement sans en connaître parfaitement l'impact sur le gain énergétique et écologique mais aussi sur la qualité des produits en sortie. L'objectif de ces travaux est d'étudier les possibilités qu'offre cette méthode de traitement pour des applications textiles et ainsi participer au développement de ces techniques dans les entreprises textiles. Ces travaux ont donc une facette « recherche fondamentale » dans l'étude et la compréhension des interactions polymères/plasma, mais aussi purement « recherche appliquée » dans l'étude des applications qui peuvent en découler pour l'industrie textile. C'est ce qui fait l'intérêt de cette étude : la dualité entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée des résultats observés pour des applications courantes de l'industrie textile.

Ce rapport de thèse s'articule autour de quatre chapitres. Les deux premiers étant plus axés sur des données bibliographiques et les deux seconds sur l'étude expérimentale.

Le premier chapitre est consacré à un état de l'art des procédés par plasma pour tous les matériaux polymériques. Des généralités sur l'état plasmatique lui-même ainsi qu'une description des divers types de machine permettant la réalisation de ces traitements seront présentées. Une approche plus physique des décharges dans les gaz sera effectuée afin de mettre en évidence les paramètres importants pour l'obtention d'un plasma homogène, suivie d'une approche chimique mettant en lumière les espèces chimiques créées dans les plasmas et leurs impacts sur les polymères. Une synthèse bibliographique des travaux publiés dans la littérature concernant le traitement par plasma des matériaux polymériques et des textiles a été réalisée afin de donner une idée des modifications pouvant être obtenues avec les traitements plasma.

Le second chapitre s'intéresse plus particulièrement aux méthodes de caractérisation des matériaux traités. Il regroupe aussi bien des généralités sur les propriétés chimiques de surface (adhésion, mouillage ...), sur les techniques d'observation microscopique (Microscopie Electronique à Balayage, Microscopie à force atomique ...) ou encore sur des aspects plus mécaniques (Résistance mécanique, Nano-indentation ...). C'est aussi dans ce chapitre qu'est décrit la machine que nous avons utilisée pour la réalisation des traitements par plasma sous air avec ou sans pulvérisation d'un aérosol.

Le troisième chapitre consiste en l'étude de l'impact des traitements plasma sur un film de poly(propylène). L'intérêt de cette étude est de déterminer, sur un matériau simple, l'impact de notre système de traitement à la surface d'un matériau. De plus le choix de travailler sur un film permet de s'affranchir de la structure du matériau et ainsi d'en faciliter son étude. La chimie de surface et les propriétés mécaniques du film de poly(propylène) furent étudiées ainsi que les modifications topographiques et mécaniques consécutives aux traitements plasma. Cette étude sera le point de départ à la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des traitements des polymères par plasma. Il a été possible de déterminer les paramètres les plus importants pour l'obtention des traitements les plus efficaces.

C'est dans le quatrième chapitre que nous aborderons les traitements sur textiles. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de la structure des matériaux (film, tissu et non-tissés) sur leur oxydation et leurs propriétés de surface après traitement plasma.

Ensuite, nous étudierons l'influence de la nature chimique du polymère. Pour cela nous comparerons des nontissés spunlace en poly(ester) de nature différente : l'un en poly(éthylène téréphtalate) et l'autre en poly(lactide).

L'impact des traitements plasma sur l'adhésion entre des résines silicone et des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) sera aussi étudié. Nous nous sommes aussi attardés sur la modification des propriétés tinctoriales des tissus de poly(éthylène téréphtalate) et de poly(amide) après des traitements par plasma. Nous étudierons aussi l'impact des prétraitements sur l'adhésion des apprêts fluorés appliqués par foulardage.

C'est aussi dans ce chapitre que nous introduirons l'une des possibilités de cette machine qui est la pulvérisation de produits chimiques dans la décharge plasma. Dans un premier temps, nous étudierons l'impact de la pulvérisation de molécules « simples » dans la décharge sur les propriétés de surface d'un tissu de poly(ester) puis, dans un second temps, l'impact de la pulvérisation d'une dispersion de fluoropolymères. Grâce à cette pulvérisation de fluoropolymère une nano-enduction d'un tissu de polyester sera réalisée rendant la matière hydrophobe en utilisant une quantité infime de produit chimique.

Les traitements plasma ont aussi été étudiés comme prétraitement de la matière avant une étape de foulardage d'apprêts fluorés permettant la déperlance. L'impact de ce prétraitement sur le taux d'emport et la tenue de l'apprêt lors des lavages a été étudié.

¹ <http://www.eupcplasticseurope.org>

² <http://www.cirfs.org>

³ S. Solarski, *Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites*, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1, (2006)

⁴ *Flux de pollution - Effluents aqueux*, Industrie textile – environnement et énergie, Dossier de l'Ademe et de l'institut textile de France (1997)

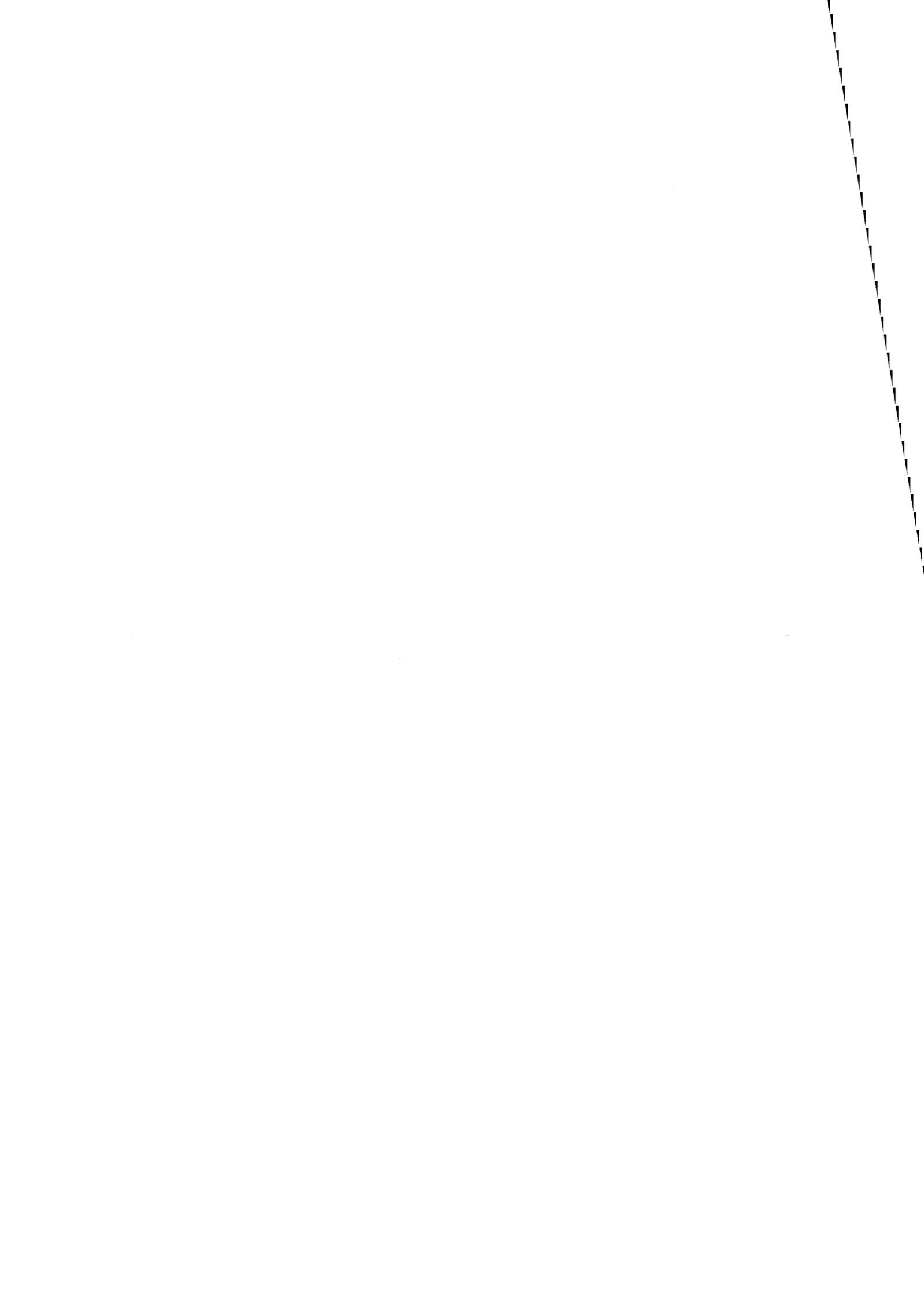
⁵ P. Augeraud et M. Touaty, *Consommation de l'eau dans les secteurs industriels*, Ministère de l'écologie et du développement durable (2002)

⁶ *Utilisation de l'énergie thermique*, Industrie textile – environnement et énergie, Dossier de l'Ademe et de l'institut textile de France (2002)

CHAPITRE I

-

ÉTAT DE L'ART SUR L'UTILISATION DU PLASMA POUR LE TRAITEMENT DES MATERIAUX



I- LE PLASMA

I-1. Généralités

Le plasma est le 4^{ème} état de la matière. Il représente plus de 95% de la matière dans l'univers.

Sous sa forme la plus stable, la matière se trouve à l'état solide. Si l'on augmente l'énergie interne de ce solide, il passe sous forme liquide, puis si de l'énergie est encore ajoutée, il passe sous forme gazeuse. Ce gaz, si on le surexcite, c'est à dire si nous lui apportons une forte énergie, il passe sous forme plasmatique. La matière va donc passer par différents états d'organisation moléculaire, du plus ordonné pour le solide au plus désordonné pour le plasma.

(Figure 1)

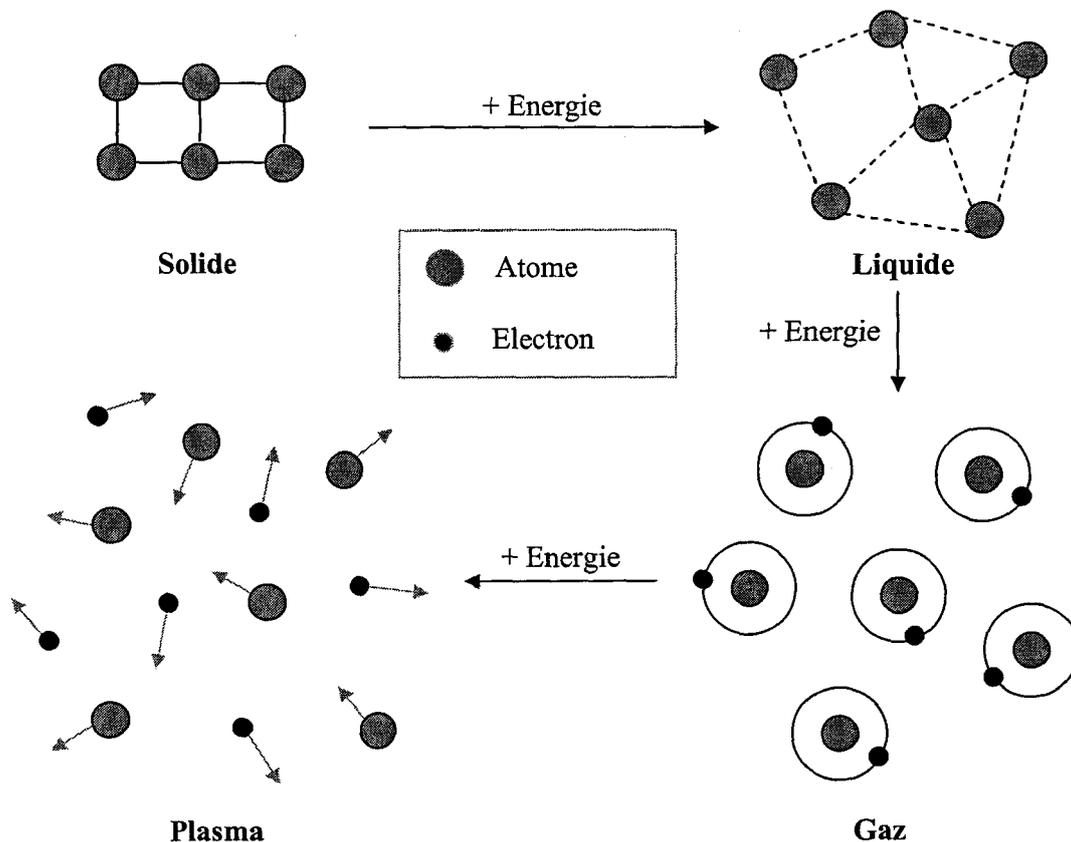


Figure 1 : Représentation des quatre états de la matière ^[1]

Les réactions chimiques ayant lieu lors du passage de sa forme gazeuse à sa forme plasmatique sont très complexes. En effet, la forte excitation engendrée par l'apport d'énergie perturbe totalement l'organisation de la matière. Dans un premier temps, un électron d'un

atome va capter cette énergie puis, lorsqu'il aura atteint une énergie suffisante, va pouvoir se libérer de l'attraction du noyau atomique. On a donc l'apparition d'un cation et d'un électron libre. Cet électron libre va rencontrer dans sa course un autre atome qu'il va percuter. Cette collision va engendrer la création d'un nouvel électron libre et d'un nouveau cation. C'est de cette réaction en chaîne que se forme l'état plasmatique (*Figure 2*)

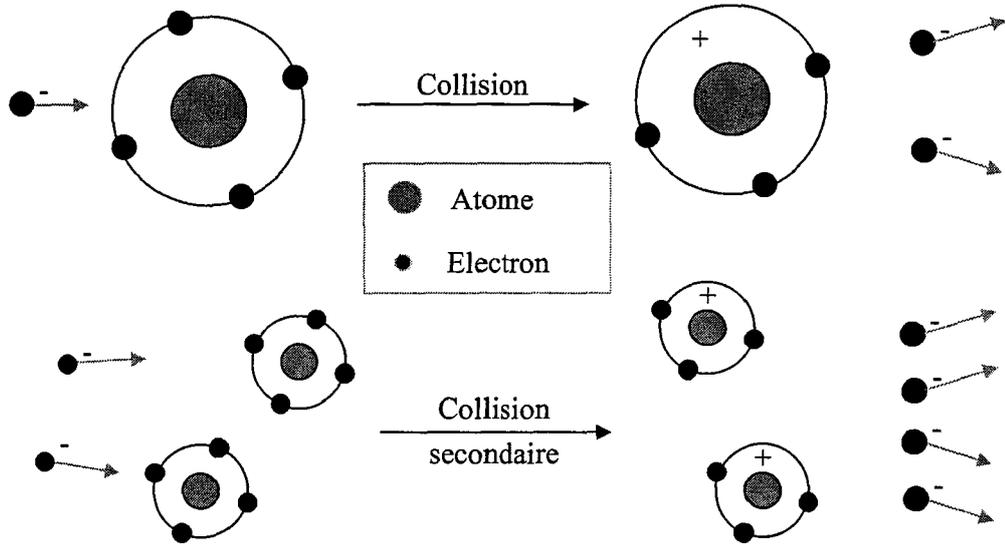


Figure 2 : Principe des réactions en chaîne lors de la formation d'un plasma ^[1]

Mais les collisions électron/atome ne sont pas les seules à avoir lieu dans un plasma, il existe aussi des collisions de type particule chargée/particule chargée et particule neutre/particule neutre. Outre la présence d'ions et d'électrons libres, les plasmas sont aussi composés d'atomes à l'état initial, d'atomes à l'état métastable, de radicaux mais aussi d'énergie sous la forme de radiations (UV invisible et visible le plus souvent, de lumière mais aussi de chaleur) (*Figure 3*). Dans leur globalité, les plasmas sont quasi-neutres électriquement parlant.

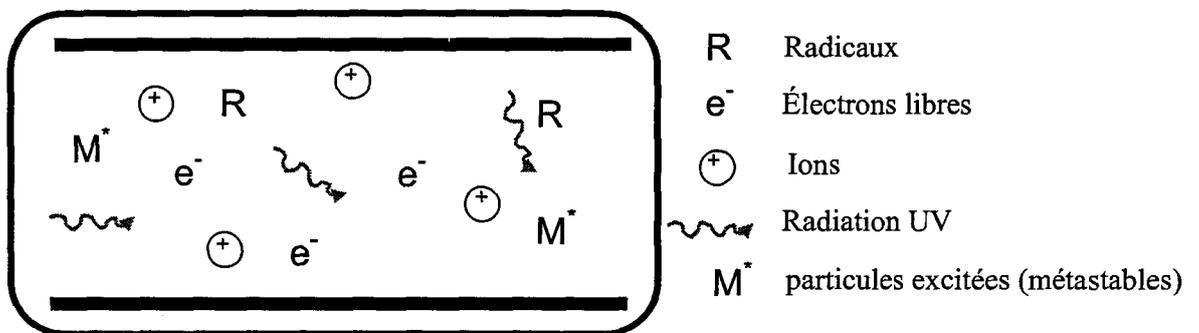


Figure 3 : Constituants d'un plasma

Malgré la forte énergie nécessaire à sa création, le plasma n'est pas uniquement présent à l'état naturel dans l'espace interstellaire et les étoiles mais il est aussi présent sur Terre. On le retrouve sous la forme du feu, des éclairs ou encore des aurores boréales. Le feu pourrait donc être considéré comme le premier plasma créé artificiellement par l'homme. Les plasmas peuvent être classés en trois grandes familles selon leur température et leur densité de charges (*Figure 4*) :

- Les plasmas chauds (*a*)
- Les plasmas thermiques (*b*)
- Les plasmas froids (*c*)

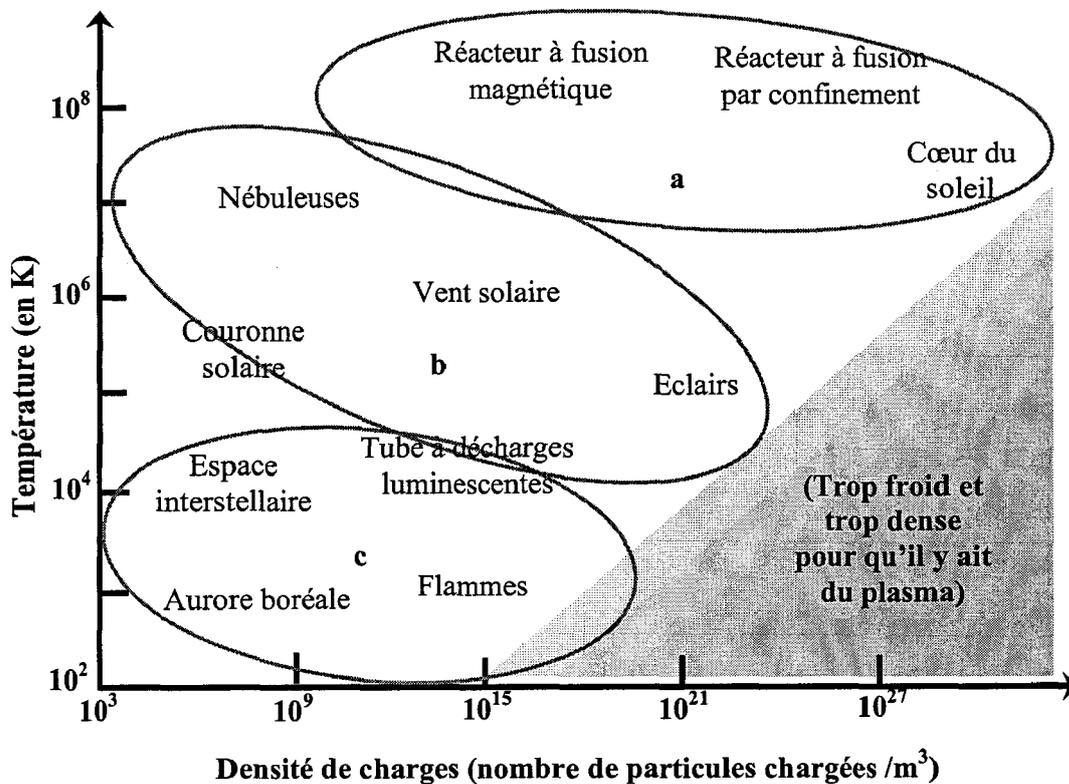


Figure 4 : Diagramme de classification des plasmas
a) les plasmas chauds, b) les plasmas thermiques et c) les plasmas froids^[1]

La forte réactivité chimique des plasmas est utilisée industriellement depuis plusieurs années pour le traitement des surfaces et la soudure des métaux.

I- 2. Les plasmas industriels

Les plasmas étant des gaz fortement énergiques et réactifs, l'intérêt de les utiliser industriellement s'est très vite fait ressentir. Différentes générations de machines ont vu le jour en quelques dizaines d'années, allant de l'utilisation de plasmas chauds à celle des plasmas froids (qu'ils soient sous pression réduite ou à pression atmosphérique).

Tout d'abord étudiés en laboratoire il y a maintenant une soixantaine d'années, les plasmas sont entrés dans le monde industriel dans les années 1960 pour des applications en électronique (plasma à pression réduite). Outre les plasmas à pression réduite, l'industrie a aussi utilisé les plasmas chauds sous forme de torches à plasma. Ces torches sont essentiellement utilisées en métallurgie pour diverses applications telles que la soudure, le dépôt de revêtements en céramique, la destruction des déchets ou la purification des gaz ^[2 et 3].

Depuis les années 1980, les plasmas sont utilisés pour le traitement des surfaces métalliques et bien plus tard (fin des années 1990) pour les surfaces polymériques. Les premiers systèmes consistaient en l'utilisation des plasmas chauds sous forme d'une torche à plasma mais ces techniques sont utilisables uniquement pour les traitements des matériaux résistants à la chaleur (métaux, céramiques ...). Les développements suivants ont engendré l'apparition dans la sphère industrielle des plasmas froids.

Ces plasmas peuvent servir au traitement de matériaux plus sensibles à la chaleur tels que les polymères. Dans un premier temps, ils étaient cantonnés à des applications sous vide ou à pression réduite (de 10 à 500 Pa) mais le développement des techniques a permis d'obtenir de plasmas froids à pression atmosphérique.

L'apparition des techniques de traitement par plasma dans l'industrie textile ne remonte qu'à 10 ans de cela, dans un premier temps avec des techniques de traitement en discontinu, puis plus récemment avec des techniques en continu dites « on-line ». ^[4]

Les plasmas à pression réduite ont pour avantage l'utilisation d'un gaz plasmagène chimiquement contrôlé car, dans ce cas, le gaz utilisé est injecté par l'opérateur dans l'enceinte plasma dans la proportion désirée, mais a pour principal désavantage des traitements discontinus. En effet les matériaux à traiter sont placés dans une enceinte fermée hermétiquement qu'il faudra mettre sous vide et ensuite remplir à la pression désirée avec le

gaz plasmagène. La méthode conduit donc à des traitements efficaces mais des coûts de production élevés inhérents aux traitements discontinus (manutention importante, temps...), des vitesses de traitement faibles et un gros investissement matériel (pompe à vide ...).

Les plasmas à pression atmosphérique ont pour avantage de pouvoir être utilisés en continu et de s'intégrer parfaitement dans une ligne de production car le système est complètement ouvert. Ces machines plasma sont donc beaucoup plus rapides pour traiter les matériaux car ils ne nécessitent pas de mise sous vide. Mais ils ont pour inconvénients l'utilisation d'un gaz plasmagène beaucoup moins bien contrôlé chimiquement du fait du caractère « ouvert » de l'enceinte de génération du plasma mais aussi l'utilisation d'une puissance électrique plus importante pour générer un plasma à partir d'un gaz à pression atmosphérique. En travaillant à pression atmosphérique, la distance inter-électrode est plus réduite. Il n'est donc pas possible de traiter des matériaux épais. Les traitements à pression atmosphérique sont moins énergétiques ce qui rend les polymérisations de monomères dans le plasma très difficiles.

De plus, pour des raisons environnementales, tous les gaz ne peuvent pas être utilisés dans ce type de machines en raison de risques de pertes de gaz dans l'environnement. Pour palier ces problèmes, il existe des générateurs de plasma à pression atmosphérique alliant la technologie des plasmas à pression réduite, c'est à dire une enceinte hermétique pour la génération du plasma permettant le contrôle rigoureux du gaz plasmagène, et un générateur permettant la création du plasma à pression atmosphérique. Ces systèmes sont relativement performants lors de l'utilisation de gaz toxiques et permettent un contrôle rigoureux des traitements réalisés. Mais ils sont une fois de plus de type discontinu, ce qui représente un frein considérable pour les industries textiles et plasturgiques qui ont besoin de systèmes rapides et peu onéreux.

Diverses méthodes d'excitation des gaz peuvent être utilisées pour l'obtention d'un plasma. [1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7] Elles peuvent être obtenues :

- par décharges électriques à faible fréquence (généralement 50 à 450 kHz)
- par radiofréquence (généralement 10 à 30 MHz)
- par induction
- par micro-ondes (généralement de 400 MHz à 3 GHz)

Diverses entreprises Européennes commercialisent des systèmes de traitement par plasma. EUROPLASMA (Belgique), P2i (Angleterre) et MASIONI (Italie) sont principalement portées sur le domaine des plasmas à pression réduite alors que DOW CORNING (Irlande), AHLBRANDT (Allemagne) et ACXYS (France) quant à eux sont spécialisées dans les systèmes plasma à pression atmosphérique. Cette liste est bien entendu non exhaustive.

Les plasmas à pression atmosphérique en enceinte « ouverte » reposent sur trois types de décharges. Elles peuvent être de type Corona, Décharges à Barrière Diélectriques (DBD) ou à décharges lumineuses. Ces trois types de décharges seront décrits plus précisément dans le paragraphe suivant.

II- LES PLASMAS A PRESSION ATMOSPHERIQUE OBTENUES PAR DECHARGES ELECTRIQUES

II- 1. Présentation des différents systèmes

Les machines plasma à pression atmosphérique peuvent être différenciées selon trois technologies différentes ^[6, 7, 8, 9] :

- « Décharges Corona »
- « Décharges à Barrière Diélectrique » (DBD)
- « Décharges lumineuses » communément appelées Atmospheric Plasma Glow Discharge (APGD)

Pour tous ces systèmes, une différence de potentiel est appliquée entre une électrode et une contre-électrode métallique. C'est cette différence de potentiel qui va exciter le gaz et le porter dans un état plasmagène. Les plasmas à pression atmosphérique sont peu ionisés mais contiennent une forte densité d'électrons en comparaison avec les plasmas obtenus à pression réduite. Malgré le fait que ces plasmas sont froids, les électrons qui les composent sont très énergétiques et donc très chauds (*Tableau 1*).

	Fréquence électrique	Densité électronique (e ⁻ /cm ³)	Température des électrons (K)
Corona	Quelques Hz	10 ⁸	100 000
DBD	1 à 100 kHz	10 ¹⁰	20 000 à 50 000
APGD	2 à 60 MHz	10 ¹¹ -10 ¹²	10 000 à 20 000

Tableau 1 : Quelques données physiques des plasmas ^[9]

Les machines réalisant des décharges de type corona sont composées d'électrodes asymétriques, c'est-à-dire qu'au moins l'une des électrodes présente des aspérités de surface comme par exemple des pointes (*Figure 5a*). On a donc formation de zones ayant un potentiel électrique plus important au niveau des aspérités. Ceci favorise la formation d'arcs électriques reliant l'électrode et la contre-électrode. Le plasma obtenu est donc fortement hétérogène et les électrons libres le constituant sont très chauds (*Tableau 1*). Ceci entraîne donc des

traitements par point qui lors de traitements de matériaux fragiles peut entraîner la formation de zones dégradées par la chaleur.

Les machines par décharges à barrière diélectrique (DBD) sont quant à elles constituées d'électrodes recouvertes d'un matériau diélectrique (*Figure 5b*). Ce diélectrique permet d'homogénéiser le potentiel électrique sur la totalité de la surface des électrodes et donc d'obtenir une décharge plus homogène. En réalité il y a aussi formation d'arcs électriques mais plus fins et en plus grand nombre. De ce fait, la décharge est considérée comme homogène. De plus, pour soutenir cette homogénéité, une fréquence électrique plus importante est nécessaire. Il en résulte un plasma avec une densité d'électrons plus importante mais une température de ces électrons plus faible (*Tableau 1*). On a donc une réduction des phénomènes de dégradation des matériaux lors de traitements à forte puissance.

Les machines à décharges lumineuses (APGD) utilisent des électrodes métalliques (*Figure 5c*). Ici l'homogénéité n'est pas obtenue grâce à un matériau diélectrique mais par une fréquence électrique très importante. Le plasma obtenu a une densité d'électrons plus forte et une température de ces électrons plus faible que ceux déjà présentés précédemment (*Tableau 1*). Avec cette méthode, l'espace entre les électrodes peut être beaucoup plus grand. Par contre il est recommandé de travailler avec un gaz plasmagène tel que l'hélium. En effet, bien que l'hélium soit un gaz difficile à exciter sous forme plasmagène, sa forme plasmatique est très stable (contrairement au dioxygène par exemple).

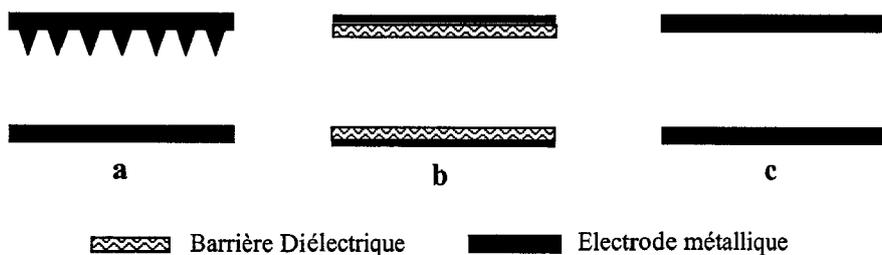


Figure 5 : Schémas simplifiés des systèmes DBD et Corona
a) système Corona, b) système DBD, c) système APGD

Pour des applications « textiles », trois types de machines sont communément rencontrés ^[9, 10] :

➤ Système hybrides Corona/DBD

C'est le système le plus simple à mettre en œuvre et à utiliser. Il utilise une fine électrode et une contre électrode toutes deux recouvertes d'un matériau diélectrique (céramique, verre...) (*Figure 6*). Les électrodes sont très fines mais peuvent atteindre 10m de long.

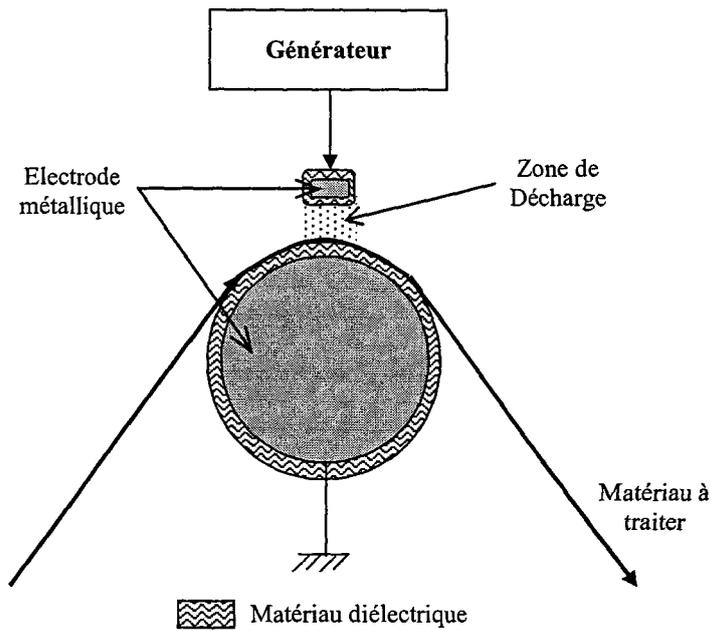


Figure 6 : Système hybride Corona/DBD

La distance inter-électrodes est relativement faible car elle est le plus souvent comprise entre 1,5 et 6 mm. La puissance électrique est de 1 à 10 kV et la fréquence entre 10 et 50 kHz. Tout type de gaz peut être utilisé mais la plupart du temps c'est l'air qui est utilisé.

➤ Système DBD

La décharge est réalisée entre deux larges électrodes (pouvant atteindre quelques mètres carrés) parallèles l'une par rapport à l'autre (Figure 7).

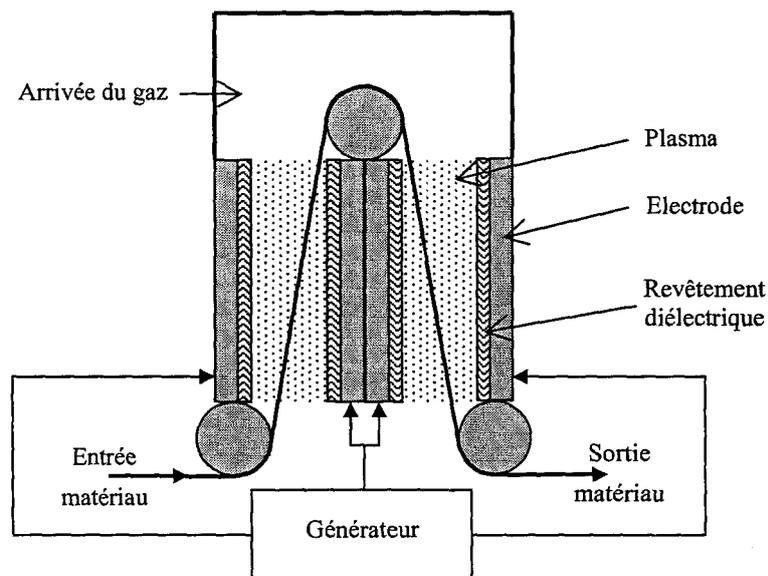


Figure 7 : Système DBD

Ici l'espace inter-électrodes est plus élevé que pour les systèmes hybrides Corona/DBD. En effet un espace de 6 à 10 mm est facilement atteint. Les gaz utilisés pour ce type de décharges sont l'hélium, l'argon et le diazote. Ici le matériau est traité sur les deux faces car il n'est plaqué contre aucune électrode mais passe directement au milieu du plasma.

➤ Système APGD

Ici le plasma est généré entre deux électrodes métalliques (*Figure 8*). Pour ces systèmes, la contre électrode a besoin d'être refroidie par une circulation d'eau. Le matériau à traiter ne passe pas directement entre les deux électrodes. Ici le plasma créé est pulsé vers la matière. On a donc un traitement avec un plasma dit « plasma post-décharge ». Ce système de traitement plasma post-décharge à pression atmosphérique requiert un plasma très stable. Le gaz plasmagène utilisé est donc l'hélium car il a la particularité d'être très stable sous sa forme plasmatique.

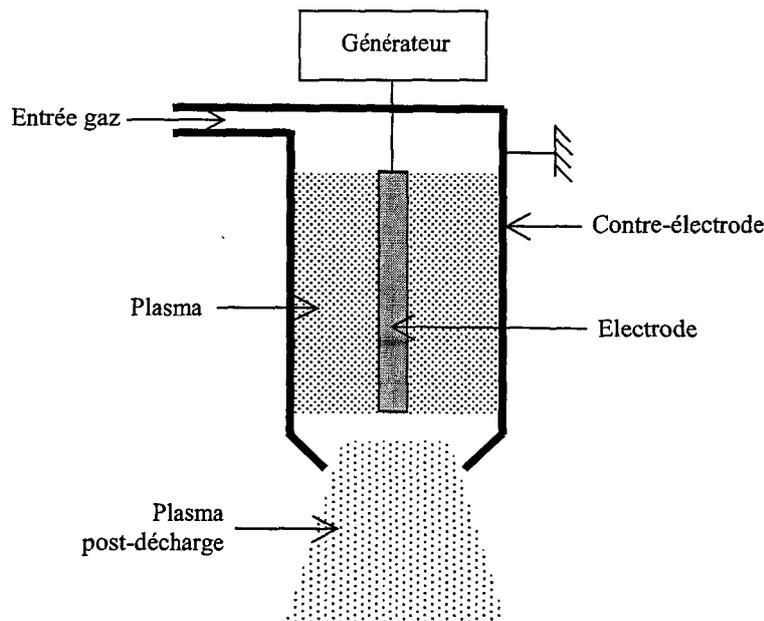


Figure 8 : Système APGD

Par contre, ce système ne traite qu'une face des matériaux à la fois et ne traite que des zones relativement restreintes.

II- 2. Principe de la formation des décharges contrôlées par Barrière Diélectrique

Si un champ électrique assez intense est appliqué à un gaz, celui-ci va devenir plus ou moins conducteur jusqu'à l'obtention d'électrons et d'ions permettant la conduction relative du milieu ^[11].

Dans le cas des systèmes de type DBD, le principe de création du plasma à partir d'un gaz plasmagène est simple et repose sur son excitation par un fort potentiel électrique entre une électrode et une contre-électrode toutes deux recouvertes d'un matériau diélectrique. La contre-électrode est raccordée à la masse et l'électrode est alimentée par un courant alternatif. La configuration du couple électrode / contre-électrode peut être de différents types (Figure 9).

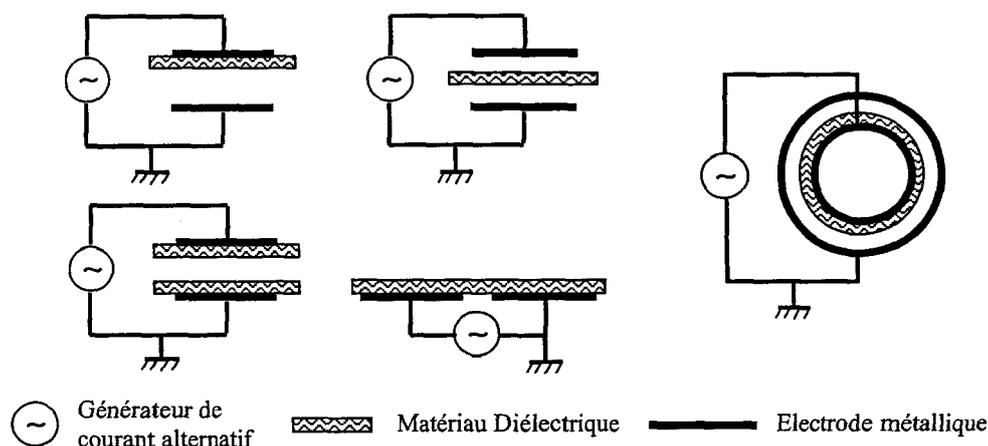


Figure 9 : Configurations de divers appareillages DBD

Le matériau diélectrique recouvre soit l'électrode seule, soit l'électrode et la contre-électrode ou, si le matériau à traiter est isolant, c'est lui qui fait office de matériau diélectrique. Le plus souvent l'électrode est recouverte d'un diélectrique en verre, en quartz ou en céramique. ^[6, 8 et 12]

L'application d'une différence de potentiel entre l'électrode et la contre électrode à pression atmosphérique conduit à la formation d'une multitude de claquages électriques menant à des fronts d'ionisation (ou streamers) qui forment ensuite une micro-décharge sous forme d'un arc électrique. La Figure 10 montre les 4 étapes de formation d'une micro-décharge. ^[8, 13 et 14]

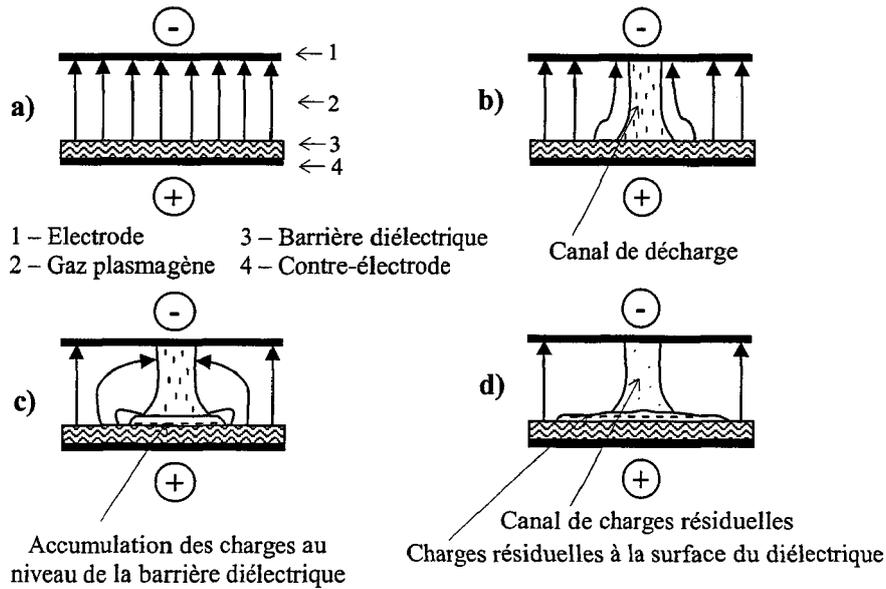


Figure 10 : Développement d'une micro-décharge

a) Phase de Townsend, b) Phase d'ionisation, c) phase de concentration des charges et d) phase de terminaison [8]

Si la différence de potentiel est assez forte et l'espace inter-électrodes de taille convenable (quelques millimètres), il y a formation de claquages électriques. En effet, pour une distance inter-électrodes (d) trop faible, il n'y aura pas assez de molécules pour que l'ionisation puisse avoir lieu. A contrario, une valeur de d trop importante a pour effet d'accumuler trop de molécules et donc d'empêcher les électrons produits d'avoir une énergie suffisante pour obtenir l'ionisation. On appelle ceci la phase de Townsend (Figure 10 a). Cette valeur de d doit être déterminée en fonction de la nature du gaz utilisé ainsi que de la pression à laquelle la décharge a lieu (P). Les paramètres sont liés entre eux grâce à l'équation de Townsend (Eq. 1) et par le critère de Raether (Eq. 2). [12 et 15] C'est ce paramètre Pd qui détermine si l'initiation de la décharge est possible ou non.

$$Pd = \frac{1}{\alpha/P} + \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

$$(\alpha/P)Pd = \ln(4\pi \epsilon_0 E_0 \lambda_e / e) + \ln d \quad \text{Eq. 2}$$

α est le premier coefficient de Townsend et γ est le second, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, E_0 la valeur du champ électrique appliqué, λ_e est le libre parcours moyen d'un électron et e la charge électronique. Dans le cas d'une décharge sous air à pression atmosphérique le terme $\ln(4\pi\epsilon_0 E_0 \lambda_e / e) = 20$ en unité mksa. [12 et 15]

Le claquage électrique résulte de la faible mobilité des ions vis à vis des électrons. Les électrons primaires créés vont migrer rapidement vers l'anode alors que les cations vont rester

dans l'espace inter-électrodes. ^[12 et 16] Les électrons primaires, lors de leur déplacement vers l'anode vont rencontrer d'autres atomes qui vont, lors de la collision, se dissocier en d'autres électrons et ions. C'est la succession de ce phénomène qui entraîne une avalanche et ainsi l'apparition d'un streamer (*Figure 10 b*). Le temps de claquage (τ_c), c'est à dire le temps nécessaire pour que la transition avalanche-streamer se fasse dépend lui aussi de la pression, de la nature du gaz plasmagène ainsi que de la tension appliquée (*Eq. 3*).

$$\tau_c = \frac{d}{u_e} = \frac{\alpha d}{V_i} = \frac{d}{\mu E} \quad \text{Eq. 3}$$

Où u_e est la vitesse de dérive électronique, v_i la fréquence d'ionisation et μ la mobilité électronique au champ local E . ^[12]

Les électrons vont migrer dans ce canal de décharge et s'accumuler au niveau de l'anode (*Figure 10 c*) pour ensuite être compensés. On assiste donc à la phase de terminaison du phénomène de micro-décharge (*Figure 10 d*). Le temps de vie moyen d'une micro-décharge est de 10^{-9} s. ^[8]

Le diélectrique n'influe pas réellement sur le mécanisme de claquage électrique, il évite uniquement l'apparition d'arcs électriques. En effet, dès l'arrivée du streamer au niveau de la cathode, la charge du diélectrique induit l'extinction de la décharge. Ceci évite aux streamers de se regrouper et de former un arc électrique. Les micro-décharges sont donc indépendantes et isolées les unes des autres mais leur densité et vitesse de formation/terminaison est tellement élevée que la décharge est considérée comme homogène. De plus, le très faible temps de vie du streamer permet de garder une température du gaz plasmagène relativement basse. La pression du gaz plasmagène a une influence sur la quantité et la taille des streamers générés. En effet plus la pression est forte, plus la densité de streamers sera importante et plus le rayon du canal de décharge sera petit. ^[17]

Le passage d'un streamer à une décharge lumineuse homogène est représenté schématiquement sur la Figure 11. Avec r représentant le rayon de l'avalanche électronique lors du passage sous sa forme de streamer et Z_{crit} la taille critique de l'avalanche à partir de laquelle le streamer apparaît. ^[15]

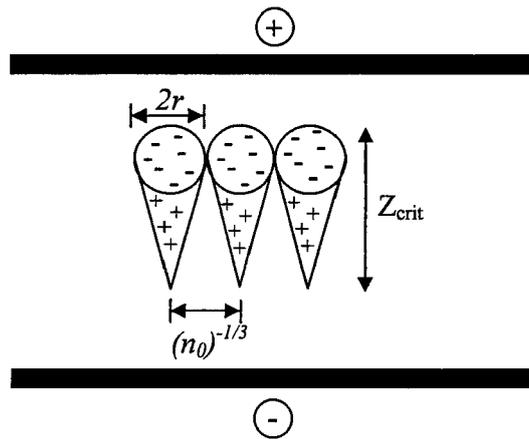


Figure 11 : Représentation d'avalanches primaires juste avant la phase de formation des streamers ^[8 et 15]

Pour que le plasma soit considéré comme homogène, il faut que l'avalanche électronique issue de deux électrons voisins se superpose au moment de la formation du streamer. Il faut pour cela que le rayon de l'avalanche soit d'une taille suffisante afin de répondre à l'équation 4.

$$r > (n_0)^{-1/3} \quad \text{Eq. 4}$$

L'homogénéité du plasma peut être décrite par la densité d'ionisation. Le calcul de la densité minimale d'ionisation (n_0) nécessaire à la non-formation de streamers isolés est donné par la relation Eq. 5.

$$n_0 = \left[\frac{2}{3} \lambda_e Z_{crit} \frac{c_e}{\mu_e} \right]^{-3/2} \quad \text{Eq. 5}$$

c_e est la vitesse thermique électronique.

Les caractéristiques d'une micro-décharge sont regroupées dans le Tableau 2. ^[12]

Durée (ns)	1 – 10
Rayon d'un filament (mm)	0.1
Densité de courant (A.cm ⁻²)	100 – 1000
Densité électronique (cm ⁻³)	10 ¹⁴ – 10 ¹⁵
Energie électronique moyenne (eV)	1–10

Tableau 2 : Caractéristiques physiques d'une micro-décharge

II- 3. Chimie des plasmas à pression atmosphérique sous air

La vitesse de déplacement d'une molécule dans un gaz (\bar{c}) dépend de la température (T) mais aussi de la masse de la molécule (M)^[18].

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad \text{Eq. 6}$$

avec k étant la constante de Boltzmann soit $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

L'énergie cinétique de cette même molécule (E_k) dans un gaz est donc fonction de la température de ce gaz selon l'équation suivante :

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \text{Eq. 7}$$

C'est cette vitesse de molécules, et donc la température (Eq. 6), qui va déterminer la fréquence des collisions (ν) entre les molécules présentes dans le plasma selon l'équation suivante :

$$\nu = \sqrt{2} n_g \sigma_c \bar{c} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec n_g correspondant au nombre de molécules présentes par unité de volume de gaz.

Cette fréquence de collision est très importante car c'est de ces collisions que découle la formation des espèces réactives du plasma.

L'énergie nécessaire pour arracher un électron d'une molécule ou d'un atome est le potentiel d'ionisation. L'énergie de dissociation correspond à l'énergie nécessaire pour casser une molécule en plusieurs parties. Le Tableau 3 montre que l'énergie de dissociation est le plus souvent plus faible que le potentiel d'ionisation. Il en résulte donc dans les plasmas à une plus grande proportion en atomes dissociés^[18].

Atome ou molécule	Potentiel d'ionisation (eV)	Energie de dissociation (eV)
H	13,6	-
He	24,6	-
O	13,6	-
F	17,4	-
Cl	13,0	-
H ₂	15,6	4,5
O ₂	12,5	5,1
Cl ₂	13,2	2,5
C ₆ H ₆	9,6	-

Tableau 3 : énergie potentielle et de dissociation de divers atomes et molécules de gaz ^[18]

Lors de ces travaux, nous avons travaillé avec des décharges dans l'air ambiant. Ces décharges ont été étudiées par de nombreux chercheurs. L'air ambiant peut être considéré comme un mélange N₂/O₂/H₂O dans des proportions 79/20/1. ^[19]

Dans un premier temps, il y a excitation et ionisation par les électrons des molécules de N₂ et d'O₂, voire même leur dissociation : ^[19, 20, 21 et 22]



N₂^{*} et O₂^{*} représentent les formes excitées des molécules de N₂ et d'O₂. Ce sont des états métastables.

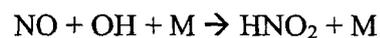
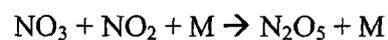
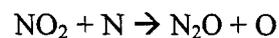
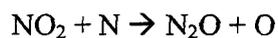
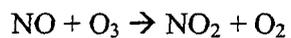
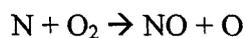
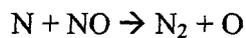
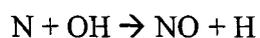
Ces formes métastables peuvent réagir avec les constituants du plasma ^[19, 21 et 23] :



Les ions vont aussi réagir dans le plasma ^[19, 23 et 24] :



Il y a aussi des réactions d'oxydation des atomes d'azote qui entraînent la formation de molécules de type N_xO_y [19, 20, 24, 25, 26, 27 et 28] :



La première utilisation des plasmas à pression atmosphérique fut la génération d'ozone. [8 et 29] La réaction principale menant à la formation de l'ozone est la suivante :



Ont été détaillées ici uniquement quelques réactions relatives à des plasmas sous air. Bien entendu, tout type de gaz peut être utilisé et ont été étudiés dans la littérature comme par exemple les mélanges $N_2/SiH_4/N_2O$ [30], N_2/H_2 [22], NO_2/He [28] mais aussi des gaz rares comme, par exemple, l'hélium [24 et 31]

III- MODIFICATION DES SURFACES POLYMERIQUES PAR PLASMA

III- 1. Généralités

Le monde des matériaux a fortement évolué ces cinquante dernières années avec l'apparition des polymères et leur utilisation de plus en plus importante dans l'industrie. Ces matériaux ont de nombreuses qualités intrinsèques telles que leur résistance, leur légèreté, leur facilité de mise en œuvre, leur prix attractif ... mais ont, pour la plupart, un désavantage majeur : leur faible énergie de surface. En effet les polymères ont peu d'interactions avec d'autres éléments chimiques, qu'ils soient solides ou liquides. Il est donc nécessaire de modifier chimiquement et parfois physiquement la surface de ces polymères pour leur donner une fonctionnalité plus attractive. Ces modifications ne doivent avoir lieu qu'en surface pour ne pas dénaturer les propriétés intrinsèques du matériau. Les technologies par plasma semblent de bons challengers pour répondre à cette exigence. Nous allons donc étudier dans cette partie l'impact des traitements plasma sur la surface des polymères.

Les particules fortement énergétiques (métastables, radicaux et électrons libres) ainsi que les photons présents dans le plasma vont avoir une interaction très importante avec les polymères en engendrant principalement des réactions dites radicalaires. Quatre effets principaux peuvent être mis en avant suivant la nature du gaz utilisé mais aussi le type de polymère traité. Ces effets peuvent être ^[3,4] :

- Nettoyage de surface : Elimination des contaminants.
- Ablation et « gravure » : Création de groupements de faible cohésion ou élimination d'espèces chimiques sous forme de gaz et donc modification de la topographie de surface des polymères
- Réticulation intermoléculaire : Création de liaisons entre les chaînes macromoléculaires de surface
- Modification de la chimie de surface : réaction entre les radicaux créés à la surface du polymère et les radicaux présents dans le plasma

La Figure 12 représente schématiquement les différentes réactions pouvant avoir lieu à partir de la création de radicaux à la surface des polymères. Ces radicaux apparaissent lors de

coupures de liaisons chimiques suite à la collision entre un élément fortement énergétique du plasma et la surface du matériau.

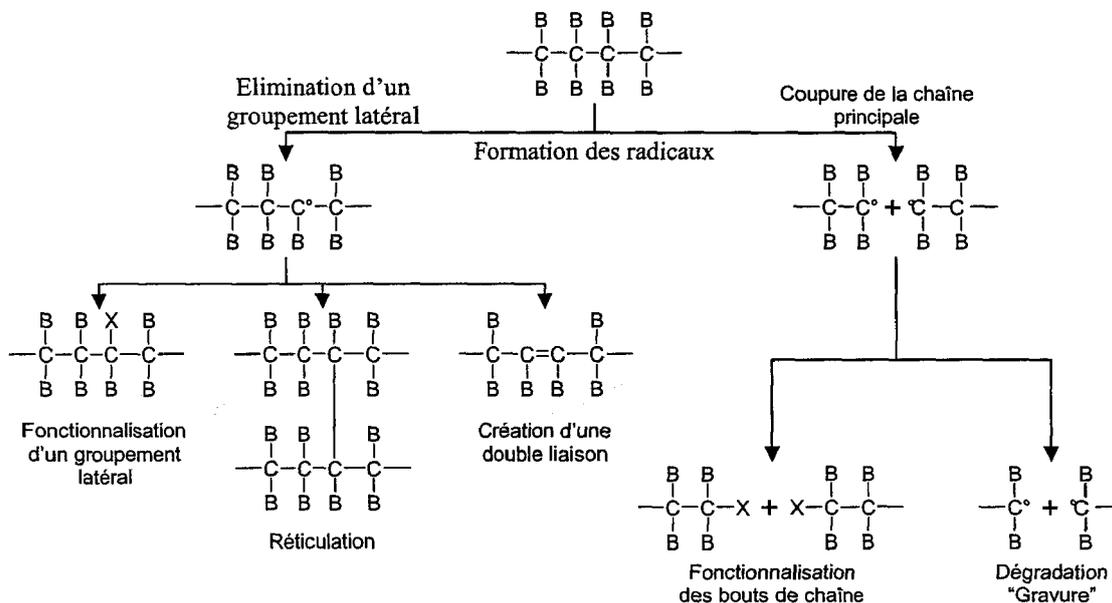


Figure 12 : Modifications engendrées par les traitements plasma à la surface des polymères (B : Groupements latéraux initiaux du polymère et X : nouveau groupement créé) ^[12]

Outre ces réactions avec les polymères, d'autres phénomènes peuvent être observés. Ils sont regroupés de manière générale ci-dessous ^[18]:

Adsorption	$A + (s) \rightarrow A(s)$
Désorption	$A(s) \rightarrow A + (s)$
Adsorption dissociative	$AB + (s) \rightarrow A(s) + B(s)$
Désorption dissociative	$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$
Réaction à la surface	$A + B(s) \rightarrow AB(s)$
Réaction sur la surface	$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s) + (s)$
Emission d'électrons	$A^* + (s) \rightarrow A(s) + e^-$
Neutralisation	$A^+ + e^-(s) \rightarrow A + (s)$
Gravure	$A^+ + e^- + B(b) \rightarrow A + B$
Désorption secondaire	$A^+ + e^- + B(s) \rightarrow A + B + (s)$
Elimination	$A^+ + e^- + B(s) + C(b) \rightarrow A + BC + (s)$
Incorporation dans la masse	$A^+ + e^- \rightarrow A(b)$
Emission d'électrons	$A^+ + (s) \rightarrow A(s) + e^-$

Avec (s) correspondant à la surface et (b) à l'intérieur du matériau à traiter.

Chaque espèce chimique présente dans les plasmas va modifier d'une manière différente la surface des polymères (*Tableau 4*).

Composant du plasma	Energie cinétique	Effet sur les polymères	Profondeur d'interaction
Ions, atomes neutres	100-500 eV	Collisions élastiques Réactions chimiques	2-5 nm
	10 eV	Réactions chimiques	Monocouche
Electrons	5-10 eV	Collisions inélastiques Coupure de chaîne Ionisation de surface	1 nm
Métastables	0,05 eV	Formation de groupes fonctionnels Formation de groupements volatils Diffusion et réactions chimiques	Monocouche En profondeur
Photons	> 5 eV	Réactions photochimiques	10-50 nm
	< 5 eV (UV)	Réactions photochimiques	Quelques μm

Tableau 4 : Modifications apportées par les constituants du plasma sur les polymères^[32]

Les ions, les électrons et les atomes neutres ayant une énergie de quelques électronvolts peuvent modifier les polymères sur une très fine épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. Ils sont responsables des coupures de chaînes macromoléculaires. Si ces coupures sont trop importantes, il y a création d'oligomères se comportant comme des couches de faible cohésion, c'est à dire des espèces faiblement liées à la surface. Si les coupures sont vraiment trop importantes, les espèces créées se retrouvent sous forme de gaz. Ceci est appelé de la gravure car il y a élimination de matière. Les coupures de chaînes se font principalement au niveau des liaisons les plus faibles. Dans le cas idéal, au niveau de la coupure d'une liaison, il va y avoir une réaction chimique avec les espèces présentes dans le plasma engendrant la création d'un nouveau groupement fonctionnel ou alors la formation d'une double liaison ou encore la possibilité d'une réticulation inter chaînes macromoléculaires^[32].

Les radiations du plasma comme les UV vont essentiellement engendrer des réactions photochimiques comme, par exemple, la formation de radicaux libres et de réticulations inter chaînes macromoléculaires. Les photons peuvent, suivant leur énergie, pénétrer la matière jusque quelques micromètres de profondeur^[32].

III- 2. Fonctionnalisation des surfaces

Les électrons libres présents dans le plasma vont exciter les atomes du gaz plasmagène et engendrer ainsi l'apparition d'ions, d'espèces métastables et de radicaux. Les radicaux obtenus dans le plasma vont réagir avec la surface polymérique en coupant les liaisons les plus faibles des chaînes macromoléculaires pour y réagir chimiquement, ou tout au moins éliminer une chaîne latérale, voire créer une double liaison.

Bien entendu sur la surface des polymères, les effets obtenus dépendent principalement de la chimie du gaz plasmagène utilisé. Par exemple, pour se focaliser sur le thème de cette étude, un gaz plasmagène comme de l'air permet la modification de nombreux polymères en ajoutant des groupements oxydés de type -C-O-, -(C=O)-, -O-(C=O)- et -C-O-O- à leur surface mais aussi des groupements aminés. ^[33]

La Figure 13 regroupe quelques réactions communément obtenues lors de traitement par plasma avec comme gaz plasmagène du dioxygène (O₂).

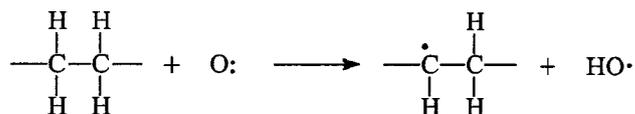
Si les coupures de chaînes sont trop importantes dans le cas d'un plasma oxydant, il y a élimination de petites molécules oxydées volatiles de type CO, CO₂ ... ^[36 et 34]

L'utilisation de gaz fluorés permet la création de radicaux de type CF_x pouvant réagir avec les radicaux de la surface polymérique et ainsi former des groupements -CF, -CF₂ et -CF₃. Chaque gaz permettra donc l'incorporation de groupements latéraux spécifiques à la surface des polymères. Il est donc important d'adapter la nature chimique du gaz plasmagène suivant l'application et les effets désirés.

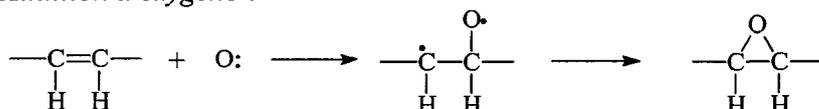
Bien entendu, beaucoup de paramètres vont influencer les modifications de surface des polymères, comme le gaz plasmagène en lui-même. Par exemple, l'utilisation d'argon comme gaz plasmagène aura moins d'impact sur la matière que du dioxygène ^[35]. Plus le gaz plasmagène sera excité, plus il sera réactif. Ainsi, plus la puissance électrique mise en jeu dans le système est importante, plus le taux de modification de surface sera grand. Par ailleurs, plus la température du plasma est élevée, plus l'activation de la surface polymérique sera grande. Cette caractéristique suit la loi d'Arrhenius. ^[36]

$$\text{Ln [Vitesse de modification]} \approx -E_a/RT \quad \text{Eq. 9}$$

Elimination de groupements latéraux :



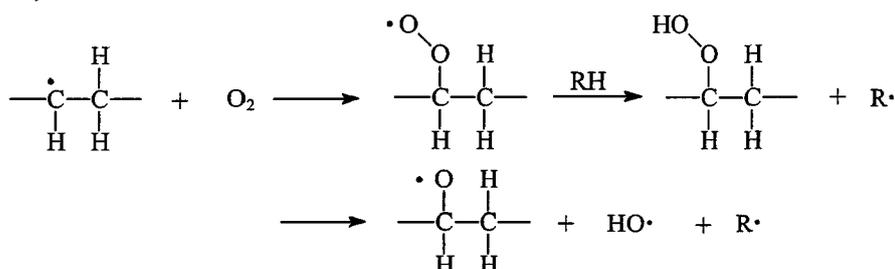
Addition d'oxygène :



Dissociation par l'oxygène :



Oxydation :



Coupure de chaîne :

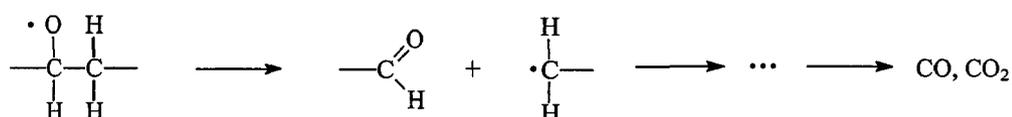
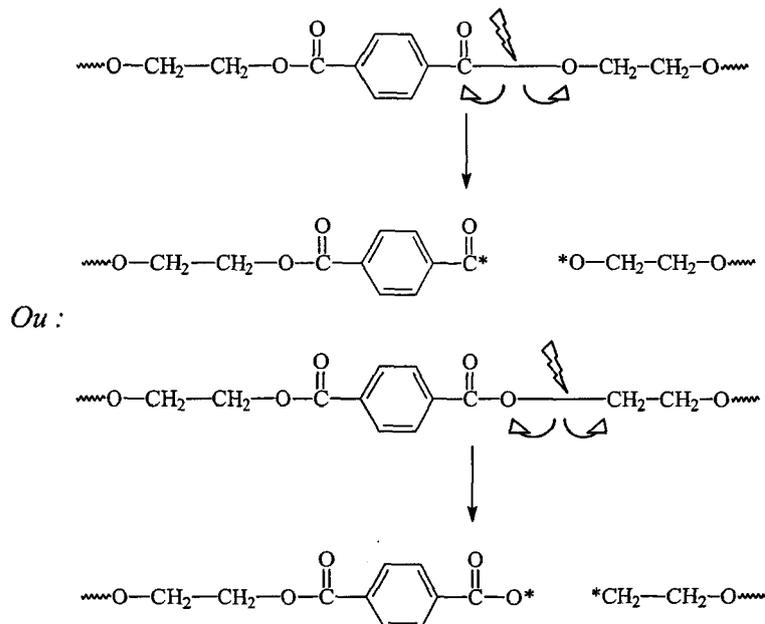


Figure 13 : Représentation des différentes réactions ayant lieu lors d'un plasma oxydant^[36]

Le polymère en lui-même a aussi son influence sur le taux de modification. Plus ses liaisons chimiques intramoléculaires seront fortes, plus il sera difficile pour le plasma d'effectuer une coupure de chaîne et donc de le modifier chimiquement. Les groupements aromatiques, étant très stables, seront difficilement modifiables par plasma. Ceci explique donc la difficulté de traitement d'un polymère tel que le polystyrène. Le poly(éthylène téréphtalate) quant à lui possède aussi des groupements aromatiques dans sa chaîne macromoléculaire. Cependant sur ce type de polymère les modifications auront lieu au niveau des fonctions esters $(-\text{C}(\text{O})\text{OC}-)$ beaucoup plus fragiles^[36, 37, 38 et 39]. R. Zhao et al.^[37] ont proposé un mécanisme de modification du poly(éthylène téréphtalate) (PET) par un plasma

sous air reposant sur une première étape qui est la coupure des liaisons les plus faibles (fonctions esters) (*Figure 14a*) suivie d'une deuxième étape qui consiste en l'oxydation des radicaux créés en bout de chaîne. Ceci entraîne l'obtention de groupes carbonyles, carboxyles et hydroxyles (*Figure 14b*).

Deux types de coupure de chaînes macromoléculaires :

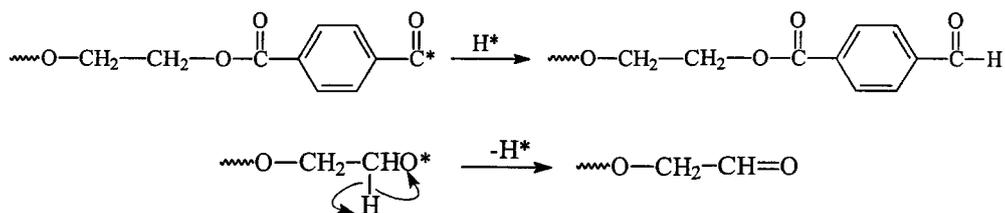


*Figure 14 a : Représentation des coupures de chaîne d'une macromolécule de PET ^[37]
(« L'éclair » représente le lieu de la décharge)*

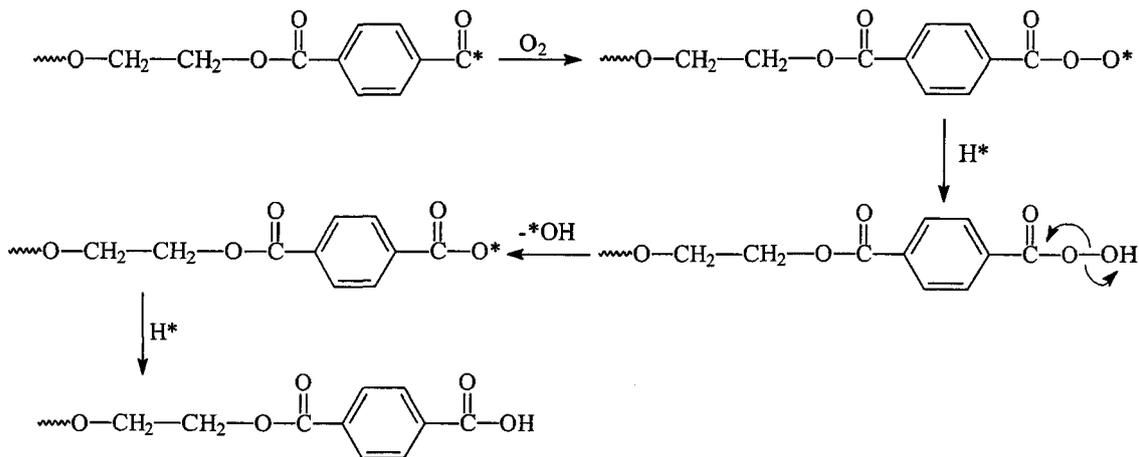
Le cas d'un polymère comme le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) rend compte de l'importance de l'énergie des liaisons. En effet les liaisons carbone-fluor que comporte le PTFE ont une énergie très importante voisine de 490 kJ/mol (alors qu'une liaison carbone-hydrogène a une énergie de 350 kJ/mol). Cette forte énergie de liaison fait que le PTFE est difficilement modifiable par les plasmas ^[38].

Outre la nature chimique du polymère, ses caractéristiques structurales vont aussi avoir un impact sur les modifications apportées par les traitements plasma. En effet, un polymère semi-cristallin aura ses parties cristallines moins réactives vis à vis du plasma. Ceci s'explique par le fait que les régions cristallines sont plus résistantes aux coupures de chaînes macromoléculaires que les zones amorphes. Une autre hypothèse repose sur le fait que les zones amorphes sont plus perméables aux espèces réactives du plasma et donc plus aptes à être modifiées. ^[37, 40 et 41]

Formation de groupes carbonyles :



Formation de groupes carboxyles :



Formation de groupes hydroxyles :

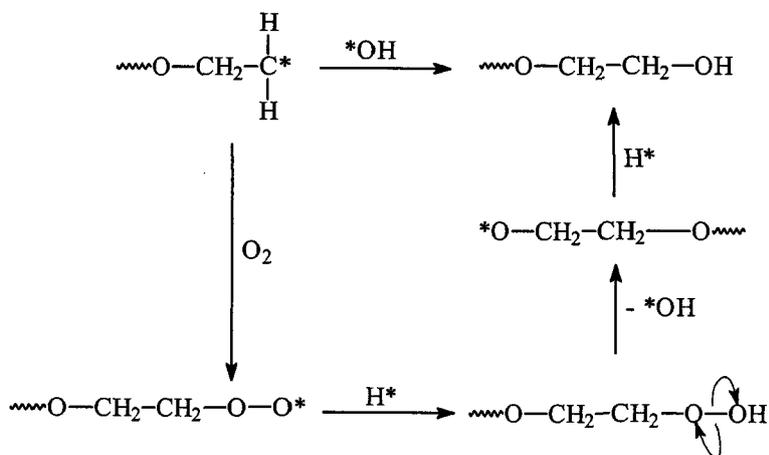


Figure 14 b : Représentation des réactions d'oxydation du PET^[37]

IV- APPLICATIONS DES TRAITEMENTS PAR PLASMA

IV-1. Modification de l'énergie de surface des matériaux

Le principal impact des traitements plasma est la modification chimique de la surface des matériaux. Ceci entraîne donc une modification de l'énergie de surface de ceux-ci. Cette dernière peut être soit augmentée, ce qui augmente le caractère hydrophile de la matière, ou au contraire peut être diminuée, ce qui augmente son caractère hydrophobe. Ces deux aspects seront détaillés ci-après.

IV-1.1. Obtention de surfaces hydrophiles

Les traitements par plasma peuvent diminuer les angles de contact envers l'eau, ce qui a pour conséquence de rendre la matière plus hydrophile. Pour cela, il faut que le plasma crée à la surface des polymères des groupements polaires afin d'augmenter l'énergie de surface. Dans ce cas, les gaz plasmagènes les plus souvent utilisés sont des gaz oxydants de type air, O₂, CO₂ ... qui permettent de greffer des fonctions polaires à la surface du polymère ou encore, plus rarement, des gaz de type N₂, gaz rares ou autres qui ont pour but de créer des radicaux libres à la surface du film qui vont s'oxyder par la suite lors de la remise à l'atmosphère.

➤ Applications hors textiles

G. Borcia et al. ^[38, 39 et 42] ont étudié l'impact d'un traitement plasma de type décharges à barrière diélectrique sous air sur divers films polymériques. Pour tous les polymères l'oxydation maximale est obtenue après un traitement de quelques fractions de seconde. Ils ont démontré que l'oxydation de surface varie avec le type de polymère traité.

En effet, dans le cas de films de polymère exempts d'oxygène initialement, les angles de contact avec l'eau diminuent de 50 % pour le poly(éthylène), de 42 % pour le poly(méthylpentène), de 50 % pour le poly(styrène) et de 28 % pour le poly(tétrafluoroéthylène). Pour tous ces polymères, l'évolution de la surface modifiée se fait principalement les 3 premiers jours après le traitement. Ensuite, il y a stabilisation de la composition chimique de la surface. Au final ils ont remarqué que, dans le temps, les modifications apportées au poly(éthylène) étaient assez stables (ré-augmentation de l'angle de contact de 5 à 10° uniquement), l'angle de contact de l'eau à la surface du

poly(tétrafluoroéthylène) n'évolue pas mais que le poly(méthylpentène) et le poly(styrène) subissent de fortes variations (*Figure 15*). Au final, il leur reste respectivement un gain en angle de contact de 30 et 20 %. Le taux d'oxygène après traitement à la surface des films est de 40 à 50% pour le poly(éthylène), 32% pour le poly(méthylpentène), 27 % pour le poly(styrène) et 0,9 % pour le poly(tétrafluoroéthylène). Les groupements chimiques créés sont de type -C-O-, -(C=O)- et -O-(C=O)- pour le poly(éthylène) et le poly(méthylpentène), -C-O- et -(C=O)- pour le poly(styrène) et -C-O- uniquement pour le poly(tétrafluoroéthylène). On peut remarquer que plus le polymère possède des liaisons fortes, plus le taux d'oxydation des carbones en surface est faible après traitement plasma ^[38].

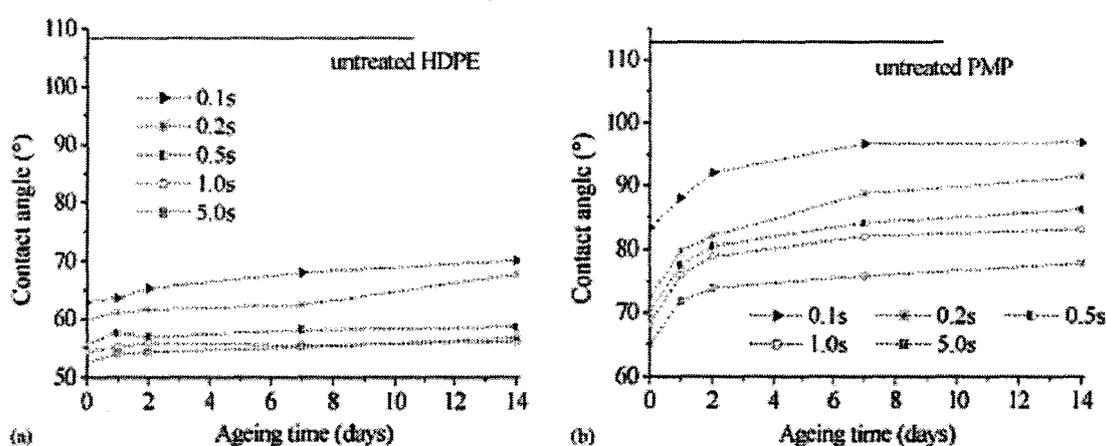


Figure 15 : Evolution des angles de contact avec l'eau en fonction du temps de vieillissement et du temps de traitement pour a) un film de poly(éthylène) haute densité et b) un film de Poly(méthylpentène) ^[38]

Les films polymériques possédant déjà des atomes d'oxygène dans leur structure, peuvent aussi être oxydés par des traitements plasma. Pour ces polymères, la diminution de l'angle de contact après les traitements plasma est de l'ordre de 30 % après 2 jours de vieillissement que l'on traite du poly(amide), du poly(éthylène téréphtalate), du poly(méthylméthacrylate), du poly(étheréthercétone), du poly(carbonate) ou du poly(oxyméthylène). En effet, l'oxydation de ce type de polymères n'est pas stable dans le temps. Par exemple, la diminution de l'angle de contact des poly(amides) peut atteindre 70 % mais après les deux jours de vieillissement elle n'est plus que de 30 %. Comme pour les polymères non oxydés, le vieillissement n'a d'effet que lors des premiers jours, un palier est ensuite atteint (*Figure 16*). Le taux d'oxygène des poly(amides) augmente après traitement de 100 à 200 % suivant leur nature chimique. Cette forte augmentation s'explique par la faible solidité des liaisons présentes dans la molécule de poly(amide). Ce taux augmente de 29 % pour le poly(méthylméthacrylate) avec une oxydation préférentielle des fonctions $-CH_3$, de 62 % pour le poly(carbonate) et 32 %

pour le poly(éthylène téréphtalate) qui subissent principalement une coupure au niveau des fonctions esters, 28 % pour le poly(éther-éther-cétone) et 5 % pour le poly(oxy méthylène) qui doit sa forte résistance à l'oxydation à sa structure très stable et fortement cristalline ^[39].

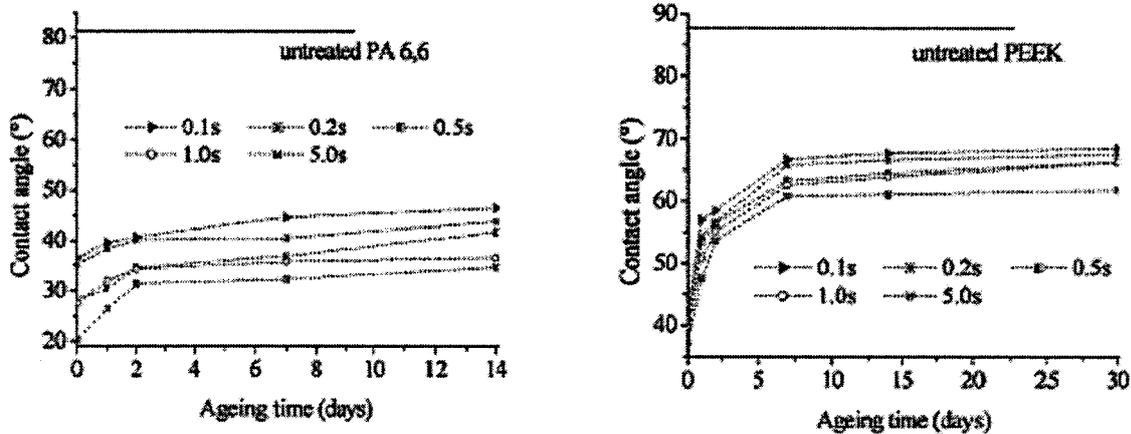


Figure 16 : Evolution des angle de contact avec l'eau en fonction du temps de vieillissement et du temps de traitement pour a) un film de poly(amide) 6.6 et b) un film de Poly(éther-éther-cétone) ^[39]

De nombreuses publications traitent de l'impact des traitements plasma divers et variés sur des films de poly(propylène). Lors d'un traitement par décharges lumineuses sous azote ^[43], l'énergie de surface du film passe de 33 mN/m à 53 mN/m, contre 58 mN/m lors d'un plasma par micro-onde sous azote ^[34] et 70 mN/m par des techniques de traitement par plasma à pression réduite (66 Pa) sous air ^[44]. Bien entendu, l'obtention de cette forte énergie de surface est due au fait que les traitements ont une durée de 120 secondes. En une seconde, l'énergie de surface n'est que de 43 mN/m, ce qui correspond à une énergie plus faible que celle obtenue par traitement à pression atmosphérique. F. Poncin-Epaillard et al. ^[34] ont démontré que les traitements plasma par micro-ondes ajoutaient de l'azote et de l'oxygène à la surface des films dans des proportions respectives de 21 et 9 % alors que des traitements par plasma à décharges par barrière diélectrique sous air ^[45] ajoutent 27 % d'oxygène et une très faible quantité d'azote. La qualité du traitement varie selon la méthode de traitement utilisée mais les groupements chimiques créés eux sont principalement dus à la nature du gaz. En effet, l'utilisation de l'air comme gaz plasmagène entraîne la formation de groupements hydroxyle, ester et acide carboxylique. Ceci dans le cas de traitements par décharges à barrière diélectrique à pression atmosphérique ^[45] ou de traitements à pression réduite ^[20, 44]. Alors que l'utilisation du diazote entraîne l'apparition de groupements hydroxyle et le greffage de liaison simple carbone-azote (C-N) ^[34, 43 et 46].

I. Novak et al. ^[47] se sont focalisés sur l'influence du taux de cristallinité du poly(propylène) sur l'oxydation de surface obtenue après le traitement par plasma sous air à pression atmosphérique. Ils ont démontré que plus le poly(propylène) est amorphe, plus il sera facilement modifiable par plasma. Par contre, à cause de ce caractère amorphe, le vieillissement aura plus d'impact et donc un poly(propylène) cristallin sera au final plus oxydé. Ceci s'explique par la grande mobilité des chaînes macromoléculaires dans les polymères amorphes, ce qui entraîne un « retournement » des groupements oxydés vers l'intérieur de la matière et donc une diminution de la polarité de surface entraînant par la même occasion une diminution de l'énergie de surface. Concrètement, ils démontrèrent qu'après un traitement par plasma, le film de poly(propylène) ayant le taux de cristallinité le plus important voit son énergie de surface augmenter de 6,2 mN/m, contre une augmentation de 13 mN/m pour un PP ayant un taux de cristallinité plus faible. Par contre comme expliqué précédemment, après un an de vieillissement, leur énergie de surface respective passe de 39,2 à 35,7 mN/m pour le poly(propylène) cristallin et de 46 à 33 mN/m pour le poly(propylène) amorphe (*Figure 17*). Les mêmes types de résultats ont été obtenus par K.S. Kim et al. ^[48] sur des films de poly(éthylène) de cristallinité différente.

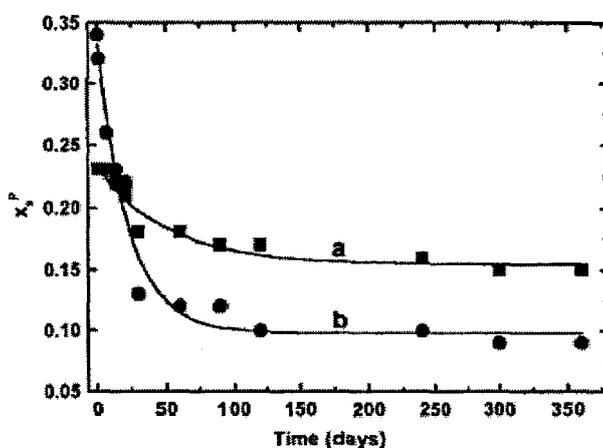


Figure 17 : Evolution de la fraction en groupements polaires (χ_s^p) après traitement plasma en fonction du temps de vieillissement pour a) le film de poly(propylène) fortement cristallin et b) le film de poly(propylène) faiblement cristallin ^[47]

R. Foerch et al. ^[49] ont étudié l'impact des temps de traitement plasma par micro-onde (2,45 MHz) sous air sur des films de poly(éthylène). Ils ont remarqué la création de groupements hydroxyle, cétone et acide carboxylique avec un rapport oxygène/carbone de 0,11 et de 0,26 lors de traitements d'une durée respective de 0,014 et 30 secondes. Pour les temps de traitements faibles, l'oxydation est stable dans le temps alors que pour les

traitements longs, il y a une diminution du taux d'oxygène de l'ordre de 50 % lors du vieillissement. Pour un vieillissement dans l'eau, les choses sont différentes. En effet, il y a dans tous les cas une forte diminution des groupements acide carboxylique ainsi qu'une diminution du taux d'oxygène atteignant 25 et 52 % que l'on soit respectivement dans le cas de traitements de faible durée ou de longue durée.

C. Liu et al. ^[50] ont étudié l'homogénéité des traitements par plasma à décharges par barrière diélectrique sur un film de poly(méthylméthacrylate) par mouillage. Ils démontrèrent que malgré l'hétérogénéité des décharges à l'échelle microscopique, la surface est traitée de façon homogène. Ils ont tout de même remarqué que les traitements sont plus homogènes dans l'axe parallèle à l'électrode comparé à l'axe perpendiculaire à l'électrode.

➤ Applications aux textiles

Dans le domaine des textiles, l'augmentation de l'énergie de surface est un enjeu important. En effet, cette augmentation permet de rendre les textiles absorbants en augmentant l'affinité de la matière avec les liquides et donc de favoriser les phénomènes de capillarité.

Q.F. Wei et al. ^[51] ont observé une diminution de l'angle de contact de l'eau sur des fibres de poly(propylène) de 95 à 42° lors d'un traitement plasma d'une minute sous air. A l'échelle des nontissés, un traitement sous air à pression atmosphérique permet de diminuer l'angle de contact avec l'eau de 125 à 70° dans le cas d'un nontissé spunbond de 75 g/m² et de 96 à 80° pour un nontissé spunbond de 200 g/m². Dans les deux cas, le pouvoir absorbant est augmenté, de 500 % pour le premier et de 90 % pour le second ^[52]. Des traitements par plasma atmosphérique de type décharges à barrière diélectrique utilisant un mélange He/O₂ comme gaz plasmagène permettent d'augmenter fortement la concentration en oxygène à la surface d'un tissu de poly(propylène) (+600 %) mais n'ont quasi pas d'impact sur un tissu de poly(amide) (+40 %) ^[53]. Ces augmentations du taux d'oxygène à la surface et de l'énergie de surface du poly(propylène) sont dues à la création de groupements hydroxyle, ester et acide carboxylique à la surface des matériaux comme observé pour les films. ^[11, 20, 54]

H. Krump et al. ^[55] ont utilisé un plasma micro-onde à pression réduite pour traiter des fibres en poly(éthylène téréphtalate). L'utilisation de dioxygène comme gaz plasmagène permet de faire passer le taux d'oxygène en surface de 19,8 % à 32,6 % après 30 secondes de

traitement et jusqu'à 34,1 % après 60 secondes. Si du diazote ou de l'argon est utilisé comme gaz plasmagène, la surface des fibres verra sa composition en azote augmenter de 11,5 % dans le premier cas et de 8,4 % dans le second. G. Borcia et al. ^[42] par des traitements plasma à pression atmosphérique ont traité des tissus de poly(éthylène téréphtalate) et de poly(amide). Ils ont remarqué que, comme pour les films, il suffit de 0,1 seconde pour que l'oxydation ait lieu. Pour les deux tissus, il y a augmentation du taux d'oxygène que ce soit du côté en contact avec le plasma et du côté en contact avec la contre-électrode. Bien entendu, le taux d'oxydation est plus faible pour la face en contact avec la contre-électrode. Dans les meilleures conditions, la teneur en oxygène est augmentée de 43 % pour le tissu de poly(éthylène téréphtalate) et de 89 % pour le tissu de poly(amide). J. Verschuren et al. ^[56] ont traité des nontissés en poly(éthylène téréphtalate) et en aramide par un traitement plasma par radiofréquence utilisant comme gaz plasmagène du dioxygène. Dans les deux cas ils remarquent une augmentation du pouvoir capillaire des nontissés. En répétant plusieurs fois les manipulations de mesure de capillarité sur un même échantillon, ils ont mesuré une diminution du pouvoir capillaire de cet échantillon (*Figure 18*).

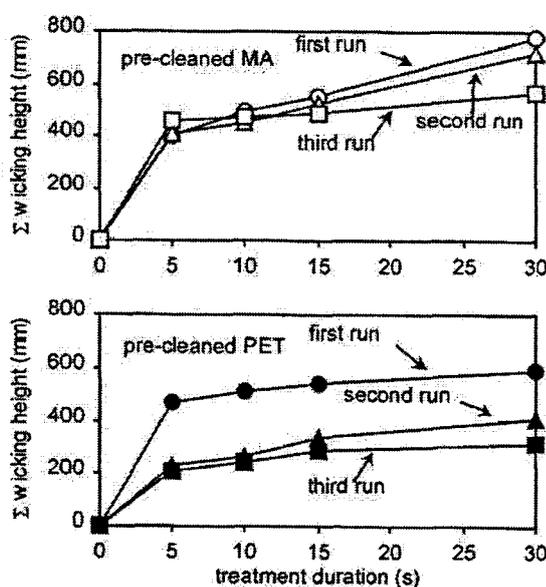


Figure 18 : Evolution de la capillarité de nontissés en poly(éthylène téréphtalate) et méta-aramide en fonction de la durée du traitement plasma et du nombre de mesures ^[56]

J. R. Roth et al. ^[57] ont traité des nontissés de type meltblown en nylon et ont remarqué une augmentation de l'énergie de surface de 48 à 70 mN/m après 5 secondes de traitement avec une machine plasma à pression atmosphérique utilisant de l'air comme gaz plasmagène. Ce traitement est permanent car, après un an de vieillissement, l'énergie de surface est encore à

64 mN/m. Par contre, le traitement d'un nontissé en poly(uréthane) donne un vieillissement beaucoup moins stable. En effet, après un traitement de 5 secondes, l'angle de contact avec l'eau passe de 121 à 56° mais ré-augmente jusqu'à 78° après une semaine.

Des traitements par plasma radio-fréquence à pression réduite utilisant du CO₂ comme gaz plasmagène entraînent une augmentation du taux d'oxygène de la surface de fibres de carbone. Ce taux d'oxygène atteint 12 %.^[58]

Les textiles en matière naturelle ont également été étudiés. En effet il est possible de les traiter par plasma afin de modifier leur surface et les rendre plus hydrophiles. Le traitement d'un tissu de laine par plasma à pression réduite avec du dioxygène comme gaz plasmagène augmente le taux d'oxygène en surface du tissu de 72 %^[59]. Ceci se répercute par une diminution de l'angle de contact entre le tissu et l'eau ainsi qu'une augmentation de la capillarité^[60]. Cette augmentation du taux d'oxygène et donc le caractère hydrophile permet d'augmenter l'épuisement des bains de teinture^[61].

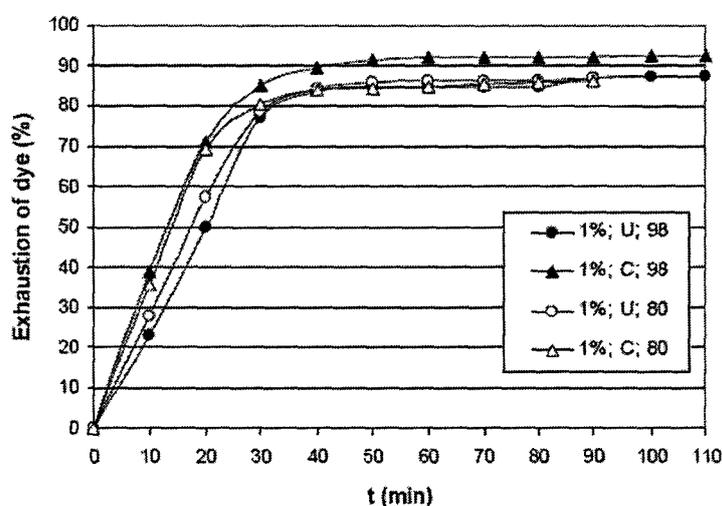


Figure 19 : Epuisement d'un bain de teinture (colorant Acid Blue 158) en fonction du temps pour un tissu de laine à une température de 98 ou 80° avec U = non-traité et C = traité Corona^[61]

Les mêmes types de résultats ont été observés sur des tissus en coton, qu'ils soient traités par plasma radiofréquence sous dioxygène ou corona sous air, c'est à dire une diminution de l'angle de contact envers l'eau et une augmentation du pouvoir capillaire. Il en résulte une amélioration de l'épuisement des bains de teinture^[60, 62, 63, 64]. M. Kuzuya et al.^[65] et Z.Q. Hua et al.^[66] ont émis des hypothèses quant aux réactions de formation des radicaux libres

(Figure 20) mais aussi sur l'oxydation des coupures de chaîne consécutives à un traitement plasma sous argon des molécules de cellulose (Figure 21).

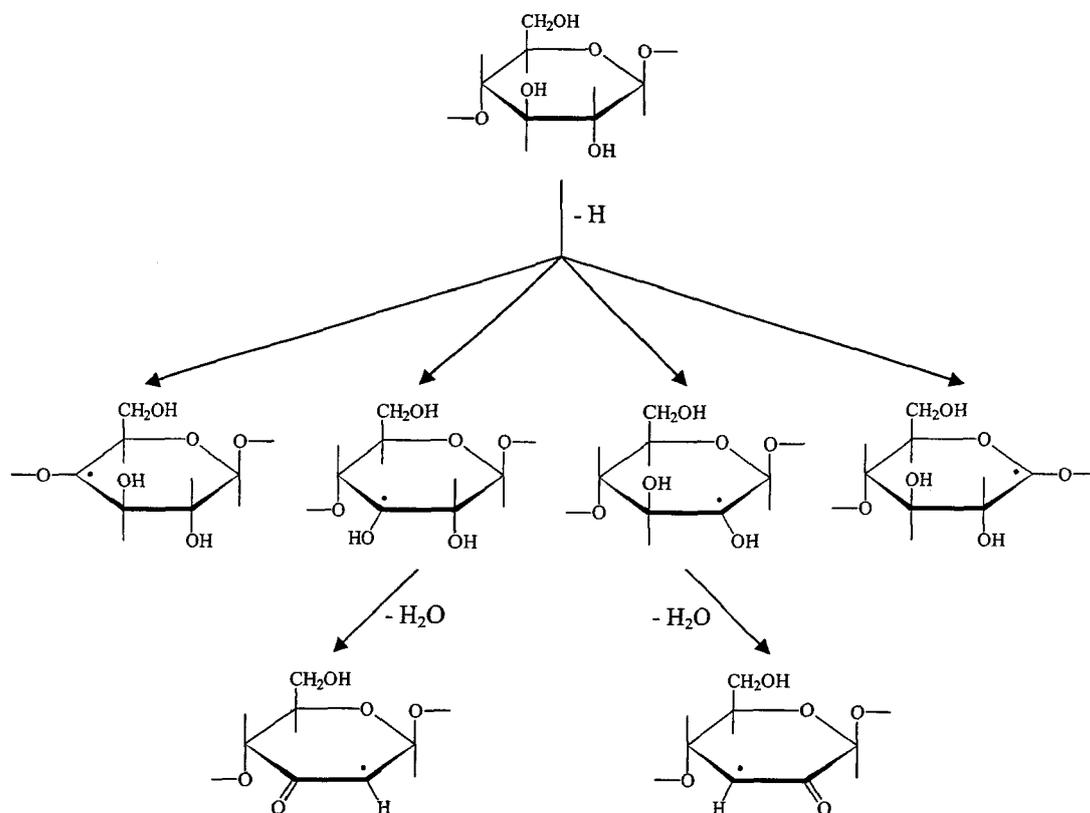


Figure 20 : Représentation de la formation des radicaux libres lors des traitements plasma ^[65]

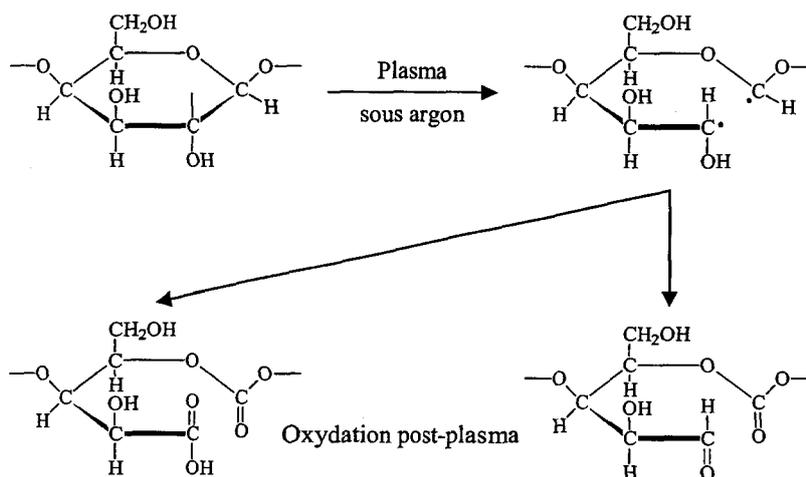


Figure 21 : Représentation de l'oxydation post-plasma obtenue après un traitement plasma sous argon ^[66]

Un tissu de lin, de nature cellulosique lui aussi, voit sa capillarité augmenter de 20 % après un traitement par plasma de type décharges à barrière diélectrique sous air ^[67].

IV-1.2. *Obtention de surfaces hydrophobes*

Des groupements de faible énergie de surface comme par exemple des groupements fluorés ou siliconés peuvent être incorporés par plasma afin d'augmenter l'angle de contact entre les liquides et la matière. La matière devient donc plus hydrophobe. Dans ce cas, les gaz plasmagènes les plus souvent utilisés sont des gaz fluorés ou des gaz rares contenant des monomères fluorés ou siliconés.

➤ Applications hors textiles

Le traitement de films de poly(éthylène) par un plasma radiofréquence (13,56MHz) à pression réduite utilisant du tétrafluorométhylène (CF_4) comme gaz plasmagène permet de rendre la surface du polymère hydrophobe ^[68]. Pour des temps de traitement inférieurs à 0,2 seconde, il y a création de groupements polaires qui font diminuer l'angle de contact mais, pour des temps de traitement compris entre 0,2 et 15 secondes, il y a création des groupements fluorés escomptés. Il y a donc dans ce cas une augmentation de l'angle de contact avec l'eau. Cet angle peut atteindre 115° . Si des traitements de plus longue durée sont réalisés, il y a re-diminution de l'angle de contact vis à vis de l'eau. En effet pour un traitement de 30 secondes, l'angle obtenu est de 105° .

Un appareillage similaire a été utilisé pour traiter, avec le même gaz plasmagène, un latex en nitrile butadiène ^[69]. Il a été mis en évidence que l'incorporation de fluor se fait par la double liaison du butadiène $-(\text{CH}=\text{CH})-$ qui donne $-(\text{CHF}-\text{CHF})-$. Des analyses par XPS ont mis en évidence la présence de groupements $-\text{CF}_2-$ et $-\text{CF}_3$. Les auteurs ont démontré que la température de la chambre de formation du plasma a une influence sur le taux d'incorporation en fluor. En effet un traitement de 120 minutes à 25°C incorpore 8 % de fluor en surface alors qu'un traitement de 30 minutes à 90°C quant à lui incorpore 57,9 % de fluor en surface.

Le greffage de groupements fluorés est donc sensible aux temps de traitement mais aussi à la température.

L'utilisation d'un mélange C_2F_6 et C_2H_4 comme gaz plasmagène permet d'obtenir un angle de contact avec l'eau supérieur à 140° sur un film de poly(éthylène téréphtalate) par un traitement plasma par micro-onde (2,45 GHz) de 3 minutes. Il a été mis en évidence que 50 % des carbones en surface ont été modifiés et se sont retrouvés liés à des atomes de fluor afin de former des groupements $-\text{CF}_2$ et $-\text{CF}_3$ ^[70]. R. Prat et al. ^[71] ont traité des surfaces en poly(chlorure de vinyle) par des traitements plasma atmosphérique avec comme gaz

plasmagène un mélange helium/tétrafluoroéthylène ou helium/hexafluoropropylène. Après dix minutes de traitement, l'angle de contact de l'eau passe de 82 à 98° grâce à la création de groupements -CF, -CF₂ et -CF₃. Le rapport atomique F/C atteint 1,46 lors de l'utilisation de l'hexafluoropropylène et 1,70 avec le tétrafluoroéthylène.

L'utilisation de sulfure d'hexafluorure (SF₆) mélangé avec de l'argon comme gaz plasmagène a permis à E.C. Rangel et al. [72] de traiter par plasma radiofréquence (13,56 MHz) à pression réduite (0,6 Pa) des surfaces en poly(tétrafluoroéthylène), en poly(uréthane) et silicone. Pour un traitement de 120 secondes, les angles de contact avec l'eau passent de 110° à 145° pour le poly(uréthane) et de 111 à 130° pour le silicone avec une augmentation respective du taux de fluor en surface de 40,4 et 43,1 %. Pour le poly(tétrafluoroéthylène), les choses sont différentes. En effet, après traitement, l'angle de contact de l'eau passe de 120 à 65° mais, après un vieillissement à l'air de 180 minutes, cet angle atteint 168°. Ceci peut s'expliquer par une élimination par le plasma des groupements -CF₃ naturellement présents à la surface de ce polymère. En effet, le taux de fluor en surface passe de 67,5 à 33,9 % lors des traitements plasma. La remise à l'air fait qu'il y a une oxydation des radicaux créés. Ces groupements oxydés vont engendrer un retournement des chaînes macromoléculaires de surface vers l'intérieur du polymère afin de minimiser l'énergie de surface. On a donc une « nouvelle surface » contenant beaucoup plus de groupements -CF₃. Ce type d'évolution a aussi été observé lors de traitements avec un plasma à pression réduite utilisant de l'ammoniaque comme gaz plasmagène [73]. Dans ce cas, juste après traitement, l'angle de contact de l'eau atteint 20° et après un vieillissement de 200 jours 110°.

Z. Fang et al. [74] ont utilisé un monomère siliconé, le poly(diméthyle siloxane), pour traiter des surfaces en verre. Ils pulvérisèrent le monomère siliconé à la surface du verre puis réalisèrent un traitement plasma atmosphérique de type barrière à décharges diélectrique durant 11 minutes. Après un nettoyage du monomère n'ayant pas réagi, ils ont mis en évidence un greffage de fonctions siliconées à la surface du verre. L'angle de contact avec l'eau de celui-ci passa donc de 30 à 120° (*Figure 22*).

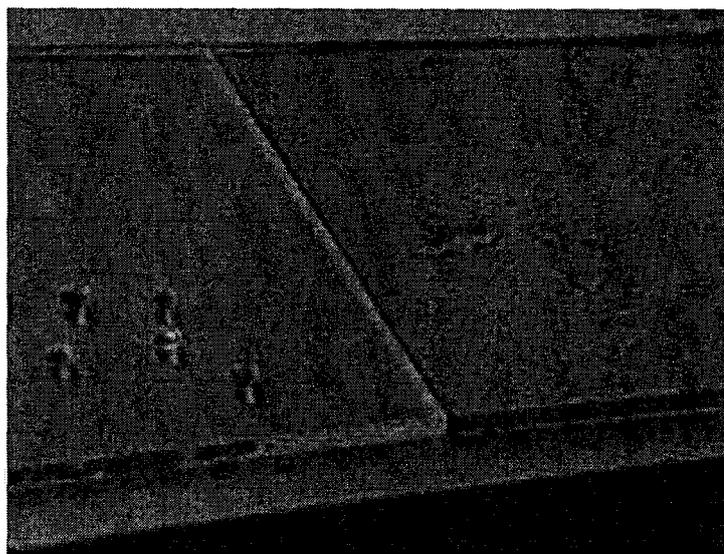


Figure 22 : Photographie des angles de contacts obtenues par Z. Fang et al. ^[74] durant leur étude
À gauche : surface traitée / à droite : surface non traité

➤ Applications aux textiles

D. Labruier et al. ont traité un nontissé de poly(éthylène téréphtalate) de 481 g/m² par plasma micro-onde pendant 5 minutes par face en utilisant comme gaz plasmagène un mélange C₂F₆/C₂H₄. Un angle de contact de l'eau de 140° et la création de groupements -CF₂- et -CF₃ a été obtenu. ^[70]

Les matériaux textiles en fibres naturelles peuvent aussi être traités. Par exemple, le fait de traiter par plasma à décharges par barrière diélectrique, en utilisant soit une pulvérisation dans la décharge de tétraméthylcyclotétrasiloxane ou d'octaméthylcyclotétrasiloxane avec comme gaz vecteur de l'hélium, permet à un tissu de coton d'atteindre un angle de contact vis à vis de l'eau de 140° (Figure 23) ^[75]. H. Hocker ^[76] utilisant un plasma sous dioxygène avec comme monomère de l'hexaméthylsiloxane ou de l'hexafluoroéthane a obtenu un tissu de coton pour lequel l'angle de contact de l'eau est de 130°.

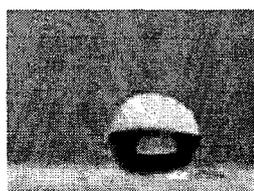


Figure 23 : Goutte d'eau obtenue à la surface d'un tissu de coton traité par A. Goodwin et al. ^[75]

P. Chaivan et al. ^[77] en traitant à pression réduite pendant 3 minutes avec du SF₆ comme gaz plasmagène ont diminué fortement l'énergie de surface de la soie.

Ces traitements nécessitent l'utilisation de gaz spéciaux, le plus souvent nocifs. C'est pourquoi ils sont appliqués avec des systèmes plasma discontinus à pression réduite ou atmosphérique afin d'éviter toute contamination de l'atmosphère.

IV- 2. Modifications physiques de surface

Les traitements par plasma sont des traitements aussi bien chimiques que physiques. Lors des paragraphes précédents, nous nous sommes attardés sur les modifications chimiques qu'apportent les plasmas aux surfaces polymériques. Maintenant, nous allons nous focaliser sur les modifications de la structure physique des polymères par les traitements plasma. En effet, ces derniers consistent en un bombardement d'électrons et d'espèces diverses et variées qui vont modifier la surface au moment de leur impact soit par échauffement ou encore par élimination d'atomes de la couche superficielle du polymère.

➤ Applications hors textiles

C. Wang et X. He ^[45] ont démontré qu'un traitement plasma à pression atmosphérique de type décharges à barrière diélectrique sous air d'un film de poly(propylène) entraîne une augmentation de sa rugosité de 3,2 nm à 55,3 nm suivant le temps de traitement et la puissance électrique utilisée. En effet, plus la puissance ou plus le temps de traitement est important, plus la rugosité résultante est forte. I. Ken et al. ^[78] quant à eux ont traité durant 120 secondes un film de poly(propylène) avec un plasma radiofréquence (27 MHz) utilisant du dioxygène comme gaz plasmagène. Ils ont remarqué qu'après traitement le taux de cristallinité du film de poly(propylène) diminuait légèrement. M. Sira et al. ^[43] ont comparé l'impact de deux types de traitement plasma à pression atmosphérique utilisant du diazote comme gaz plasmagène sur la rugosité de surface d'un film de poly(propylène). Ils ont remarqué que la rugosité de surface obtenue après traitement est complètement différente que l'on ait traité avec un plasma de type corona (à décharges filamentaires) ou de type APGD. En effet, après un traitement corona la rugosité moyenne de surface est de 30,1 nm alors qu'elle n'est que de 8,6 nm lors d'un traitement APGD (*Figure 24*). Les mêmes types de résultats ont été obtenus lors de traitements de films de poly(éthylène). En effet la rugosité moyenne de surface atteint 11,4 nm lors d'un traitement par APGD contre 23,4 nm lors d'un traitement corona (*Figure 25*). Ils ont donc mis en évidence qu'un traitement corona augmente beaucoup plus la rugosité de surface des films polymériques que les traitements par DBD. Ceci s'explique par le fait que les traitements corona sont moins homogènes et donc que le

traitement est plus localisé en quelques points des films (au niveau de l'impact entre le film et la décharge électrique). Il y a donc une plus forte énergie de traitement qui se focalise en certains endroits du film et donc il en résulte une modification plus importante en ce point.

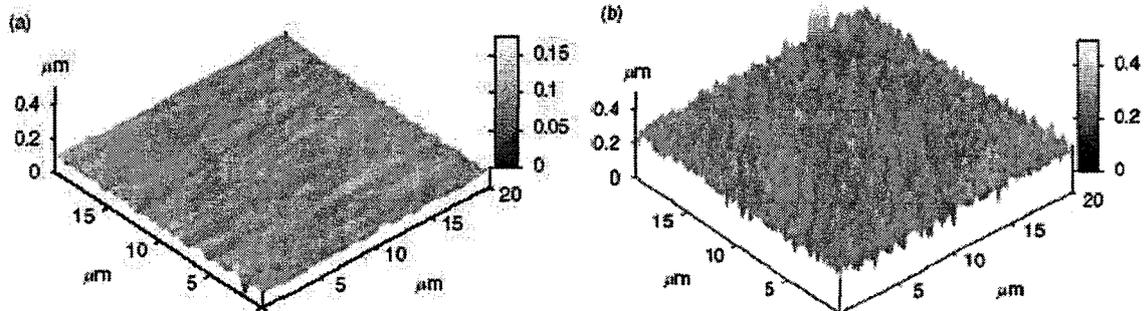


Figure 24 : Images AFM d'un film de poly(propylène) ^[43]
a) traité par APGD – b) traité par décharges Corona

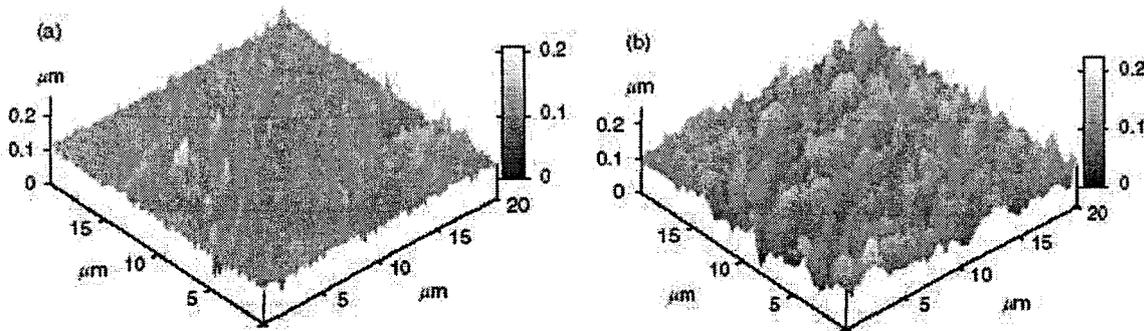


Figure 25 : Images AFM d'un film de poly(éthylène) ^[43]
a) traité par APGD – b) traité par décharges Corona

Y. Khairallah et al. ^[68] quant à eux ont comparé les traitements d'un film de poly(éthylène) par deux traitements plasma à pression réduite mais utilisant une fréquence électrique différente, 70 kHz et 13.56 MHz, pendant 30 secondes. Ils ont remarqué que les traitements à plus basse fréquence modifient plus la topographie de surface. Ils ont émis l'hypothèse que, étant donné que ce sont les ions qui modifient la topographie de surface des polymères et qu'ils ont une vitesse de déplacement très faible, si la fréquence est trop élevée, ces ions seront piégés dans le champ électrique et ne vont donc pas bombarder la surface du film.

B. Ortiz-Magan et al. ^[79] ont comparé l'impact de différents gaz plasmagènes utilisés pour la génération d'un plasma radiofréquence (13,56 MHz) sur la topographie de surface d'un film de styrene-butadiène-styrene. Ils ont remarqué que l'ablation de surface est plus marquée avec des gaz comme du CO₂ et de l'O₂ qu'avec de l'argon. N. Inagaki et al. ^[80] ont trouvé des résultats inverses. En effet, en traitant par plasma sous décharges électriques (20 kHz) à pression réduite pendant 3 minutes, ils ont remarqué que l'utilisation d'O₂ faisait passer la

rugosité de surface d'un film de poly(imide) de 1,11 à 1,37 nm/nm² alors qu'avec de l'argon, la rugosité atteint 1,63 nm²/nm.

D. Labruier et al. ^[70] ont étudié l'impact de la pression dans une enceinte plasma par micro-ondes à pression réduite sur la rugosité d'un film de poly(éthylène téréphtalate). Ils ont utilisé un mélange gazeux C₂H₄/C₂F₆ en guise de gaz plasmagène. Après un traitement à une pression de 0,4 mBar, la rugosité du film atteint 19,4 nm alors qu'après un traitement à une pression de 0,8 mBar, la rugosité atteint 93,0 nm. E.C. Rangel et al. ^[72] quant à eux ont analysé l'influence du temps de traitement par plasma radiofréquence (13,56 MHz) à pression réduite utilisant de l'argon comme gaz plasmagène sur la rugosité d'un film de poly(tétrafluoroéthylène). Avant traitement cette rugosité est de 0,06 µm environ et atteint environ 0,10 µm après une heure de traitement et 0,20 µm après trois heures. A. Martinez Garcia et al. ^[81] ont obtenu les mêmes conclusions concernant l'influence du temps de traitement en traitant un film de poly(éthylène) par plasma radiofréquence (13 kHz) à pression réduite sous air.

T. Suzuki et al. ^[82] ont traité un capteur d'humidité en poly(imide) par un traitement plasma radiofréquence (15,36 MHz) à pression réduite utilisant du dioxygène comme gaz plasmagène. Ils ont remarqué une augmentation de la rugosité de surface de leur capteur et ainsi une augmentation de sa surface spécifique de 44 %, qui a permis d'augmenter l'interaction du capteur avec son environnement.

➤ Applications aux textiles

H. Krump et al. ^[55] ont traité eux aussi des fibres de poly(éthylène téréphtalate) par un plasma micro-ondes à pression réduite. Ils ont remarqué, après traitement, une augmentation de la taille des pores présents en surface des fibres. Cette augmentation est plus importante si le gaz plasmagène utilisé est du diazote comparé à un traitement réalisé sous argon (*Figure 26*). Par contre, dans les deux cas, malgré les modifications physiques de surface, il n'y a pas de modification des propriétés mécaniques des fibres (allongement et force à la rupture, module de Young ...). Les modifications physiques de surface sont bien présentes mais leur profondeur est trop faible pour avoir un impact sur les propriétés mécaniques. De plus, ils ont remarqué l'apparition d'un nouveau pic de fusion lors des analyses thermiques et ont émis l'hypothèse que ce nouveau pic de fusion est dû à la formation d'une nouvelle forme lamellaire du polymère après traitement. Ce pic n'est pas permanent car il n'apparaît qu'à la première fusion.

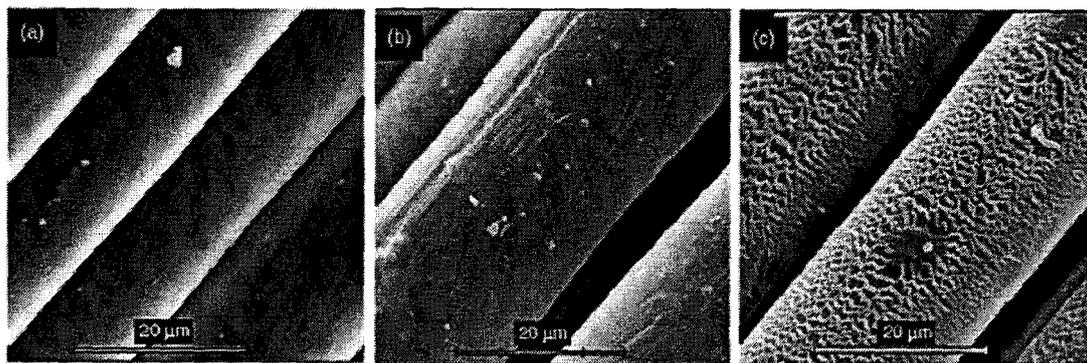


Figure 26 : Images MEB de fibres de Poly(éthyle téréphtalate) ^[55]
 a) Non traitées – b) après traitement sous argon – c) après traitement sous diazote

P.P. Tsai et al. ^[11] ont traité un nontissé meltblown en poly(propylène) de 100 g/m² grâce à un traitement plasma à pression atmosphérique de type décharges à barrière diélectrique utilisant du CO₂ comme gaz plasmagène. Ils ont remarqué une augmentation de la rugosité de surface des fibres à cause des micro-gravures engendrées par le traitement.

P. Lippens ^[83] a démontré que les modifications de rugosité de surface des fibres de poly(éthylène téréphtalate) d'un tissu par un traitement plasma à pression réduite permet d'augmenter la réflectance de la lumière dans les fibres et ainsi diminuer la composante spéculaire. Ceci a pour effet d'augmenter la profondeur des couleurs sombres lors des teintures.

D'autres études ont été réalisées sur des fibres de laine. H. Höcker ^[76] a démontré que la surface spécifique des fibres de laine augmente après un traitement plasma. En comparant des traitements corona (par décharges filamenteuses) et par décharges à barrière diélectrique, X.J. Dai et L. Kviz ^[20] ont montré que suivant le traitement utilisé l'impact sur la laine sera différent. En effet, dans les deux cas, il y a cassure/emoussage des écailles de la laine mais, dans le cas des décharges filamenteuses, il y a en plus la création de micro-cratères à la surface des fibres (*Figure 27*). Les décharges filamenteuses sont donc ici aussi, comme observé sur les films de poly(éthylène téréphtalate) ^[43], plus agressives vis à vis de la matière que les traitements par DBD. C-W. Kan et al. ^[84] ont démontré que le traitement plasma à pression réduite d'un tissu de laine permet d'augmenter sa force à la rupture d'environ 25 % dans le sens trame (largeur) mais aussi d'augmenter son élongation à la rupture jusqu'à 100 % dans le sens chaîne (longueur).

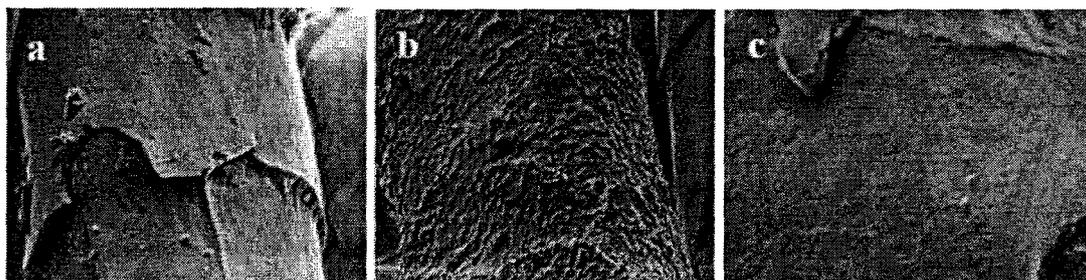


Figure 27 : Images MEB de fibres de laine ^[20]
 a) non traitées – b) traitées corona (décharges filamentaires) – c) traitées APGD

IV- 3. Amélioration de l'adhésion

Lors des paragraphes précédents (IV- 1 et IV- 2), nous avons vu qu'il était possible par traitement plasma d'augmenter l'énergie de surface des polymères mais aussi leur rugosité de surface. Ces deux paramètres font partie des conditions nécessaires mais non suffisantes à l'amélioration de l'adhésion sur polymères. Dans cette partie, plusieurs travaux relatifs à l'étude de l'impact des traitements plasma de surface polymérique sur l'adhésion seront présentés.

➤ *Applications hors textiles*

A.B. Ortiz-Magan et al. ^[79] et J. Tyczkowski et al. ^[85] ont étudié les effets de traitements plasma radiofréquence à pression réduite avec différents gaz plasmagènes de films en styrène-butadiène-styrène sur l'adhésion d'un poly(uréthane). La première équipe ^[79] a comparé des traitements avec de l'argon, du dioxyde de carbone et du dioxygène. Ils ont remarqué qu'après des traitements de 15 minutes, il y a augmentation de l'énergie de surface du film et qu'il en résulte une augmentation de l'adhésion entre le film et le poly(uréthane). En effet, le film non traité offre une force d'adhésion de 1 kN/m avec le poly(uréthane). Une fois traité, cette force passe à 5,5 kN/m avec de l'argon comme gaz plasmagène et à 6 kN/m avec du dioxygène ou du dioxyde de carbone (Figure 28).



Figure 28 : Force d'adhésion entre un film de styrène-butadiène-styrène et un polyuréthane en fonction du temps de traitement et du type de gaz plasmagène

La seconde équipe ^[85] a comparé des traitements avec du CHCl_3 , du CCl_4 , du dioxyde de carbone ou du dioxygène. Après des traitements de 5 minutes, ils ont remarqué que l'utilisation de gaz chlorés entraînent l'incorporation de groupements polaires chlorés dans le polymère avec une légère augmentation de l'énergie de surface et que l'utilisation d'un gaz oxydant permet l'incorporation de groupements polaires oxydés et donc une augmentation significative de l'énergie de surface. Dans les deux cas, l'adhésion du poly(uréthane) sur le film s'en est trouvée augmentée. En effet, sans traitement plasma, la force d'adhésion était de 2 kN/m alors qu'après traitement avec CCl_4 , elle atteint 8 kN/m, avec CHCl_3 6 kN/m et 4,5 kN/m avec CO_2 et O_2 .

D'autres études ont quantifié l'influence des traitements plasma sur l'adhésion de métaux sur des films de poly(imide). F.D. Egitto et al. ^[86] ont testé, afin d'améliorer l'adhésion d'un revêtement cuivre/chrome, deux types de traitements plasma sous dioxygène à pression réduite: un plasma par micro-ondes (2,45 GHz) et un autre par décharges électrique (45 à 225 W). Pour les deux systèmes, l'angle de contact de l'eau passe de 68 à 20°. En ce qui concerne l'adhésion, les traitements avec le plasma micro-ondes ont fait diminuer l'adhésion de la couche de métaux sur le poly(imide) de 27 à 19 g/mm alors que les plasmas par décharges électriques ont donné une augmentation de cette même adhésion de 27 à 88g/mm. On remarque qu'un système est bénéfique et que l'autre ne l'est pas. Les auteurs expliquent ce phénomène par la présence de couches de faible cohésion créées par le système par micro-ondes. Ces couches de faible cohésion, localisées à l'interface polymère/dépôt métallique, entraînent une diminution des performances adhésives. N. Inagaki et al. ^[80] ont utilisé un seul type de machine, un plasma par décharges électrique, mais différents gaz plasmagènes. Ils ont remarqué que l'utilisation d'argon permet d'augmenter l'adhésion poly(imide)/cuivre de 0,073 à 0,29 N/mm alors que l'utilisation de dioxygène ne fait passer cette adhésion que de 0,073 à 0,11 N/mm. Ils ont classé l'efficacité des gaz selon cet ordre : $\text{Ar} > \text{N}_2 > \text{NO} > \text{NO}_2 > \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{O}_2$. Les faibles valeurs d'adhésion obtenues pour les gaz oxydants (CO , CO_2 et O_2) sont dues, selon les auteurs, à la présence de couches de faible cohésion créées lors des traitements avec ce type de gaz.

A. Martinez-Garcia et al. ^[81] ont étudié l'effet d'un traitement plasma par radiofréquence à pression réduite sous air sur l'adhésion entre un film de poly(éthylène) et une peinture acrylique. Ils ont mis en évidence une diminution de l'angle de contact envers l'eau de 92° à 55° à partir de 3 secondes de traitements. Lors des essais de pelage, la force de

pelage de l'acrylique vis à vis du poly(éthylène) vierge est de 130 N/m contre 260 N/m pour des traitements de 3 secondes et 200 N/m lors de traitements de 20 secondes. L'effet le plus flagrant est que l'adhésion est améliorée lors d'un traitement plasma mais que pour des longs temps de traitement, l'effet est antagoniste. En effet, pour les traitements de 20 secondes, il y a formation de couches de faible cohésion qui vont déstabiliser l'accroche de l'acrylique. Mais, comme pour la plupart des traitements plasma à pression réduite, l'effet n'est pas permanent. (Figure 29). En effet l'angle de contact avec l'eau remonte jusque 70-75° après 4 semaines de vieillissement mais cette évolution n'a pas d'influence sur les propriétés d'adhésion. Par contre, après un vieillissement de 8 semaines, la valeur de la force de pelage ainsi que l'énergie de surface du film redevient celle correspondant à une surface non-traitée.

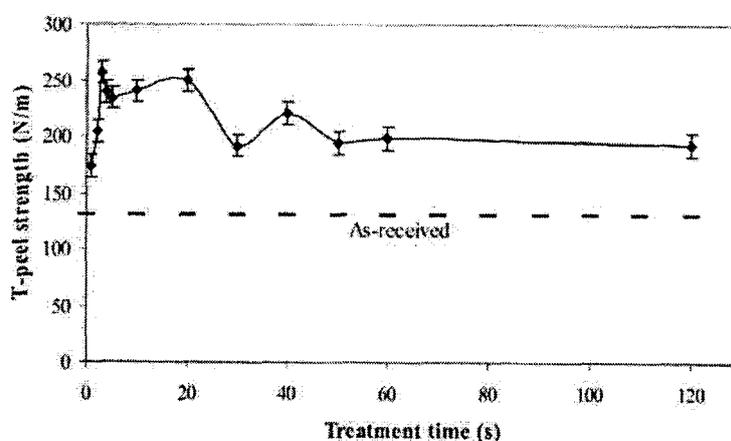


Figure 29 : Force d'adhésion entre un film de poly(éthylène) et une peinture acrylique en fonction du temps de traitement ^[81]

M.J. Shenton et al. ^[87] ont utilisé deux types de machine plasma différentes pour traiter un film de poly(éthylène) et de poly(éthylène téréphtalate) afin d'étudier l'impact des traitements sur l'adhésion d'une résine époxy. Les deux films ont initialement une force de pelage respective de 4,2 N/m et 8,8 N/m envers la résine époxy s'ils sont nettoyés de leurs impuretés de surface. Lors des traitements plasma, les films seront utilisés sans nettoyage préalable.

Dans un premier temps, ils ont traité les films avec un plasma par micro-ondes à pression atmosphérique (2,45 MHz) avec différents gaz plasmagènes. Après un traitement de 0,25 minute, ils ont remarqué que le film de poly(éthylène) atteint une force d'adhésion d'environ 10 N/m, et ce, quel que soit le gaz plasmagène utilisé (N₂, Air ou Hélium). Pour le poly(éthylène téréphtalate), lors d'un traitement de 0,25 minute utilisant du N₂ comme gaz plasmagène, la force de pelage atteint 80 N/m. Pour tous ces essais, si le temps de traitement est augmenté, il y a une diminution de la force d'adhésion.

La seconde machine utilisée pour les traitements fut une machine à pression réduite (13,56 MHz). Dans ce cas, les forces de pelage sont fortement augmentées surtout pour les traitements de longue durée. En effet, après 60 minutes de traitement en utilisant comme gaz plasmagène du diazote, la force d'adhésion atteint 2928 N/m sur le poly(éthylène) et après 30 minutes 548 N/m sur le poly(éthylène téréphtalate).

Grâce à cette étude, il est clairement démontré que les traitements à pression atmosphérique sont moins efficaces que ceux réalisés à pression réduite. De plus, les traitements à pression atmosphérique donnent des traitements défavorables à l'adhésion lorsque les temps de traitement sont trop longs. Des temps très courts sont nécessaires à une augmentation de l'adhésion, alors que pour les traitements à pression réduite, plus le temps de traitement est important, plus la force d'adhésion obtenue est grande. Pour expliquer cette différence de comportement, les auteurs ont émis l'hypothèse que les couches de faible cohésion créées lors des traitements sont plus facilement éliminées par les systèmes à pression réduite (aspiration par les pompes) que lors des traitements à pression atmosphérique. Le choix de la technologie sera donc fonction de l'application. Des traitements à pression atmosphérique sont très courts et faciles à mettre en œuvre mais l'amélioration de l'adhésion est faible alors que les traitements à pression réduite sont très efficaces mais nécessitent des temps de traitement beaucoup plus longs et lourds à mettre en place.

L'adhésion d'un film d'aluminium sur un film de poly(éthylène téréphtalate) a été étudiée par P. Laurens et al. [88]. Ils ont traité le polymère avec un plasma radiofréquence (70 kHz) à pression réduite en utilisant un mélange He/O₂ comme gaz plasmagène. Après un traitement de 1 seconde, la force d'adhésion passe d'une valeur quasi-nulle à 3 N/cm, avec une rupture cohésive (Figure 30).

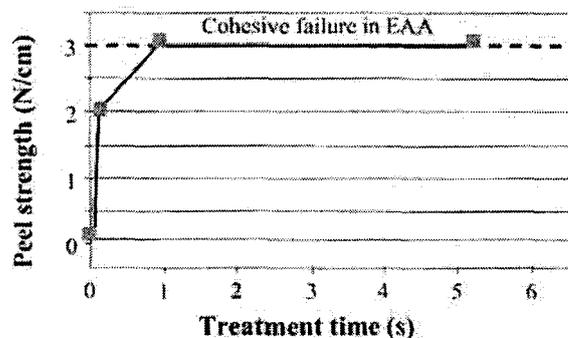


Figure 30 : Force d'adhésion entre un film de Poly(éthylène téréphtalate) et de l'aluminium en fonction du temps de traitement [88]

Bien entendu, les caractéristiques physiques des matériaux traités ont aussi une influence sur les propriétés d'adhésion obtenues après traitements par plasma. I. Novak et al. ^[47] ont étudié l'influence du taux de cristallinité d'un film de poly(propylène) sur l'adhésion du film vis à vis d'un acétate de poly(vinyle) après traitements par plasma atmosphérique de type décharges à barrière diélectrique utilisant de l'air comme gaz plasmagène. Ils ont mis en lumière le fait que juste après les traitements, les films amorphes ont une plus forte adhésion avec l'acétate de poly(vinyle) que les films cristallins. Par contre, après un vieillissement de 25 jours, cette tendance s'inverse (*Figure 31*).

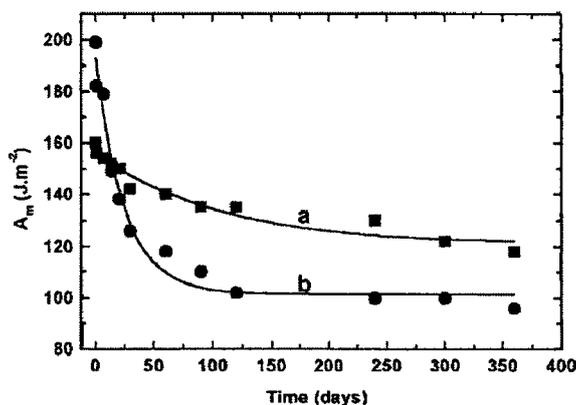


Figure 31 : Evolution du travail d'adhésion (A_m) entre un film de poly(propylène) et du poly(vinyl acétate) en fonction du temps de vieillissement
a) le film de poly(propylène) fortement cristallin et b) le film de poly(propylène) faiblement cristallin ^[47]

On a donc le même phénomène pour l'adhésion que pour l'oxydation (déjà décrite précédemment) lors du vieillissement. Les auteurs ont remarqué une évolution linéaire du taux de groupements polaires présents en surface lors du vieillissement en fonction de la force d'adhésion. Ils ont donc démontré un lien de cause à effet entre l'adhésion et la présence des groupements polaires obtenus par plasma (*Figure 32*).

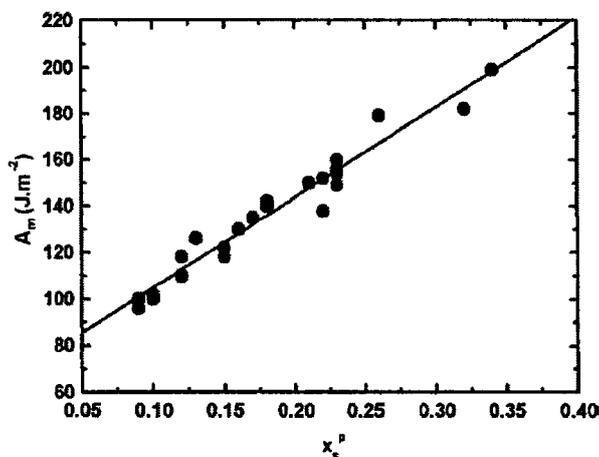


Figure 32 : Travail d'adhésion (A_m) entre un film de poly(propylène) traité plasma et du poly(vinyl acétate) en fonction de la fraction en groupements polaires (x_s^p) ^[47]

➤ Applications textiles

Les enductions de textiles concernent les revêtements anti-adhérent, anti-statique, anti-feu, anti-tâche... Les problèmes d'adhésion se retrouvent aussi dans le domaine des nontissés. En effet, les liages chimiques des nontissés sont fortement dépendants de l'adhésion entre le latex et les fibres. De plus, dans le domaine des matériaux composites, une bonne adhésion résine/complexe fibreux est recherchée afin de pallier aux risques de délamination des matériaux mais aussi afin d'augmenter les propriétés mécaniques du complexe fibres/résine.

Pour les applications ciblées « matériaux composites », R.E. Allred et al. ^[58] ont démontré qu'un traitement plasma radiofréquence utilisant du CO₂ comme gaz plasmagène permet d'augmenter l'adhésion entre des fibres de carbone et une résine époxy de 50 %. D'autres travaux sur l'adhésion entre une résine époxy et des fibres de poly(éthylène) ont été réalisés par Y. Qiu et al. ^[89] et B. Tissington et al. ^[90]. La première équipe a trouvé que l'adhésion résine époxy / fibre de poly(éthylène) est augmentée de 65 à 104 % après 30 secondes de traitement par plasma à pression atmosphérique par décharges à barrière diélectrique utilisant un mélange helium/dioxygène comme gaz plasmagène. La seconde équipe a traité des nontissés melt-spun par un plasma à pression réduite sous dioxygène. Ils ont remarqué une augmentation de l'adhésion fibre / résine époxy et ainsi une diminution du délaminage du composite lors d'un impact. Il en résulte donc une augmentation de la résistance aux impacts de la structure.

De nombreuses autres publications relatives à l'adhésion entre des fibres de poly(ester) et des caoutchoucs ont été réalisées ^[91, 92 et 93]. L'adhésion fibres de poly(ester) / caoutchouc est un paramètre important dans le domaine des pneumatiques car la résistance et la solidité des pneus en dépendent fortement.

J. Janca et al. ^[92] a augmenté l'adhésion entre ces deux constituants, la faisant passer de 39 N sans traitement à 57 N après un traitement de 10 secondes à pression réduite en utilisant du diazote comme gaz plasmagène. Dans une autre publication ^[91], il a utilisé une machine plasma à pression atmosphérique par décharges à barrière diélectrique (10 kV) en utilisant de l'air comme gaz plasmagène. Il a fait varier la fréquence électrique de cette machine afin d'en déterminer l'influence sur les propriétés d'adhésion résultante des traitements. Deux effets ont été mis en lumière : l'élimination de l'ensimage puis la modification de la surface des fibres. A basse fréquence, il n'y a pas de modification des propriétés d'adhésion fibres poly(ester) / caoutchouc. Idem si les temps de traitement sont très courts. Les auteurs expliquent ceci par le fait que, dans leurs conditions, le plasma traite uniquement l'ensimage et non la fibre elle

même. Il est donc nécessaire de réaliser des traitements plus importants afin qu'il y ait élimination de l'ensimage et que la surface du poly(ester) soit traitée. Ils ont trouvé que la force d'adhésion passe de 68 N sur une surface non traitée à 77 N après un traitement de 0,8 seconde à une fréquence de 30 kHz.

H. Krump et al. ^[93] ont comparé les traitements corona utilisant du diazote comme gaz plasmagène et la méthode par voie chimique couramment utilisée en industrie, le traitement RFL (Resorcinol-Formaldehyde Latex), qui est une méthode très polluante de modification de surface des fibres de poly(ester). Ils ont remarqué qu'avant tout traitement, la force d'adhésion entre les fibres de poly(ester) et le caoutchouc est très faible (environ 10 N) alors qu'après le traitement plasma, elle passe à 120 N. En comparaison, les traitements plasma donnent des résultats quasi-similaires aux traitements RFL car ces traitements offrent une force d'adhésion de 130 N.

Une autre application est largement relatée dans la littérature, l'amélioration de l'adhésion de silicone sur les fibres de laine ^[76, 94]. L'ajout de silicone à la surface des fibres de laine permet d'augmenter la stabilité des étoffes en laine ainsi que de diminuer leur feutrage. M.S. Kim et al. ^[94] ont traité par plasma radiofréquence à pression réduite pendant une minute sous dioxygène un tissu de laine puis réalisé sur ce tissu une imprégnation de 2 minutes dans un bain contenant 2 % de silicone. Ils ont remarqué une amélioration de la stabilité dimensionnelle du tissu ainsi qu'une diminution du feutrage si un traitement plasma est réalisé avant l'imprégnation.

IV- 4. Nettoyage de surfaces

Comme indiqué dans le paragraphe IV- 2, les traitements plasma peuvent engendrer des coupures de chaîne et ainsi éliminer des constituants des surfaces à traiter. Ceci peut être un avantage dans le cas où la surface des matériaux à traiter possède des contaminants de surface. Dans ce cas, les traitements plasma peuvent servir à nettoyer les surfaces de leurs contaminants.

➤ Applications textiles

Les contaminations de surface sont un problème courant dans le domaine des textiles. En effet, elles font partie intégrante des procédés de fabrication. Ces contaminants sont communément appelés « ensimage ». Cet ensimage est en fait une formulation à base d'huile

que l'on met à la surface des fibres ou des fils afin qu'ils puissent glisser facilement dans les machines (lors des étapes de filage, filature, cardage ...) et ainsi diminuer les tensions mécaniques qui risquent d'user rapidement le matériel ou provoquer des cassures de la matière. Malheureusement, cet ensimage est totalement néfaste pour les opérations de finition (teinture, enduction ...). Les techniques actuelles d'élimination de cet ensimage utilisent de nombreux tensio-actifs et une quantité énorme d'eau ou de solvants. Les traitements plasmas sont donc un moyen écologique et économique d'éliminer cet ensimage.

M.M. Hossain et al. ^[95, 96] ont démontré qu'un court traitement plasma radiofréquence à pression réduite permet d'éliminer totalement l'ensimage d'un tissu de poly(éthylène téréphtalate) en utilisant un mélange argon/dioxygène comme gaz plasmagène. De plus ces traitements ont permis, outre l'élimination du contaminant, d'oxyder la surface du polymère. M. Keller et al. ^[97] ont obtenu les mêmes types de résultats en traitant des fils de poly(ester) avec un plasma radiofréquence à pression réduite utilisant des mélanges de gaz plasmagènes argon/dioxygène ou helium/dioxygène. Par contre, ils ont démontré aussi que des traitements à pression atmosphérique en utilisant de l'air offraient une efficacité d'élimination des contaminants plus importante mais engendrent des dommages physiques des fils. J. Janca et al. ^[91] ont étudié l'impact de la fréquence électrique d'un plasma de type décharges par barrière diélectrique sous air à pression atmosphérique sur des fibres de poly(éthylène téréphtalate) ensimées. Ils ont remarqué que les traitements à faible fréquence électrique (50 Hz à 10 kHz) sont peu efficaces pour l'élimination de l'ensimage alors qu'un traitement à 30 kHz pendant 0,8 s est suffisant.

H. Thomas ^[98] revient sur le fait que les traitements plasma permettent d'éliminer la couche lipidique (le suint) naturellement présente à la surface des fibres de laine (*Figure 33*). En effet cette couche lipidique fait barrière aux colorants lors des teintures. Le fait de l'éliminer permet d'augmenter le rendement coloristique des teintures. Les traitements par plasma peuvent donc à terme remplacer les techniques classiques de traitement qui consistent en des traitements par chloration des fibres de laine qui utilisent une grande quantité d'eau.

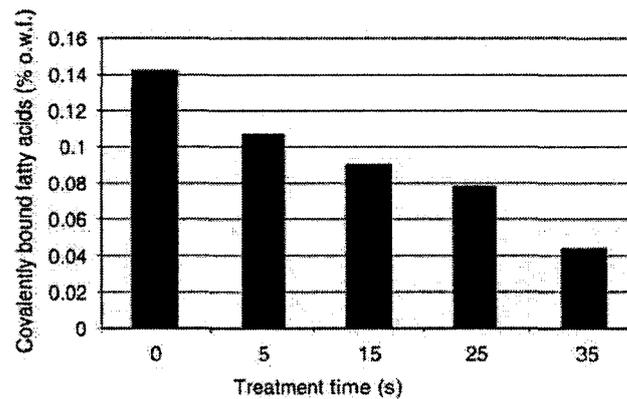


Figure 33 : Proportion en acide gras à la surface de fibres de laine en fonction du temps de traitement par plasma ^[98]

Z. Cai et al. ^[99] ont étudié l'impact des traitements plasma à pression atmosphérique sur l'élimination d'une couche d'encollage en poly(vinyl alcool) (PVA) de la surface d'un tissu de coton. Ils ont remarqué que le mélange Air/O₂/H₂ est plus efficace que le mélange Air/He. Un lavage classique avec de l'eau froide élimine 10% du PVA et un lavage avec de l'eau chaude 80 %. Après un traitement plasma, 20 % du PVA est éliminé. Si consécutivement à ce traitement plasma un lavage à l'eau froide est réalisé, 80% du PVA est éliminé, et si le lavage est réalisé avec de l'eau chaude, la totalité du PVA est éliminée. Les traitements plasma permettent donc d'améliorer les procédés de lavage des tissus de coton en effet, même industriellement avec des lavages à chaud dans une solution d'eau oxygénée, l'élimination du PVA n'atteint que 90 %. D. Sun et K. Stylios ^[60] sont arrivés aux mêmes conclusions avec un plasma radiofréquence (13,56 MHz) sous dioxygène à pression réduite, c'est à dire que les traitements plasma ne permettent pas à eux seuls l'élimination du contaminant mais permettent une élimination plus simple lors des méthodes classiques de désensimage ou de désencollage.

- ¹ T. Meziani, *Definition of plasma*, PlasmaTech Symposium, Stresa, Italie (18-19 mai 2005)
- ² G. S. Selwyn, H. W. Herrmann, J. Park et I. Henins, *Materials Processing using an Atmospheric-Pressure Plasma Jet*, Physics Division Progress Report, pp. 189-197 (1999-2000)
- ³ E.M. Liston, L. Martinu et M.R. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*, Journal of adhesion science and technology **7(10)**, pp. 1091-1127 (1993)
- ⁴ R. Shishoo, *The potential of plasma technology in the textile industry*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. XV-XXX, Woodhead Publishing (2007)
- ⁵ M. Schmidt et H. Conrads, *Plasma sources*, in: *Low temperature plasma physics – fundamental aspects and applications*, R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt and K.H. Schoenbach (Eds.), pp. 331-353, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH
- ⁶ A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels et J. van der Mullen, *Gas discharge plasmas and their applications*, Spectrochimica Acta Part B **57**, pp. 609-658 (2002)
- ⁷ U. Kogelschatz et J. Salge, *High-pressure plasmas : dielectric-barrier and corona discharges – properties and technical applications*, in: *Low temperature plasma physics – fundamental aspects and applications*, R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt and K.H. Schoenbach (Eds.), pp. 331-353, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH
- ⁸ A. Fridman, A. Chirokov et A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. R1-R24 (2005)
- ⁹ T. Herbert, *Atmospheric-pressure cold plasma processing technology*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 79-128, Woodhead Publishing (2007)
- ¹⁰ T. Stegmaier, A. Dinkelmann, V. Von Armin et A. Rau, *Corona and dielectric barrier discharge plasma treatment of textiles for technical applications*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 129-158, Woodhead Publishing (2007)

- ¹¹ P.P. Tsai, L.C. Wadsworth et J.R. Roth, *Surface modification of fabrics using a one-atmosphere glow discharge plasma to improve fabric wettability*, Textile Research Journal **67(5)**, pp. 359-369 (1997)
- ¹² G. Gouda, *Etude des décharges électriques à la pression atmosphérique dans leur transition d'un régime filamentaire à un régime luminescent – interaction avec les isolants organiques*, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier - Toulouse, (1999), N° d'ordre : 3388
- ¹³ J-P. Borra, *Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration*, Journal of Physics D : Applied Physics **39**, pp. R19-R54 (2006)
- ¹⁴ G.E. Georghious, A.P. Papadakis, R. Morrow et A. Metaxas, *Numerical modelling of atmospheric pressure gas discharges leading to plasma production*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. R303-R328 (2005)
- ¹⁵ A.J. Palmer, *A physical model on the initiation of the atmospheric pressure discharge*, Applied Physics Letter **25(3)**, pp. 138-140 (1974)
- ¹⁶ A. Descoeur, Ch. Hollenstein, G. Walder et R. Perez, *Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 4066-4073 (2005)
- ¹⁷ N. Liu et V.P. Pasko, *Effect of photoionization on similarity properties of streamers at various pressures in air*, Journal of Physics D : Applied Physics **39**, pp. 327-334 (2006)
- ¹⁸ W.G. Graham, *The physics and chemistry of plasmas for processing textiles and other materials*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 3-24, Woodhead Publishing (2007)
- ¹⁹ R. Dorai, *Modeling of atmospheric pressure plasma processing of gases and surfaces*, Thèse de doctorat de l'université de l'Illinois à Urbana-Champaign, (2002)

- ²⁰ X.J. Dai et L. Kviz, *Study of atmospheric and low pressure plasma modification on the surface properties of synthetic and natural fibres*, Textile Institute 81st World Conference, Melbourne, Australie (Avril 2001)
- ²¹ J.Y. Jeong, J. Park, I. Henins, S.E. Babayan, V.J. Tu, G.S. Selwyn, G. Ding et R.F. Hicks, *Reaction chemistry in the afterglow of an oxygen-helium - atmospheric pressure plasma*, Journal of Physical Chemistry A **104**, pp. 8027-8032 (2000)
- ²² E. Tatarova, F.M. Dias, B. Gordiets et C.M. Ferreira, *Molecular dissociation in N₂-H₂ microwave discharges*, Plasma Sources Science Technology **14**, pp. 19-31 (2005)
- ²³ J. Levaton, J. Amorim, A.R. Souza, D. Franco et A. Ricard, *Kinetics of atoms, metastable, radiative and ionic species in the N₂ pink afterglow*, Journal of Physics D : Applied Physics **35**, pp. 689-699 (2002)
- ²⁴ N.K. Bibikov, A.A. Fateev et K. Wiesemann, *On the influence of metastable reactions on rotational temperatures in dielectric barrier discharges in He-N₂ mixture*, Journal of Physics D : Applied Physics **34**, pp. 1819-1826 (2001)
- ²⁵ N. Gherardi, S. Martin et F. Massines, *A new approach to SiO₂ deposit using a N₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure*, Journal of Physics D : Applied Physics **33**, pp. 104-108 (2000)
- ²⁶ A. Ricard et V. Monna, *Reactive molecular plasmas*, Plasma Sources Science Technology **11**, pp. 150-153 (2002)
- ²⁷ A.M. Pointu, A. Ricard, B. Dodet, E. Odic, J. Larbre et M. Ganciu, *Production of active species in N₂-O₂ flowing post-discharges at atmospheric pressure for sterilization*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 1905-1909 (2005)
- ²⁸ B. Despax, M. Yousfi, G. Younis et H. Caquineau, *Power dissipation analysis in N₂O/He RF discharges using particle modelling*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 4290-4295 (2005)
- ²⁹ R. Ono et T. Oda, *Ozone production process in pulsed positive dielectric barrier discharge*, Journal of Physics D : Applied Physics **40**, pp. 176-182 (2007)

- ³⁰ M. Shiral, S. Umeda, M. Tsunooka et T. Matsuo, *Enhanced SiO₂ formation at exposed polymer surface by CVD method*, European Polymer Journal **34** (9), pp. 1295-1301 (1998)
- ³¹ Y.B. Golubovskii, V.A. Maiorov, J. Behnke et J.F. Behnke, *Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure*, Journal of Physics D : Applied Physics **36**, pp. 39-49 (2003)
- ³² J. Meichsner, *Low-temperature plasmas for polymer surface modification*, in: *Low temperature plasma physics – fundamental aspects and applications*, R. Hippler, S. Pfau, M. Schimidt and K.H. Schoenbach (Eds.), pp. 331-353, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH
- ³³ C.M. Chan, T.M. Ko et H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*, Surface science reports **24**, pp. 1-54 (1996)
- ³⁴ F. Poncin-Epaillard, J-C. Brosse et T. Falher, *Reactivity of surface groups formed onto a plasma treated poly(propylene) film*, Macromolecule chemistry physics **200**, pp. 989-996 (1999)
- ³⁵ J.G.A. Terlingen, A.S. Hoffman et J. Feijen, *Effect of glow discharge treatment of poly(acrylic acid) preadsorbed onto poly(ethylene)*, Journal of applied polymer science **50**, pp. 1529-1539 (1993)
- ³⁶ M.O. Riekerink, *Gaz plasma etching as a tool for nanostructuring of polymer surfaces : a literature survey*, in: *Structural and chemical modification of polymer surfaces by gas plasma etching*, M.O. Riekerink (Eds.), pp. 5-26, Printpartners Ipskamp, Enschede, Netherlands (2001)
- ³⁷ R. Zhao, L.C. Wadsworth, D. Zhang et C. Sun, *Plasma treatment effects on dyeing properties and surface characteristics of PET spunbond fiber*, AATCC Review, pp. 21-24, (2003)

- ³⁸ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectrique barrier discharge. Part I*, Applied surface science **221 (1-4)**, pp. 203-214 (2004)
- ³⁹ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectrique barrier discharge. Part II*, Applied surface science **225 (1-4)**, pp. 186-197 (2004)
- ⁴⁰ K.S. Kim, C.M. Ryu, C.S. Park, G.S. Sur et C.E. Park, *Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy*, Polymer **44**, pp. 6287-6295 (2003)
- ⁴¹ M. Morra, E. Occhiello et F. Garbassi, *Chemical reactions on plasma-treated polyethylene surfaces*, in: *Plasma surface modification of polymers : relevance to adhesion*, M. Strobel, C.S. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 183-195, VSP (1994)
- ⁴² G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form*, Plasma sources science and technology **12**, pp. 335-344 (2003)
- ⁴³ M. Sira, D. Trunec, P. Stahel, V. Bursikova, Z. Navratil et J. Bursik, *Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 621-627 (2005)
- ⁴⁴ S. Bhowmik, P. Jana, T.K. Chaki et S. Ray, *Surface modification of PP under different electrodes of DC glow discharge and its physicochemical characteristics*, Surface and coatings technology **185**, pp. 81-91 (2004)
- ⁴⁵ C. Wang et X. He, *Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, Surface and coatings technology **201(6)**, pp. 3377-3384 (2006)
- ⁴⁶ F. Poncin-Epaillard, B. Chevet et J-C. Brosse, *Reactivity of a polypropylene surface modified in a nitrogen plasma*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 99-111, VSP (1994)

- ⁴⁷ I. Novak et S. Florian, *Investigation of long-term hydrophobic recovery of plasma modified polypropylene*, Journal of Materials Science **39(6)**, pp. 2033-2036 (2004)
- ⁴⁸ K.S. Kim, C.M. Ryu, C.S. Park, G.S. Sur et C.E. Park, *Investigation of crystallinity effect on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy*, Polymer **44**, pp. 6287-6295 (2003)
- ⁴⁹ R. Foerch, G. Kill et M.J. Walzaki, *Plasma surface modification of polyethylene: short-term versus long-term plasma treatment*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 99-111, VSP (1994)
- ⁵⁰ C. Liu, N.M.D. Brown et B. B.J. Meenan, *Dielectric barrier discharge (DBD) processing of PMMA surface : optimization of operational parameter*, Surface and coatings technology **201**, pp. 2341-2350 (2006)
- ⁵¹ Q.F. Wei, R.R. Mather, A.F. Fothering et R.D. Yang, *Dynamic Wetting of fibers observed in an environmental Scanning Electron Microscope*, Textile Research Journal **73(6)**, pp.557-561 (2003)
- ⁵² J.R. Roth, Z. Chen, D.M. Sherman et F. Karakaya, *Increasing the surface energy and sterilization of nonwoven fabrics by exposure to a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP)*, International Nonwovens Journal **10(3)**, pp. 34-47 (2001)
- ⁵³ M.G. McCord, Y.J. Hwang, P.J. Hauser, Y. Qiu, J.J. Cuomo, O.E. Hankins, M.A. Bourham et L.K. Canup, *Modifying nylon and polypropylene fabrics with atmospheric pressure plasmas*, Textile Research Journal **72(6)**, pp. 491-498 (2002)
- ⁵⁴ Z. Ma et H. Qi, *Polypropylene fiber modified by surface cross-linking in dielectric barrier discharge*, Surface and coatings technology **201**, pp. 4935-4938 (2007)
- ⁵⁵ H.Krump, I.Hudec, M. Jasso, E. Dayss et A.S.Luyt, *Physical-morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix*, Applied surface science **252**, pp. 4264-4278 (2006)

- ⁵⁶ J. Verschuren, P. Van Herzele, K. De Clerck et P. Kiekens, *Influence of fiber surface purity on wicking properties of needle-punched nonwoven after oxygen plasma treatment*, Textile Research Journal **75(5)**, pp. 437-441 (2005)
- ⁵⁷ P.P. Tsai, J. R. Roth et W. Chen, *Strength, Surface Energy and ageing of meltblown and electrospun Nylon and polyurethane (PU) fabrics treated by a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP)*, Textile Research Journal **75(12)**, pp. 819-825 (2005)
- ⁵⁸ R.E. Allred et W.C. Schimpf, *CO₂ plasma modification of high-modulus carbon fibers and their adhesion to epoxy resins*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 219-230, VSP (1994)
- ⁵⁹ C-W Kan, K. Chan et Y.C. Marcus, *Surface characterisation of low-temperature plasma treated wool fibre*, AUTEX research Journal **Vol. 3(4)** (2003)
- ⁶⁰ D. Sun et G.K. Stylios, *Effect of Low temperature plasma treatment on the scouring and dyeing of natural fabrics*, Textile Research Journal **74(9)**, pp. 751-756 (2004)
- ⁶¹ S. Celan Benkovic, V. Golob et H. Thomas, *The dyeing characteristics of corona treated wool fabric*, 5th world textile conference AUTEX 2005 Book 1, pp. 112-116 (2005)
- ⁶² N. Carneiro, A.P. Souto, E. Silva, A. Marimba, B. Tena, H. Ferreira et V. Magalhaes, *Dyeability of corona-treated fabrics*, Coloration Technology **117**, pp. 298-302 (2001)
- ⁶³ N. Carneiro, A.P. Souto, C. Nogueira, M.J. Rios, A. Madureira, F. Fernandes et P. Dias, *Developments in preparation and dyeing of corona discharged cellulosic materials*, 5th world textile conference AUTEX 2005 book 1, pp. 481-486 (2005)
- ⁶⁴ K. Johansson, *Plasma modification of natural cellulosic fibres*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 64-78, Woodhead Publishing (2007)
- ⁶⁵ M. Kuzuya, K. Morisaki, J. Niwa, Y. Yamauchi et K. Xu, *Spectrochemistry of polycarbohydrate free radicals generated by argon plasmolysis: effect of tertiary structure on free radical formation*, Journal of physic chemistry **98**, pp. 11301-11307 (1994)

- ⁶⁶ Z.Q. Hua, R. Sitaru, F. Denes et R.A. Young, *Mechanisms of oxygen and argon RF plasma induced surface chemistry of cellulose*, Plasmas and Polymers **2(3)**, pp. 199-224 (1997)
- ⁶⁷ P. Skundric, A. Medovic, M. Kostic, Lj. Sinovic, B. Pejic, J. Puric, M. Kuraica et B. Obradovic, *Surface modification of fibrous and textile materials for medical application using plasma (DBD) treatment*, 5th world textile conference AUTEX 2005 Book 1, pp. 227-231 (2005)
- ⁶⁸ Y. Khairallah, F. Arefi, J. Amouroux, D. Leonard et P. Bertrand, *Surface fluorination of polyethylene films by different glow discharges. Effect of frequency and electrode configuration*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 147-165, VSP (1994)
- ⁶⁹ A. Tressaud, E. Durand et C. Labrugère, *Plasma-enhanced fluorination of nitrile butadiene elastomer: an XPS study*, in: *Plasma Processes and polymers*, R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr et M.R. Wertheimer (Eds.), pp. 223-232, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH (2005)
- ⁷⁰ D. Labruier, H. Thomas et H. Hocker, *Plasma-induced coating for optimizing polyester fibres*, Techtextil Symposium Block 2 (1999)
- ⁷¹ R. Prat, Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki et M. Kodama, *Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge*, Polymer **41**, pp. 7355-7360 (2000)
- ⁷² E.C. Rangel, W.C.A. Bento, M.E. Kayama, W.H. Schreiner et N.C. Cruz, *Enhancement of polymer hydrophobicity by CF₆ plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation*, Surface and interface analysis **35**, pp. 179-183 (2003)
- ⁷³ T.R. Gengenbach, X. Xie, R.C. Chatelier et H. Griesser, *Evolution of the surface composition and topography of perfluorinated polymers following ammonia-plasma treatment*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 123-146, VSP (1994)

- ⁷⁴ Z. Fang, Y. Qiu et E. Kuffel, *Formation of hydrophobic coating on glass surface using atmospheric pressure non-thermal plasma in ambient air*, Journal of Physics D : Applied Physics **37**, pp. 2261-2266 (2004)
- ⁷⁵ A. Goodwin, T. Herbert, S. Leadley et F. Swallow, *Atmospheric pressure liquid deposition - a new route to high performance coating*, Dow Corning Ltd. (2002)
- ⁷⁶ H. Hocker, *Plasma treatment of textile fibers*, Pure and apply chemistry **74(3)**, pp. 423-427 (2002)
- ⁷⁷ P. Chaivan, N. Pasaja, D. Boonyawan, P. Suanpoot et T. Vilaithong, *Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk*, Surface and Coatings Technology **193**, pp. 356– 360 (2005)
- ⁷⁸ I. Ken, G.A. George, P.M. Fredericks, *Selective plasma-induced grafting of polystyrene onto polyolefin blends*, Journal of Applied Polymer Science **88**, pp. 1643-1652 (2003)
- ⁷⁹ A.B. Ortiz-Magan, M.M. Pastor-Blas et J.M. Martin-Martinez, *Different performance of Ar, O₂ and CO₂ RF plasmas in the adhesion of thermoplastic rubber to polyurethane adhesive*, in: *Plasma Processes and polymers*, R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr et M.R. Wertheimer (Eds.), pp. 177-192, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH (2005)
- ⁸⁰ N. Inagaki, S. Tasaka et K. Hibi, *Improved adhesion between plasma-treated polyimide film and evaporated copper*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 275-290, VSP (1994)
- ⁸¹ A. Martinez-Garcia, A. Segura-Domingo, A. Sanchez-Reche et S. Gisbert-Soler, *Treatment of flexible polyethylene with low-pressure plasma to improve its painting properties*, in: *Plasma Processes and polymers*, R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr et M.R. Wertheimer (Eds.), pp. 143-156, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH (2005)
- ⁸² T. Suzuki, P. Tanner et D.V. Thiel, *O₂ plasma treated polyimide-based humidity sensors*, The analyst **127**, pp. 1342-1346 (2002)
- ⁸³ P. Lippens, *Low-pressure cold plasma processing technology*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 64-78, Woodhead Publishing (2007)

- ⁸⁴ C-W. Kan, K. Chan and Y.C. Marcus, *The possibility of low-temperature plasma treated wool fabric for industrial use*, AUTEX research Journal Vol 4 (1), (2004)
- ⁸⁵ J. Tyczkowski, I. Krawczyk et B. Wozniak, *Plasma surface modification of Styrene-Butadiene elastomers for improved adhesion*, in: *Plasma Processes and polymers*, R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr et M.R. Wertheimer (Eds.), pp. 233-252, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH (2005)
- ⁸⁶ F.D. Egitto, L.J. Matienko, K.J. Blackwell et A.R. Knoll, *Oxygen plasma modification of polyimide webs: effect of ion bombardement on metal adhesion*, in: *Plasma surface modification of polymers*, M. Strobel, C. Lyons et K.L. Mittal (Eds.), pp. 231-256, VSP (1994)
- ⁸⁷ M.J. Shenton, M.C. Lovell-Hoare et G.C. Stevens, *Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment*, Journal of Physics D : Applied Physics 34, pp. 2754-2760 (2001)
- ⁸⁸ P. Laurens, S. Petit, P. Bertrand et F. Aréfi-Khonsari, *PET surface after plasma or laser treatment : study of the chemical modifications and adhesive properties*, in: *Plasma Processes and polymers*, R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr et M.R. Wertheimer (Eds.), pp. 253-270, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH (2005)
- ⁸⁹ Y. Qiu, Y.J. Hwang, C. Zhang, B.L. Bures et M. McCord, *Atmospheric pressure helium+oxygen plasma treatment of ultrahigh modulus polyethylene fibers*, Journal of adhesion Science and Technology 16(4), pp. 449-457 (2002)
- ⁹⁰ B. Tassington, G. Pollard et I.M. Ward, *A study of the impact behaviour of ultra-high-modulus polyethylene fibre composites*, Composites Science and technology 44, pp. 197-208 (1992)
- ⁹¹ J. Janca, P. Stahel. J. Buchta, D. Subedi, F. Krcma et J. Pryckova, *A plasma surface treatment of polyester textile fabrics used for reinforcement of car tires*, Plasma and polymers 6(1/2), pp. 15-26 (2001)
- ⁹² J. Janca et L. Ambroz, *Adhesivity improvement of PET fibres by plasma surface treatment*, Physica 25(3), pp. 57-65 (1977)

- ⁹³ H.Krump, I.Hudec, M. Jasso, E. Dayss et A.S.Luyt, *Physical-morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix*, Applied surface science **252**, pp. 4264-4278 (2006)
- ⁹⁴ M.S. Kim, T.J. Kang, *Dimensional and surface properties of plasma and silicone treated wool fabric*, Textile Research Journal **72(2)**, pp. 113-120 (2002)
- ⁹⁵ M.M. Hossain, A.S. Herrmann et D. Hegemann, *Plasma hydrophilization effect on different textile structures*, Plasma processes polymers **3**, pp. 299-307 (2006)
- ⁹⁶ M.M. Hossain, D. Hegemann, A.S. Herrmann et P. Chabreck, *Contact angle determination on plasma-treated poly(ethylene terephthalate) fabrics and foils*, Journal of applied polymer science **102**, pp. 1452-1458 (2006)
- ⁹⁷ M. Keller, A. Ritter, P. Reimann, V. Thommen, A. Fischer et D. Hegemann, *Comparative study of plasma-induced and wet-chemical cleaning of synthetic fibers*, Surface coating technology **200**, pp. 1045-1050 (2005)
- ⁹⁸ H. Thomas, *Plasma modification of wool*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 228-246, Woodhead Publishing (2007)
- ⁹⁹ Z. Cai, Y. Qiu, C. Zhang, Y. Hwang et M. McCord, *Effect of atmospheric plasma treatment on desizing of PVA on cotton*, Textile Research Journal **73(8)**, pp. 670-674 (2003)

CHAPITRE II
-
MATERIEL ET
METHODES DE CARACTERISATION

I- PRESENTATION DE LA MACHINE PLASMA

Le laboratoire GEMTEX possède une machine de traitement par plasma de type hybride Corona / Décharges à Barrière Diélectrique. Cette machine permet l'obtention d'un plasma homogène à pression atmosphérique. C'est-à-dire que le plasma est généré dans une enceinte ouverte, ce qui permet d'insérer facilement cette unité de traitement dans une chaîne de production. Notre équipement provient de la société AHLBRANDT SYSTEM qui le commercialise sous le nom de « Coating Star » (Figure 1 et Figure 2).

Cette machine a pour particularité de pouvoir pulvériser un liquide sous forme de fines gouttelettes directement dans la décharge par le biais de trois atomiseurs.

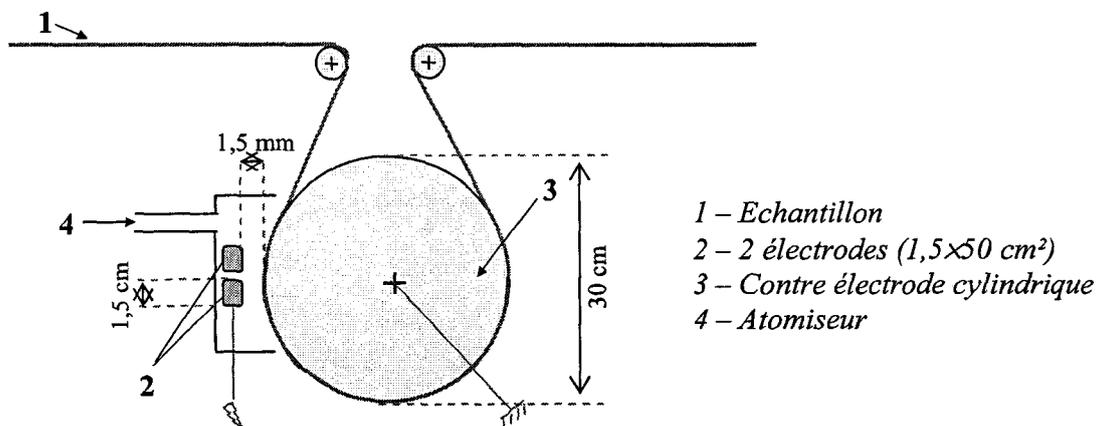


Figure 1 : Schématisation de la machine de traitement plasma

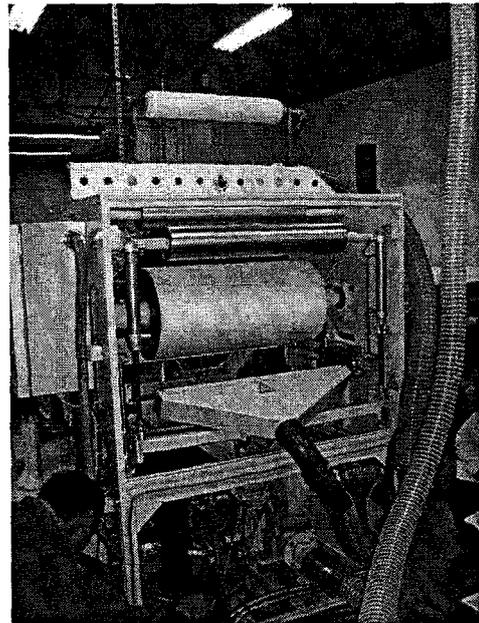
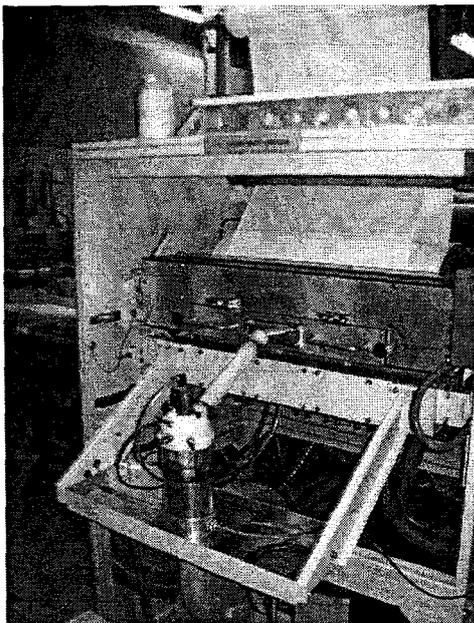


Figure 2 : La « Coating Star » (AHLBRANDT SYSTEM)

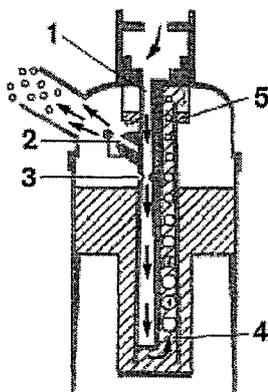
La décharge est réalisée entre deux électrodes métalliques, alimentées en courant alternatif et une contre électrode cylindrique reliée à la masse. Ces deux éléments sont recouverts d'une céramique en guise de barrière diélectrique. C'est la différence de potentiel entre les électrodes et la contre électrode cylindrique qui va exciter le gaz et ainsi générer le plasma. Les électrodes ont une largeur de 1,5 cm et une longueur de 50 cm et la contre électrode un diamètre de 30 cm et une longueur de 50 cm. La distance entre les électrodes et la contre électrode est de 1,5 mm.

Notre système fonctionne avec une fréquence électrique de 30 kHz et une tension de 15 kV. Les paramètres pouvant varier sont la puissance électrique (de 300 à 1000 W) et la vitesse de défilement de l'échantillon sous les électrodes (de 2 à 10 m/min). De ces paramètres, peut être calculé un paramètre de traitement que nous appellerons la puissance de traitement (TP) qui correspond à une puissance de traitement en kJ/m².

$$TP = \left(\frac{P}{l * V} \right) * 0,06 \quad \text{Eq. 1}$$

Avec : P la puissance de traitement (en W), l la longueur des électrodes (en m) et V la vitesse de traitement (en m/min)

L'atomiseur à air comprimé emporte grâce à un circuit d'air sous pression une partie du liquide. Cet air chargé en liquide est divisé en deux parties. La première est emmenée vers une zone d'expulsion où vont se former les fines gouttelettes en suspension et une autre est relarguée dans la réserve de liquide. Un deuxième circuit d'air sous pression permet d'emmener les fines gouttes en suspension vers l'enceinte où le plasma est créé (*Figure 3*).



- 1 – Arrivée de l'air comprimé permettant la formation de l'aérosol
- 2 – Zone d'expulsion de l'air chargé de liquide
- 3 – Zone permettant de réduire le débit d'air
- 4 – L'air se charge en liquide
- 5 – Zone de largage de l'excédent de liquide

Figure 3 : Schéma d'un atomiseur à air comprimé (AHLBRANDT SYSTEM)

Les liquides utilisés doivent être en base aqueuse ou comporter au maximum 20 % de solvant organique. Ceci afin qu'il n'y ait aucun problème relatif à la sécurité lorsque le liquide entre dans la décharge électrique. De plus la viscosité de la solution doit être inférieure à 50 mPa.s et dans le cas de l'utilisation d'une dispersion, les particules doivent avoir une taille inférieure à 1 μm . En effet pour une taille de dispersion plus importante, seule la phase continue de la dispersion sera mise sous forme d'aérosol.

Les solutions injectées ainsi que l'enceinte plasma peuvent être thermostatées.

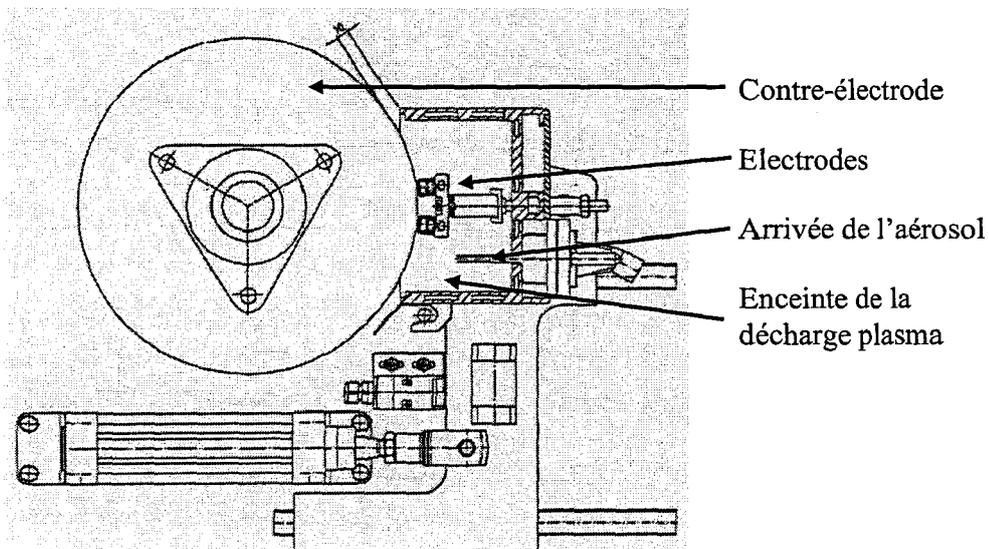


Figure 4 : Schéma technique du couple électrodes/contre électrode (AHLBRANDT SYSTEM)

L'aérosol créé est injecté dans l'enceinte plasma afin de saturer le gaz en gouttelettes de liquide. Une partie de cet aérosol va donc se déposer à la surface de la matière à traiter et une autre partie va se retrouver dans la décharge (Figure 4).

Notre système de traitement plasma a été placé dans une chaîne de production à l'échelle laboratoire (ligne WERNER MATHIS). C'est-à-dire qu'une fois le traitement plasma réalisé, nous pouvons réaliser à la suite une imprégnation par foulardage ou une enduction à la racle puis réticuler dans un four (Figure 5).

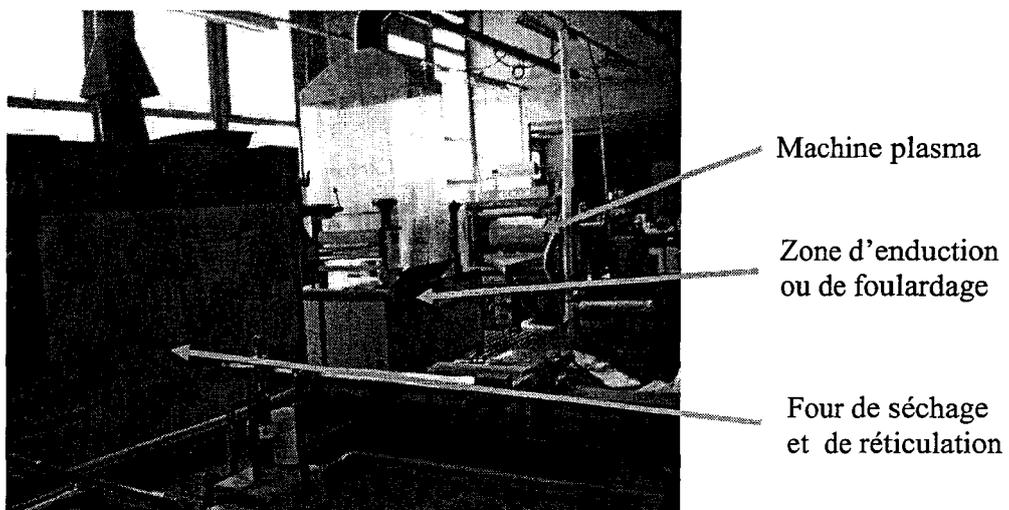


Figure 5 : Disposition du laboratoire

II- L'ENERGIE DE SURFACE

II- 1. Généralités

Si nous prenons l'exemple d'un liquide, il est clair que les molécules qui le composent ont des interactions les unes envers les autres. Ces interactions attractives sont identiques en tous points sauf à la surface du liquide (*Figure 6*)^[1].

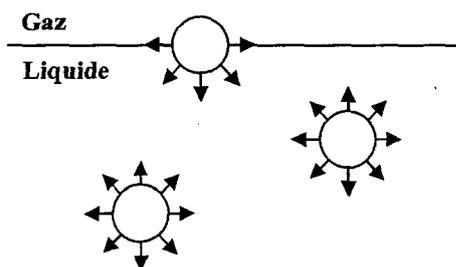


Figure 6 : Représentation des forces inter-moléculaires dans un liquide

Une molécule présente à la surface est dans un état énergétique défavorable. L'énergie de surface (γ) correspond à ce défaut d'énergie par unité de surface que l'on exprime en mN/m.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, elle adopte une forme permettant de minimiser son énergie. Cette forme est régie par les énergies de surface du liquide mais aussi du solide. A l'état d'équilibre stable, le liquide prend la forme d'une goutte plus ou moins étalée suivant l'affinité énergétique solide/liquide (*Figure 7*).

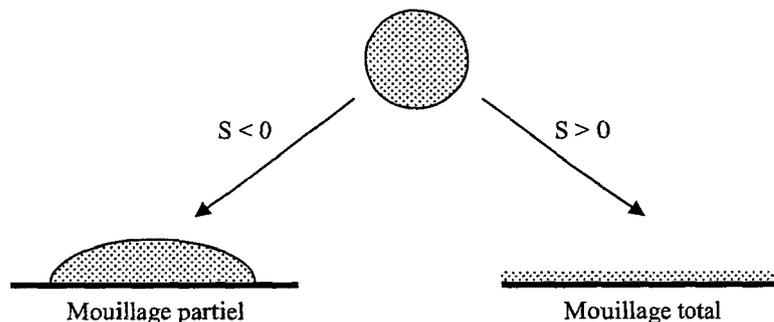


Figure 7 : Régimes de mouillage d'une goutte posée sur un solide

L'étalement de la goutte est régi par le « paramètre d'étalement » (S) qui correspond à la différence entre l'énergie du solide sec et mouillé par unité de surface (*Eq. 2* et *Eq. 3*).

$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$S = \gamma_s - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \quad \text{Eq. 3}$$

Avec γ les tensions de surface du solide (s), du liquide (L) et de l'interface liquide/solide (SL).

Dans le cas où $S > 0$, il y a étalement total du liquide à la surface du solide. Si $S < 0$, on obtient la formation d'une calotte sphérique d'angle de contact θ (Figure 8).

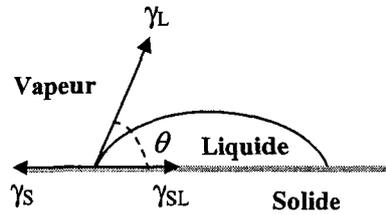


Figure 8 : Angle de contact entre un liquide et un solide à l'équilibre

L'équation de Young permet de mettre en relation la valeur de l'angle de contact et les différentes valeurs de tensions interfaciales (Eq. 4) ^[2, 3, 4].

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec l'Eq. 3, l'Eq. 4 devient :

$$S = \gamma_L (\cos \theta - 1) \quad \text{Eq. 5}$$

Outre les énergies de surface, l'angle de contact entre un liquide et un solide varie en fonction de la rugosité de surface du solide (Figure 9). ^[1, 5, 6, 7]

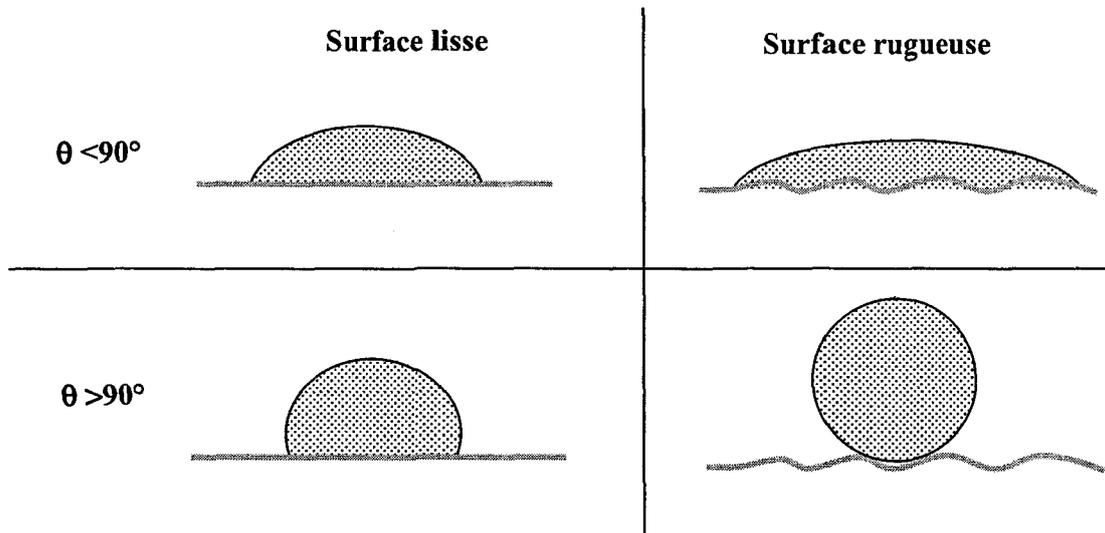


Figure 9 : Effet de la rugosité de surface sur l'angle de contact

L'équation de Wenzel (Eq. 6) permet de corréler l'angle de contact obtenu sur une surface rugueuse (θ) avec celui que le liquide prendrait sur une surface parfaitement lisse (θ_0) en faisant intervenir un facteur de rugosité (R_f) (Eq. 7). ^[4, 8, 9, 10]

$$\cos \theta = R_f \cdot \cos \theta_0 \quad \text{Eq. 6}$$

$$R_f = \frac{A_r}{A_p} \quad \text{Eq. 7}$$

Avec A_r , l'aire réelle du solide et A_p son aire projetée.

Dans le cas d'un angle de contact supérieur à 90° et d'une surface fortement rugueuse, il y a de l'air qui reste piégé entre le liquide et le solide ^[10, 11]. C'est le cas arrivant le plus souvent sur des textiles super hydrophobes (Figure 10).

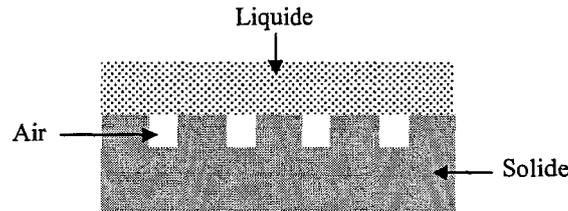


Figure 10 : Représentation de la théorie de Cassie et Baxter

Cassie et Baxter ont mis en place une relation prenant en compte la fraction surfacique de liquide en contact avec le solide (φ_s) et avec l'air piégé (φ_a) ainsi que l'angle de contact que forme ce liquide avec le solide lisse (θ_0) et avec l'air piégé (θ_{air}).

$$\cos \theta = \varphi_s \cos \theta_s + \varphi_a \cos \theta_{air} \quad \text{Eq. 8}$$

A l'état stable, une goutte de liquide dans l'air possède un angle de 180° . L'équation de Cassie et Baxter devient donc :

$$\cos \theta = \varphi_s (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad \text{Eq. 9}$$

L'énergie de surface peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes ^[1]:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^D + \gamma_s^I + \gamma_s^C + \gamma_s^M + \dots \quad \text{Eq. 10}$$

Chaque exposant fait référence à un type d'interactions qui sont respectivement : polaire, dispersive, ionique, covalente, métallique ...

Cependant dans le cas général d'interactions polymère/liquide, seules les deux composantes principales polaire et dispersive sont prises en compte, les autres termes étant supposés négligeables. Ainsi, on obtient :

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^D \quad \text{Eq. 11}$$

II- 2. Méthodes de mesure

II-2.1. Mesure de l'énergie de surface des liquides

La mesure de l'énergie de surface d'un liquide est réalisée en utilisant un tensiomètre. Le tensiomètre utilise la méthode de Wilhelmy qui repose sur la mesure de la force de mouillage du liquide étudié s'exerçant sur un objet connu. Cette force (F) suit l'équation suivante ^[12, 13, 14] :

$$F = p \gamma_L \cos \theta \quad \text{Eq. 12}$$

Avec p qui désigne le périmètre du solide en contact avec le liquide et θ l'angle de contact.

Pour les mesures de la tension de surface des liquides (γ_L), il faut s'affranchir de l'angle de contact. Pour cela, un solide pouvant être mouillé par tous les liquides est utilisé. Nous avons utilisé une lame de platine de périmètre connu. Le mouillage étant total avec ce métal, l'angle de contact est de $\theta = 0^\circ$ soit :

$$F = p \gamma_L \quad \text{Eq. 13}$$

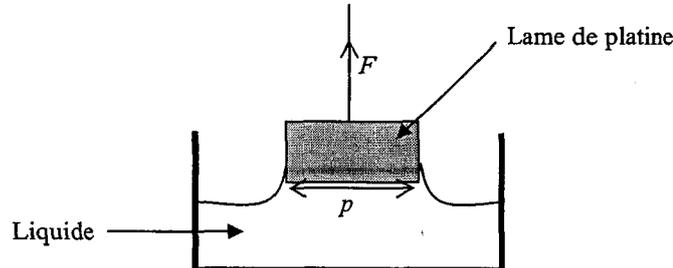


Figure 11 : Représentation d'une mesure de la tension de surface d'un liquide par la méthode de Wilhelmy

La mesure tensiométrique par la méthode de Wilhelmy est donc très simple à réaliser. Il suffit de mettre en contact une lame de platine de surface propre et de périmètre connu avec le liquide à étudier. Afin d'assurer la propreté de la lame de platine, avant chaque mesure elle est nettoyée par un passage dans la flamme. L'appareil est une balance qui va mesurer la force de mouillage à l'interface lame de platine/liquide (Figure 11). Le périmètre en contact étant connu, cette force est directement retranscrite en énergie de surface (en mN/m) par le tensiomètre.

II-2.2. Détection des couches de faible cohésion par méthode tensiométrique

Afin de déterminer si des couches de faible cohésion sont apparues, la méthode tensiométrique a été utilisée. Les couches de faible cohésion sont des oligomères créés lors des coupures de chaînes macromoléculaires occasionnées par les traitements plasma. Ces oligomères, de par leur taille, ne sont pas solidaires de la surface du polymère. Ils sont détectés en trempant un morceau de matériau traité dans de l'eau distillée pure. Si l'énergie de surface de l'eau diminue, cela veut dire que le liquide a été pollué par des espèces organiques ayant quitté la surface du matériau et donc qu'il y a présence de couches de faible cohésion. La mesure tensiométrique est réalisée grâce à la méthode de Wilhelmy (§ II-2.1)

II-2.3. Mesure de l'angle de contact entre un liquide et un solide homogène

La méthode est basée sur l'observation par goniométrie d'une goutte déposée à la surface d'un solide. La mesure est donc réalisée à partir des dimensions de la goutte lorsqu'elle est en contact avec le solide (Figure 12).

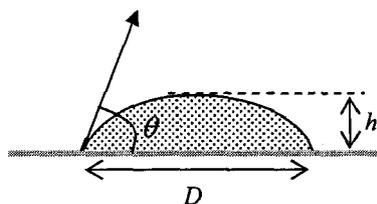


Figure 12 : Dimensions d'une goutte posée

La mesure de l'angle de contact est réalisée en prenant en compte la hauteur (h) et le diamètre (D) de la goutte en équilibre à la surface du solide. En assimilant sa forme à une calotte sphérique, l'angle de contact peut être calculé de la manière suivante ^[15, 16] :

$$\theta = 2 * \arctg\left(\frac{2h}{D}\right) \quad \text{Eq. 14}$$

Les mesures sont réalisées à l'aide du « Digidrop » de chez GBX (Figure 13). Une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide grâce à une seringue. L'appareil est équipé d'une caméra permettant d'obtenir une image numérique de la goutte obtenue et ainsi en pointant à l'aide de la souris les deux points correspondants aux extrémités et le sommet de la calotte sphérique, le logiciel calcule automatiquement (selon l'Eq. 14) l'angle de contact. La goutte est de petite taille afin que la pesanteur soit négligeable par rapport aux forces de surface. Les gouttes déposées ont un volume de 1 μ L. On comprendra aisément que cette

méthode n'est applicable qu'aux solides ayant une surface non poreuse afin que la goutte ne soit pas absorbée par capillarité par le matériau. Cette méthode sera donc utilisée pour des mesures sur des films polymériques.

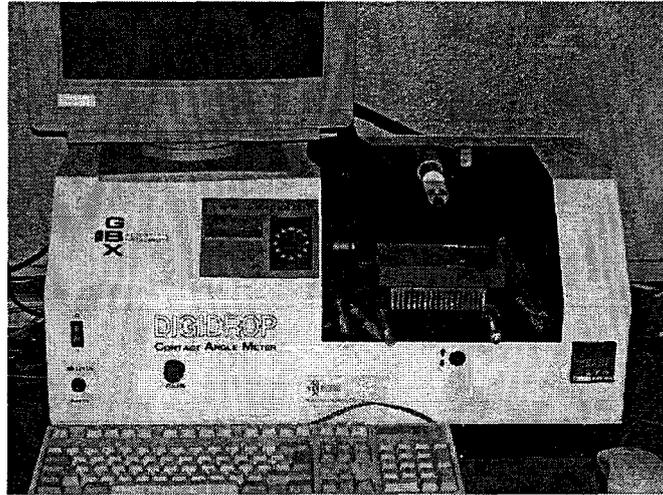


Figure 13 : Appareil de mesure Digidrop (GBX)

II-2.4. Mesure de l'énergie de surface d'un solide homogène

F. Fowkes proposa une méthode de mesure de la tension de surface des solides. Cette méthode est indirecte car elle passe par la détermination des angles de contact de divers liquides sur le solide. C'est à partir de ces valeurs d'angles de contact que l'énergie de surface est déterminée.

Dupré^[17, 18] lors de ses travaux a introduit la notion de travail de cohésion (W^c) d'un matériau et d'adhésion (W^a) lors de la séparation entre deux matériaux différents (Figure 14).

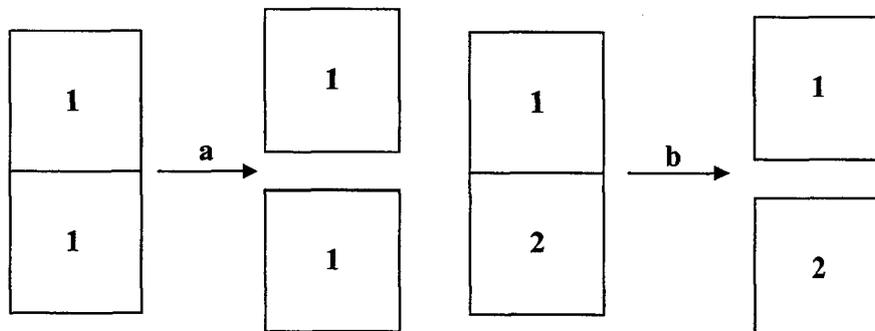


Figure 14 : Schéma illustrant les processus thermodynamiques : a) de cohésion, b) d'adhésion

Pour les deux cas, le travail peut être associé à la valeur de l'énergie de surface des matériaux mis en jeu.

$$W_1^c = 2\gamma_1 \quad \text{Eq. 15}$$

$$W_{12}^a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad \text{Eq. 16}$$

Dans le cas d'une interaction solide/liquide, si l'on combine cette dernière équation avec l'Eq. 3, on obtient :

$$W_{sl} = S + 2\gamma_L \quad \text{Eq. 17}$$

Si $S < 0$, l'équation 17 devient :

$$W_{sl} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{Eq. 18}$$

Selon M. Fowkes ^[19], le travail d'adhésion entre un solide et un liquide (W_{sl}) est constitué de deux composantes :

$$W_{sl} = W_s^p + W_s^d \quad \text{Eq. 19}$$

Avec W_s^d étant la composante due aux interactions de dispersion de London et W_s^p la composante due aux interactions de nature polaire ou non dispersive.

La plupart des liquides et solides présentent à la fois une composante polaire et dispersive liées par approximation à l'énergie d'adhésion par l'équation de la moyenne géométrique suivante :

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sl} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad \text{Eq. 20}$$

En combinant l'Eq. 18 et l'Eq. 20, nous obtenons l'égalité suivante :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad \text{Eq. 21}$$

La méthode de Fowkes permet la détermination des composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface d'un solide à partir des angles de contact obtenus sur ce solide avec divers liquides ^[15, 19, 20]. Pour cela, une équation à deux inconnues doit être résolue :

$$\cos \theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_s^d} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} - 1 \quad \text{Eq. 22}$$

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les angles de contact obtenus avec des liquides apolaires. Avec ce type de liquide, $\gamma_L^p = 0$ mN/m, donc l'Eq. 22 devient :

$$\cos \theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_s^D} - 1 \quad \text{Eq. 23}$$

A partir de cette équation, nous pouvons tracer la droite $\cos \theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$ ayant pour origine la valeur -1 et pour pente $2\sqrt{\gamma_s^D}$ (Figure 15). Il est donc aisé à partir de la valeur de cette pente, de déterminer la composante dispersive de la tension de surface du solide.

La composante polaire de la tension de surface du solide est quant à elle déterminée en mesurant l'angle de contact entre des liquides polaires et le solide. Comme précédemment, la droite $\cos \theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$ sera tracée mais elle aura pour pente la même valeur que précédemment, soit $2\sqrt{\gamma_s^D}$ (Figure 15). La différence d'ordonnée entre les deux droites correspondra à Δy , soit :

$$\Delta y = 2 \frac{\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} \quad \text{Eq. 24}$$

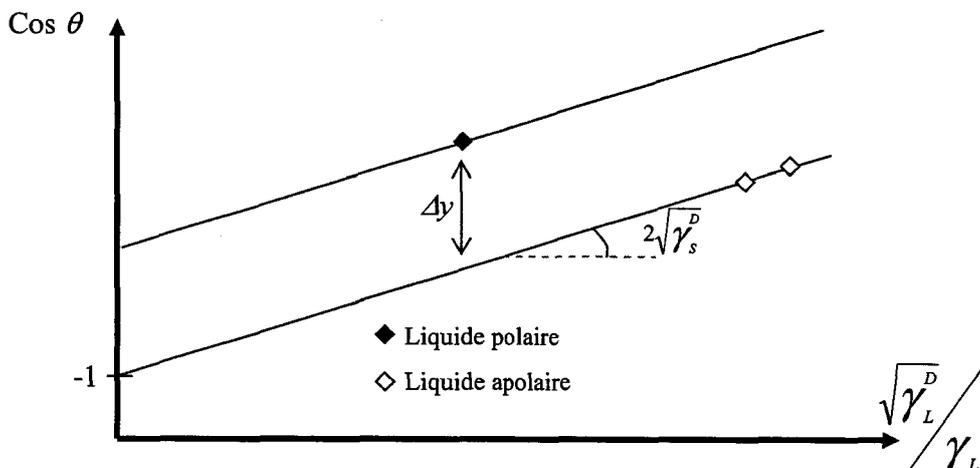


Figure 15 : Représentation des courbes obtenues en appliquant la méthode de Fowkes

La détermination de l'énergie de surface d'un solide sera donc réalisée en mesurant les angles de contact entre deux ou trois liquides de tensions de surface connues et le solide à étudier.

Lors de notre étude, deux liquides apolaires (le diiodométhane et le α -bromonaphtalène) et un liquide polaire (l'eau déminéralisée) ont été utilisés. Les tensions de surface de ces trois liquides sont regroupées dans le tableau suivant :

<i>Liquides</i>	γ_L (mN/m)	γ_L^D (mN/m)	γ_L^P (mN/m)
Eau	72,6	21,6	51
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
α -bromonaphtalène	44,6	44,6	0

Tableau 1 : Valeurs des énergies de surface de divers liquides

II-2.5. Mesures de l'angle de contact et du pouvoir capillaire d'un solide hétérogène

La méthode décrite précédemment (II-2.4) est uniquement applicable sur des solides ayant une surface homogène et peut donc être difficilement utilisée pour les textiles. En effet les surfaces textiles, qu'elles soient sous forme de tissus ou de nontissés, sont des matériaux ayant une porosité importante pouvant facilement atteindre 95 % et une surface fortement rugueuse. Une goutte de liquide déposée sur cette surface est absorbée par capillarité très rapidement ce qui rend la mesure délicate. Il faut donc utiliser une autre méthode afin de déterminer de manière pertinente et plus aisée l'énergie de surface des textiles.

Une méthode tensiométrique basée sur la méthode de Wilhelmy (II-2.1) utilisant une balance de type 3S de chez GBX a été utilisée (Figure 16).



Figure 16 : Balance 3S de chez GBX

La mesure s'effectue en suspendant un échantillon de taille connue au fléau d'une balance. Un récipient contenant le liquide est placé en dessous de cet échantillon. Lors du démarrage de la manipulation, ce récipient monte lentement jusqu'au moment où la tranche de l'échantillon entre en contact avec la surface du liquide. Dès le contact, la balance détecte une variation de masse, la montée du récipient est alors bloquée et la variation de masse de l'échantillon est mesurée en fonction du temps. Le temps de mesure est fixé par le manipulateur. Une fois la mesure terminée, le récipient contenant le liquide redescend jusqu'à cassure du ménisque obtenue entre le solide et le liquide (*Figure 17*).

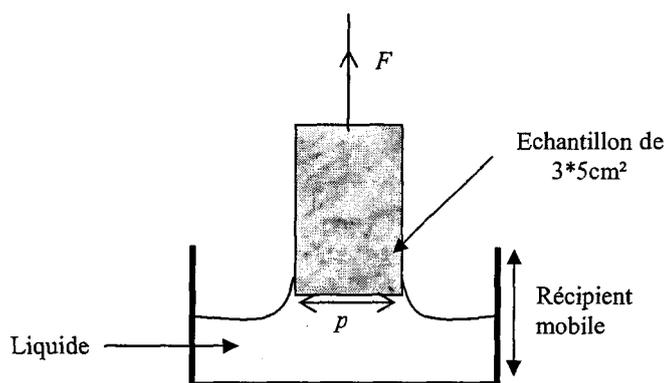


Figure 17 : Schématisation du fonctionnement de la balance 3S (GBX)

La mesure de l'angle de contact se fait grâce à la relation de Wilhelmy (*Eq. 12*) que l'on peut réécrire de cette manière ^[21, 22, 23 et 24] :

$$F = M_m g = p \gamma_L \cos \theta \quad \text{Eq. 25}$$

Avec M_m correspondant à la masse du ménisque.

Le logiciel trace un suivi de la variation de la masse de liquide au contact avec l'échantillon en fonction du temps (*Figure 18*). La courbe obtenue peut être divisée en trois parties ^[21, 22].

- 1^{er} partie : dès le contact, il y a une brusque augmentation de la masse correspondant à la formation du ménisque par mouillage. On atteint donc rapidement une valeur correspondant à la masse du ménisque (M_m). Cette valeur est supposée constante pendant toute la durée de la mesure.
- 2^{ème} partie : il y a ensuite une augmentation plus ou moins lente de la masse mesurée. Ceci correspond à la masse de liquide montant dans l'échantillon par capillarité ($M_c(t)$).

- 3^{ème} partie : si le temps de mesure est assez long, l'échantillon devient saturé en liquide et la courbe tend vers un plateau pour une valeur de masse correspondant à la masse totale ($M_t(t)$)

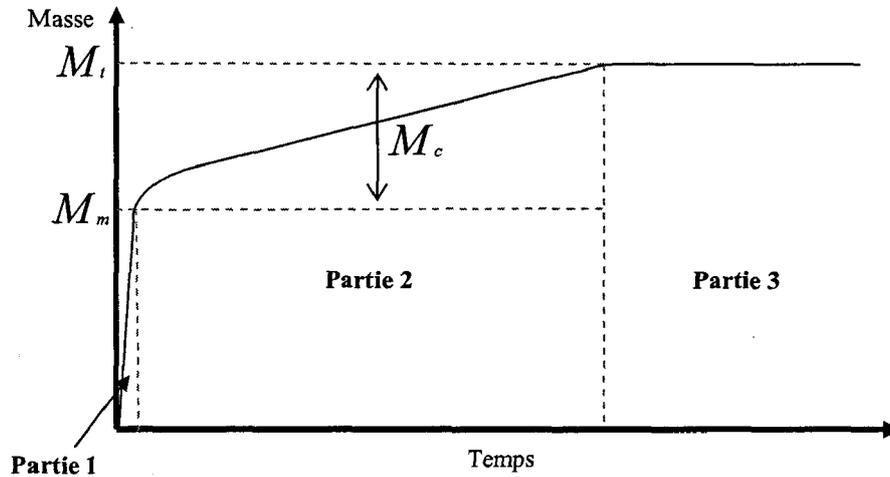


Figure 18 : Schématisation d'une courbe $masse = f(temps)$ obtenue par la balance 3S (GBX)

La détermination graphique de la masse du ménisque n'est pas précise. Elle sera donc calculée en fonction de la masse totale et de la masse capillaire à la fin de la mesure. En effet la valeur de la masse totale finale est facilement repérable puisqu'elle correspond au dernier point de la courbe. La masse capillaire finale correspond à la masse de liquide absorbé par capillarité par l'échantillon pendant son temps de contact avec le liquide. Cette valeur est donnée par la balance à la fin de la mesure lorsque l'échantillon et le liquide ne sont plus en contact. Ces différentes masses peuvent être reliées suivant l'équation suivante :

$$M_t(t) = M_m + M_c(t) \quad \text{Eq. 26}$$

Bien entendu le calcul de l'angle de contact nécessite la détermination du périmètre en contact (p). Ce dernier est relativement difficile à estimer de manière précise pour les matériaux textiles. En effet la surface d'un textile est très poreuse, ce qui entraîne un périmètre de contact réel plus important que le périmètre apparent. Il est donc nécessaire de déterminer le périmètre réel de l'échantillon. Pour cela, un liquide totalement mouillant sera utilisé. Dans ce cas, l'angle de contact à l'interphase solide/liquide sera nul et donc $\cos \theta = 1$. Il est donc possible en modifiant l'équation de Wilhelmy (Eq. 25) de calculer le périmètre réel grâce à l'équation suivante :

$$p = \frac{M_m g}{\gamma_L} \quad \text{Eq. 27}$$

Cette valeur de p pourra ensuite être utilisée pour le calcul des angles de contact.

Cette méthode tensiométrique permet donc de déterminer l'angle de contact (θ) entre un solide et un liquide ainsi que son pouvoir capillaire pour un temps donné (en %) grâce à la valeur de la masse capillaire ($M_c(t)$) selon l'équation :

$$\text{Capillarité} = \frac{M_c(t)}{M_E} \times 100 \quad \text{Eq. 28}$$

Avec M_E correspondant à la masse de l'échantillon. On peut donc calculer le pourcentage en masse de liquide absorbé par un échantillon pendant un temps donné.

Dans la pratique, le temps de mesure a été fixé à 2 minutes et la taille de l'échantillon à $3 \times 5 \text{ cm}^2$. Le périmètre réel est déterminé en utilisant le décane comme liquide mouillant. La capillarité et l'angle de contact sont déterminés grâce à de l'eau déminéralisée.

II- 3. La déper lance

Les méthodes précédentes permettent de mesurer des angles et des énergies de surface mais en aucun cas ne permettent de déterminer si une surface est déperlante ou non.

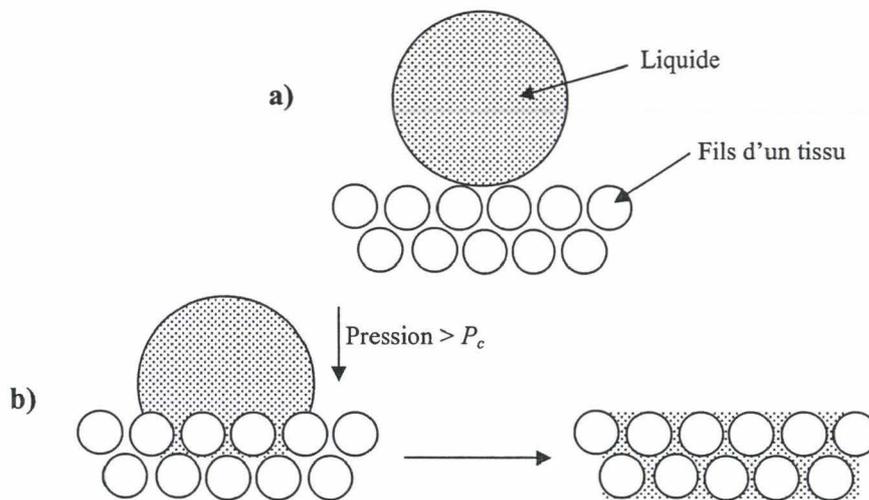


Figure 19 : Représentation du comportement d'une goutte à la surface d'un tissu hydrophobe
a) sans pression b) avec pression

En effet une surface peut être hydrophobe mais non déperlante. Lorsque la goutte est déposée par la seringue du Digidrop, l'énergie de dépose est très faible. Dans ce cas entrent en jeu uniquement les énergies interfaciales. Alors qu'un textile déperlant doit supporter une goutte d'eau arrivant avec une certaine énergie cinétique comme par exemple une goutte d'eau de

pluie sur un tissu. Un tissu déperlant doit être à la fois hydrophobe en surface mais en plus doit pouvoir retenir une goutte qui arrive avec une certaine « pression » (*Figure 19*).

En effet, pour que la goutte soit absorbée dans un média poreux, il faut que la pression du liquide soit supérieure à la pression capillaire (ΔP_c)^[16]:

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad \text{Eq. 29}$$

Avec r étant le rayon moyen des pores du matériau étudié.

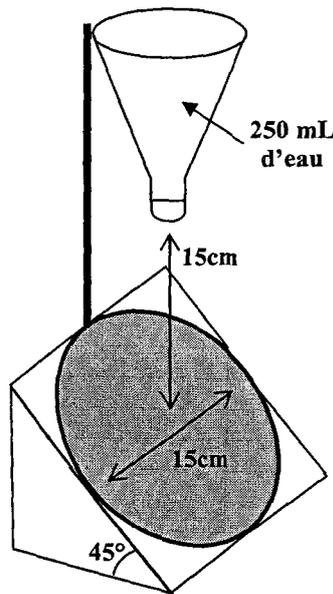


Figure 20 : schématisation du test de déperlanse : le « Spray Test »

Il existe donc une méthode normalisée qui permet de coter la déperlanse d'un tissu. Ce test s'appelle le « Spray Test » (*Figure 20*). Cette méthode permet de verser sous forme d'une pluie 250 mL d'eau déminéralisée sur un tissu tendu sur un cadre circulaire de 15 cm de diamètre et incliné à 45° par rapport à l'horizontale. La distance entre l'entonnoir et la surface du tissu est de 15 cm.

Lors des essais le tissu doit être tendu et ne comporter aucune pliure. La cotation est normalisée (NF 07-056) en fonction du comportement du tissu vis-à-vis de l'eau. Cette cotation va de 0 à 5 avec 0 correspondant à un mouillage total du tissu et 5 lorsque le tissu est totalement sec (*Figure 21*).

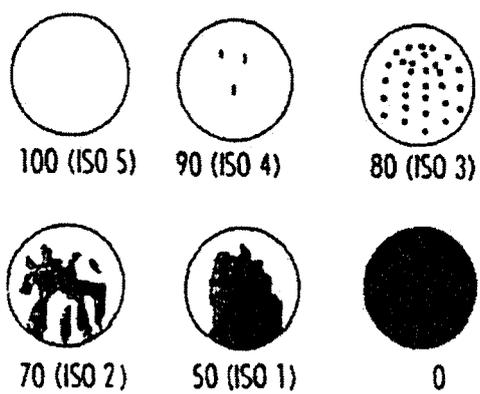


Figure 21 : Cotation du « Spray Test »

III- L'ADHESION

III- 1. Généralités

L'adhésion correspond à l'énergie nécessaire à la séparation de deux substrats A et B. Elle correspond donc à une force qu'il faut exercer pour séparer ces deux substrats. Concrètement la rupture peut s'obtenir de deux manières différentes : l'une cohésive et l'autre adhésive (*Figure 22*). Une rupture adhésive correspond à une rupture au niveau de l'interface entre les deux substrats alors qu'une rupture cohésive se fait dans l'un des substrats ^[26].

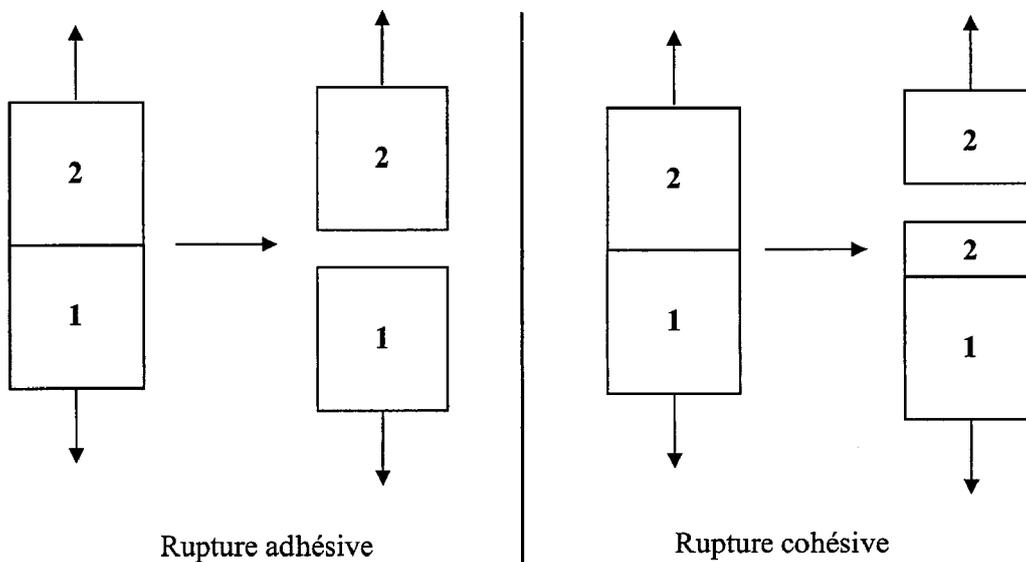


Figure 22 : Schématisation des ruptures entre deux surfaces

L'adhésion entre deux substrats est complexe car elle est régie par de nombreux paramètres. Chaque paramètre est nécessaire mais non suffisant à une bonne adhésion. Les principaux sont ^[15] :

➤ Adhésion thermodynamique

L'adhésion entre un solide et une enduction dépend de l'affinité entre ces deux constituants. Cette affinité est régie par les énergies de surface des constituants (*Figure 8*).

Le travail d'adhésion entre deux éléments A et B (W_{AB}) peut s'exprimer selon cette équation ^[18, 25, 26] :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{Eq. 30}$$

Un bon étalement (S) de l'enduction à la surface du substrat augmentera l'adhésion.

$$W_{AB} = S + 2 \gamma_B \quad \text{Eq. 31}$$

➤ Adhésion mécanique

La rugosité ou la porosité ouverte d'un support peut permettre une meilleure accroche mécanique d'une enduction. Une forte rugosité augmente la surface spécifique du support et donc le nombre d'interactions support/enduction. Par contre si la rugosité est trop importante, c'est l'effet inverse qui peut être observé car il peut y avoir apparition d'amorces de rupture [15, 26] (Figure 23).

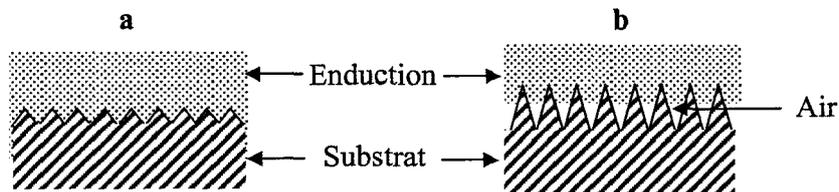


Figure 23 : schématisation de l'adhésion mécanique
a) substrat faiblement rugueux et b) substrat fortement rugueux

L'ancrage de l'enduction peut donc permettre l'obtention d'une adhésion importante mais uniquement si l'étalement de l'enduction est correct. En effet comme montré sur la Figure 23, une forte rugosité associée à un faible étalement créent des zones de rupture dues au fait que de l'air reste piégé entre les deux éléments.

➤ Adhésion chimique

L'adhésion chimique consiste en la création de liaisons covalentes entre l'enduction et le support. Ces liaisons offrent une forte énergie d'interaction allant de 60 à 700 kJ/mol. [15, 26]

➤ Adhésion électrique

Une adhésion électrique est la résultante de l'attraction entre un substrat chargé et une enduction possédant des charges opposées [15] (Figure 24).

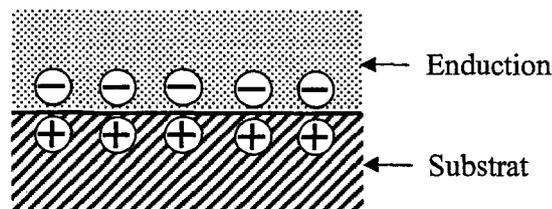


Figure 24 : schématisation des interactions d'adhésion électronique

➤ Adhésion par diffusion

L'adhésion par diffusion résulte de l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires entre les deux phases. Il y a donc formation d'une zone d'interphase permettant l'adhérence. Cette diffusion se fait naturellement entre les deux phases de même nature. Par contre cet aspect est rarement obtenu dans les cas concrets. [15, 26]

➤ Couches de faible cohésion

Les couches de faible cohésion sont constituées d'espèces chimiques qui ne sont pas liées au substrat. Le plus souvent, ce sont de petites molécules qui, de par leur taille, ne sont plus solidaires du substrat. Il peut s'agir d'impuretés, d'additifs ou de petites macromolécules. De ce fait, lorsqu'une enduction est réalisée, les couches de faible cohésion vont déstabiliser l'adhésion et créer des zones de déchaussement entre le substrat et l'enduction [15].

III- 2. Méthode de mesure de l'adhésion

Les mesures de l'adhésion entre deux constituants ont été réalisées de deux manières différentes, selon que l'on soit dans le cas d'une enduction sur un support (mesure par tests de pelage) ou dans le cas d'une imprégnation (mesure par tests de résistance à la traction).

III-2.1. Tests de pelage

Pour caractériser l'adhésion entre un enduit et un matériau, l'enduction est réalisée entre deux morceaux de matériaux identiques [18, 26]. Une enduction homogène est réalisée grâce à une table à enduction par racle magnétique (Figure 25).

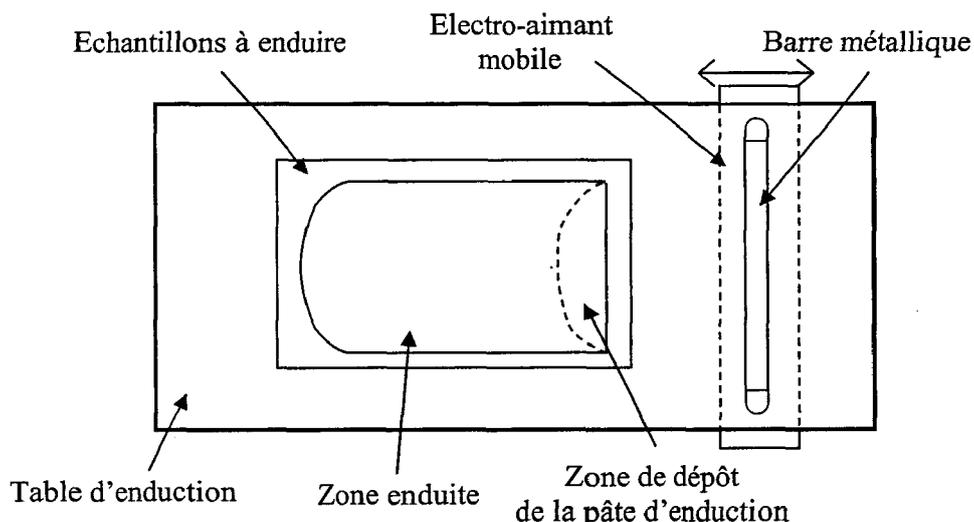


Figure 25 : schéma de la table d'enduction par racle magnétique

Le principe est simple. Un électro-aimant mobile se déplace sous la table d'induction en entraînant une barre métallique se trouvant au dessus de la table. C'est cette barre qui servira de racle pour l'étalement de la pâte d'induction. La quantité déposée va dépendre de la force magnétique entre l'électro-aimant et la barre métallique ainsi que de la vitesse de déplacement de l'électro-aimant. Les conditions étant identiques d'un échantillon à l'autre, la quantité déposée sera identique.

La pâte d'induction est déposée entre deux échantillons identiques. Lorsque la barre métallique arrive au niveau de la zone de dépôt, elle étalera la pâte entre les deux échantillons. On obtient donc une sorte de « composite » en trois couches échantillon / enduit / échantillon.

A partir de ces échantillons, des éprouvettes de taille 15*2,5 cm² vont être découpées afin de pouvoir réaliser des mesures de la force d'adhésion échantillon/enduction grâce à une machine de traction en réalisant des tests de pelage (*Figure 26*).

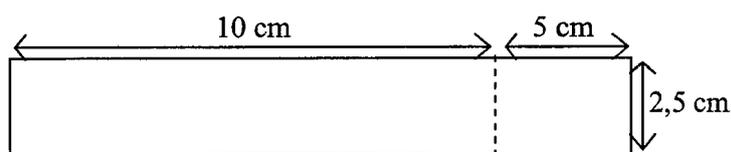


Figure 26 : Représentation d'une éprouvette destinée au pelage

Les tests de pelage sont réalisés selon la norme NF-T54-208 avec un banc de traction MTS 2/M. La traction est réalisée en séparant les deux échantillons selon un angle de 180° avec une vitesse de traction de 50 mm/min. Le pelage est réalisé sur une distance de 10 cm (*Figure 27*).

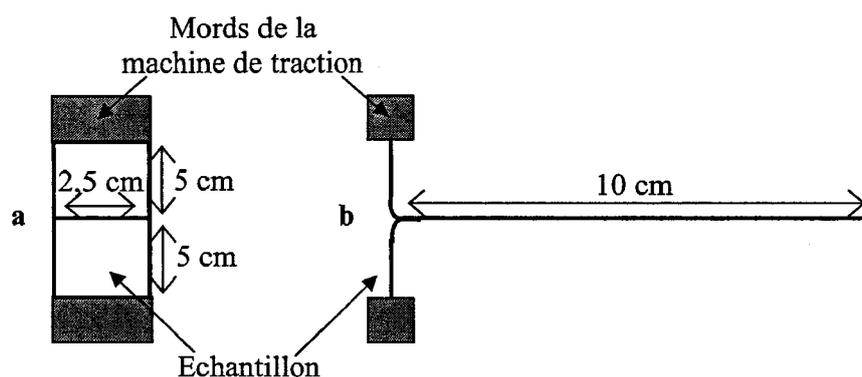


Figure 27 : Montage de la machine de traction lors des tests de pelage
a) vue de face, b) vue de profil

La machine de traction mesure donc la force nécessaire à la séparation des deux échantillons et trace la force mesurée en fonction du déplacement (*Figure 28*). La force d'adhésion entre l'enduit et l'échantillon est déterminée en calculant la moyenne des différentes valeurs de

force trouvées (en éliminant les premiers et derniers points). Cette moyenne correspond à une force d'adhésion pour 2,5 cm. Nous exprimerons cette force en N/m.

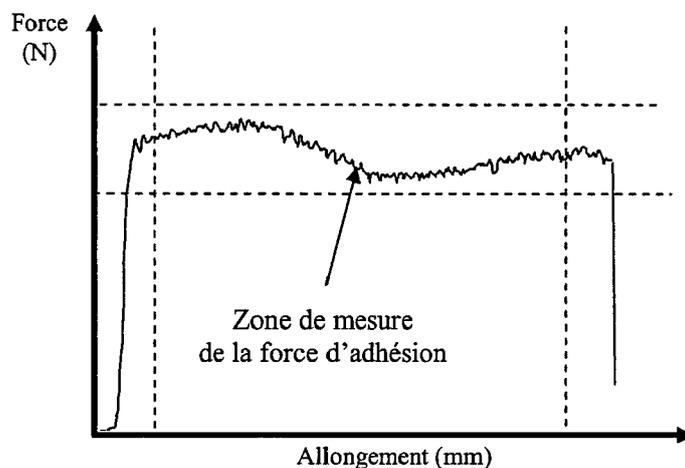


Figure 28 : Courbe type obtenue lors des pelages

III-2.2. Tests de résistance à la rupture

Pour les supports trop fragiles pour résister aux forces de pelage, c'est la résistance à la traction qui sera le révélateur de la force d'adhésion.

Ces manipulations ont été réalisées pour la mesure de l'adhésion d'une résine sur un voile de nontissé. La résine dans le cas des nontissés permet l'augmentation de la résistance mécanique du voile en liant les fibres les unes avec les autres. Une augmentation de la résistance mécanique du voile de nontissé est donc la résultante d'une bonne adhésion liant chimique / fibres.

Le liant est mis en contact avec le voile de nontissé par foulardage. C'est à dire que le nontissé est plongé dans un bain contenant la résine puis est exprimé entre deux rouleaux afin de faire pénétrer le liquide dans le nontissé mais aussi d'éliminer l'excédent (*Figure 29*). La quantité de bain absorbé est donc liée à la pression entre les deux rouleaux. Plus cette pression est forte, plus le taux d'emport sera faible. Le nontissé est ensuite séché et la résine thermo réticulée.

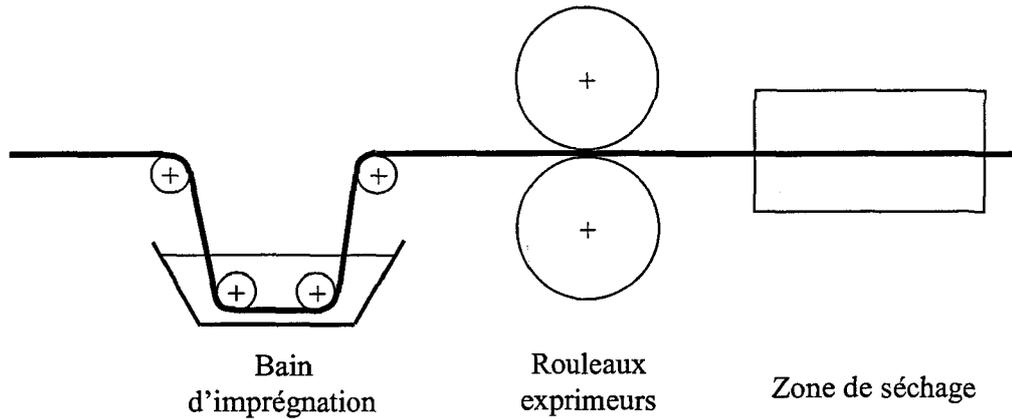


Figure 29 : Schéma du procédé de foulardage

La mesure de la force à la rupture du nontissé imprégné se fait grâce à un banc de traction de type MTS 2/M. L'éprouvette de nontissé analysée a une taille de $5 \times 20 \text{ cm}^2$ et la vitesse de traction est fixée à 20 mm/min . La force mesurée est la force à laquelle l'éprouvette se déchire (Figure 30). Cette force correspond à une énergie en newton pour déchirer une éprouvette de 5 cm de large, nous exprimerons cette force en N/m . Cette force n'est pas à proprement parler une force d'adhésion entre le liant et le nontissé mais elle permet de rendre compte de l'évolution de l'adhésion en fonction du type de traitement.

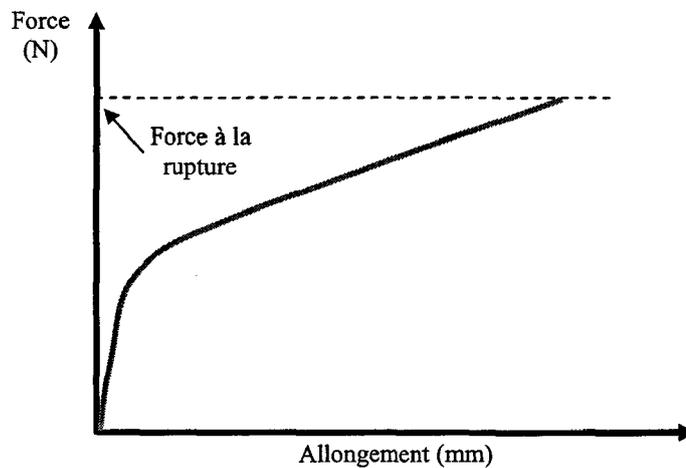


Figure 30 : Courbe type obtenue lors des tests de traction

IV- DIVERSES ANALYSES PHYSICO-CHIIMIQUES

IV- 1. Analyses par Spectroscopie de Photoélectrons X (X.P.S.)

L'interaction entre un photon X et la matière rend instable les atomes qui composent sa surface. En effet les photons X vont apporter de l'énergie aux électrons des atomes de surface et si cette énergie est suffisante des électrons seront arrachés. Ces électrons seront ensuite collectés et leur énergie sera mesurée grâce à un spectromètre (*Figure 31*). Selon leur énergie, il est possible de déterminer de quel atome il provient mais aussi de connaître l'environnement chimique de l'atome d'origine ^[27].

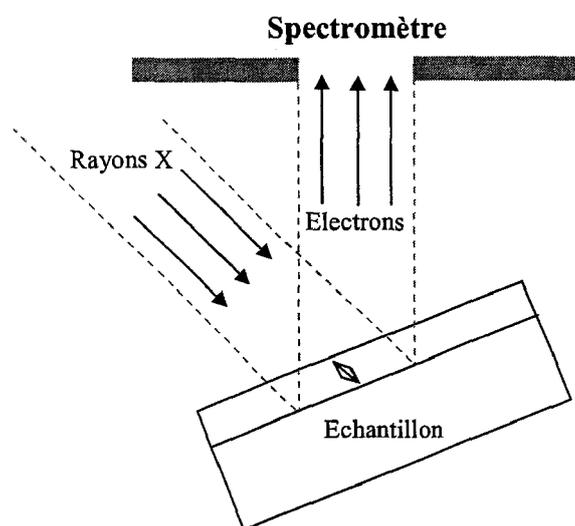


Figure 31 : Schéma du principe de fonctionnement d'un X.P.S.

L'échantillon est inséré à partir de la chambre de préparation. Ensuite cette chambre est mise sous pression réduite puis l'échantillon est amené dans la chambre d'analyse qui se trouve elle sous un vide poussé ($<10^{-8}$ Pa). C'est dans cette chambre que l'échantillon sera irradié par un faisceau de rayon X et les électrons résultant de cet impact seront récupérés et analysés en terme d'énergie par un spectroscopie (*Figure 32*).

La profondeur d'analyse est de 10 nm au maximum mais elle peut être diminuée en modifiant l'angle d'émergence des électrons. En effet si l'angle d'émergence est de 90° , la profondeur d'analyse sera maximale mais si cet angle est diminué, la course des électrons dans l'échantillon sera la même, mais la profondeur analysée sera plus faible (*Figure 33*). Ceci nous permettra de déterminer les compositions chimiques sur diverses profondeurs ^[28].

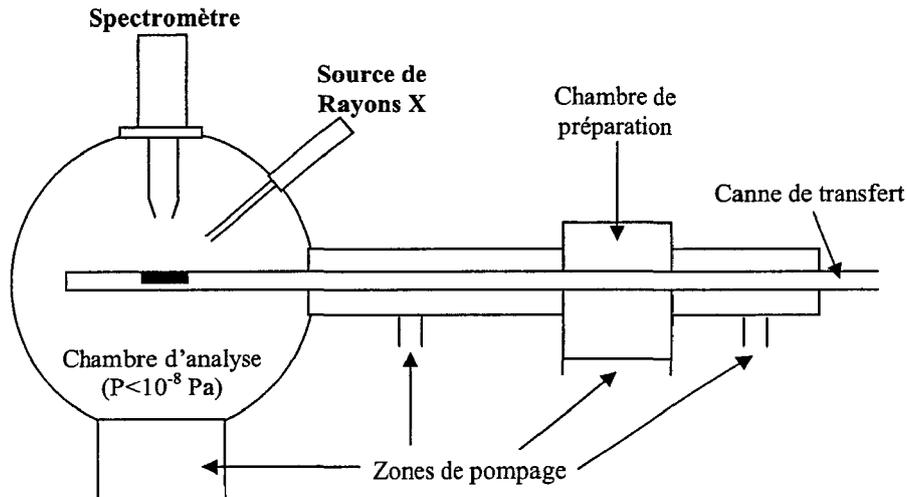


Figure 32 : Schéma d'un appareillage X.P.S.

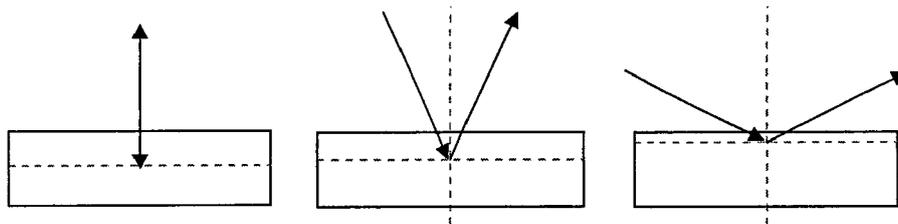


Figure 33 : Représentation des profondeurs d'analyse en fonction de l'angle d'émergence des électrons

Les électrons, une fois collectés, sont analysés par le spectromètre qui mesure leur énergie de liaison. Un logiciel trace donc le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison. Chaque énergie de liaison peut être corrélée à un type d'atome. Chaque élément est donc représenté sur ce diagramme par un pic qui aura une aire proportionnelle à sa proportion atomique à la surface de l'échantillon. Dans notre étude nous calculerons le rapport des oxygènes par rapport aux carbones ($n(O)/n(C)$) mais aussi le rapport des azotes par rapport aux carbones ($n(N)/n(C)$).

De plus, l'environnement de cet atome va jouer sur son énergie de liaison (*Figure 34*). Il est donc possible de quantifier la composition atomique mais aussi les groupements chimiques de la surface des échantillons.

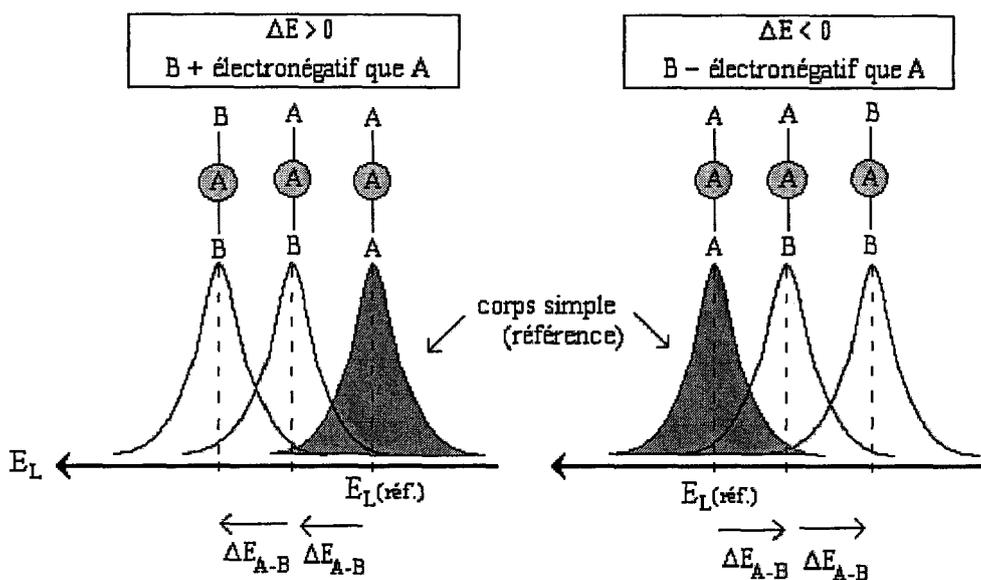


Figure 34 : Effet des atomes voisins sur l'énergie de liaison de l'atome analysé ^[29]

La plupart du temps, les pics sont confondus et il est nécessaire de réaliser une décomposition spectrale.

Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre VG ESCALAB 220XL (groupe THERMO). La source X (Mg $K\alpha$, 1253,6 eV non monochromatique) est soumise à une puissance de 300 W. Les spectres haute résolution du carbone (C1s), de l'oxygène (O1s) et de l'azote (N1s) sont enregistrés dans le mode électrostatique avec une bande passante de 30 eV. L'énergie de liaison du niveau C1s des entités $-\text{CH}_2-$ (285 eV) est utilisée en tant que référence de calibration. L'échantillon de polymère ($\sim 15 \times 15$ mm) est maintenu sur le bloc support à l'aide d'un adhésif conducteur double face. Le vide est de l'ordre de 10^{-8} Pa pendant la mesure. Les quantifications et simulations spectrales ont été effectuées à l'aide du logiciel Eclipse de VG Scientific.

IV- 2. Analyses Calorimétriques Différentielles à Balayage (D.S.C.)

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure de la variation de l'énergie thermique fournie ou emmagasinée par l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un matériau témoin. En effet un polymère soumis à des variations thermiques va subir des changements d'états qui sont soit exothermiques, soit endothermiques. C'est donc la mesure de ces variations d'énergie qui va permettre de faire les différentes analyses ^[30].

L'appareil de mesure est constitué d'un four thermo-régulé comportant deux thermocouples sur lesquels sont placés un creuset témoin vide sur le premier et un creuset contenant quelques milligrammes du polymère à analyser sur le second (*Figure 35*).

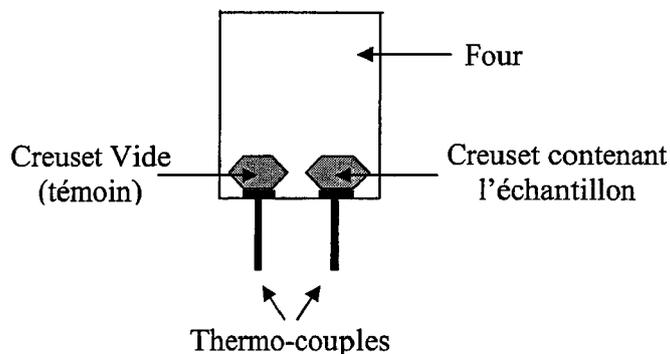


Figure 35 : Représentation d'un four de D.S.C

C'est la comparaison entre les données reçues par les deux thermocouples qui va permettre de déterminer les phénomènes exothermiques ou endothermiques à différentes températures. L'appareil trace donc le flux de chaleur (en W/g) en fonction de la température. De cette courbe peut être déterminé la température de cristallisation, de fusion et de transition vitreuse mais aussi le taux de cristallinité des matériaux (*Figure 36*). Pour les mesures, il est possible de faire varier la nature du gaz dans le four (diazote ou air) mais aussi les vitesses de variations thermiques.

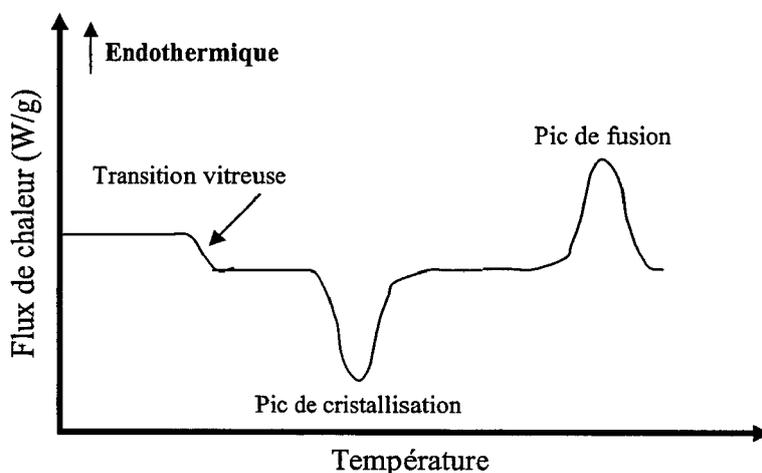


Figure 36 : représentation des transitions thermiques

Grâce à l'aire des pics de fusion et de cristallisation il est possible de déterminer les enthalpies de fusion et de cristallisation. Le taux de cristallinité (χ_c) correspond au rapport entre l'enthalpie de fusion de l'échantillon (H_f) et celui théorique du polymère 100 % cristallin (H_{f0})^[30, 31] :

$$x_c = \frac{H_f}{H_{f0}} \times 100$$

Eq. 32

Lors de ces travaux, un appareil de D.S.C. de type 2920 de marque TA instrument a été utilisé.

V- METHODES D'ANALYSES MICROSCOPIQUE

V-1. Microscope à Force Atomique

Un microscope à force atomique (A.F.M.) permet de réaliser des images topographiques de surface à haute résolution avec un champ de vision allant de quelques nanomètres à une dizaine de micromètres. C'est une méthode non destructive. L'imagerie repose sur la mesure des forces d'interactions entre une micro-pointe et la surface de l'échantillon à analyser (Figure 37) [32]. La micro-pointe étant fixée à l'extrémité d'un micro levier, les forces d'interactions (F) courberont le levier ayant une raideur « k » d'une déflexion « ΔZ ».

$$F = k * \Delta Z$$

Eq. 33

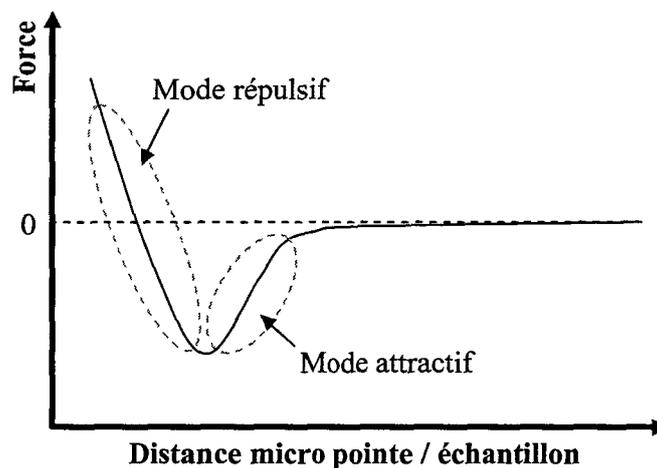


Figure 37 : Force en fonction de la distance pointe/échantillon

Les forces attractives agissent à partir d'une distance pointe/échantillon de quelques centaines d'angströms tandis que les forces répulsives apparaissent lorsque les nuages électroniques des deux éléments entrent en contact (soit une distance pointe/échantillon de l'ordre du nanomètre). Ces deux types de forces peuvent être utilisées pour l'imagerie topographique par A.F.M. [33]

- Mode attractif : Les forces mesurées sont très faibles (10^{-10} à 10^{-11} N) ce qui rend la méthode appropriée pour les surfaces fragiles mais, en contre partie, la résolution d'acquisition est relativement faible.
- Mode répulsif : Dans ce mode, les nuages électroniques de la pointe et de l'échantillon sont en contact. La force mesurée est donc plus importante (10^{-8} N). Nous utiliserons ce mode dans notre cas, car la précision est très importante.

L'obtention d'une image topographique en 3 dimensions d'un échantillon passe par une analyse précise des déplacements de la pointe dans l'axe horizontal x et y mais aussi des déplacements de l'échantillon sur l'axe vertical z . En effet, lors de nos travaux ce fut le mode à déflexion constante qui a été utilisé, c'est à dire que la pointe est placée à une certaine valeur de force répulsive de l'échantillon et que, par asservissement de position, cette force sera gardée constante quelle que soit la position de l'échantillon dans le plan xy . Ceci revient à dire que la distance pointe/échantillon sera gardée constante. Si l'échantillon possède une protubérance, la pointe se retrouvera plus proche de l'échantillon et donc la force répulsive augmentera. L'asservissement fait que, pour rétablir la force de répulsion à son niveau d'origine, la position en z de l'échantillon sera diminuée (et inversement en cas d'un cratère dans l'échantillon). Les variations de la force de répulsion se traduit par une déflexion de la pointe, ce qui induit un impact différent du faisceau laser sur un couple de photodiodes. La pointe est donc fixe et c'est l'échantillon qui bouge sur les axes x et y pour le balayage et en z pour le maintien de la force de répulsion. Pour ces mouvements, l'échantillon est posé sur un piézo-électrique, ce qui offre une précision remarquable. (Figure 38) ^[33].

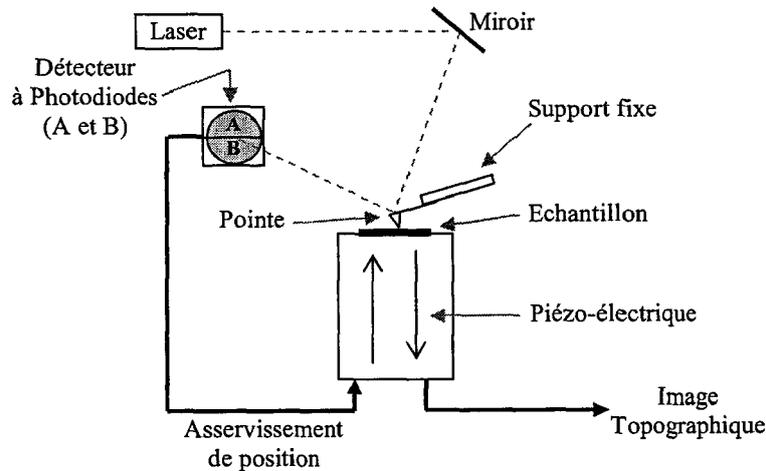


Figure 38 : Schématisation d'un A.F.M.

L'image topographique en 3 dimensions résulte donc d'une matrice des coordonnées en x , y et z . De cette matrice peut être déterminée la rugosité de surface des échantillons (R_a) ^[15].

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int \int_{L_x, L_y} f(x, y) dx dy \quad \text{Eq. 34}$$

Avec $f(x, y)$ correspondant à la surface moyenne, L_x et L_y la dimension de la surface choisie pour le calcul de la rugosité.

V- 2. Microscope à Force Latérale

Le microscope à force latérale (L.F.M.) permet de mesurer les forces de frottement entre l'échantillon et la pointe.

Le principe est très proche de l'A.F.M.. La différence principale repose ici sur la direction de balayage de l'échantillon par rapport à l'axe du micro levier supportant la pointe. Dans le cas de l'A.F.M., ce balayage est dans l'axe du micro levier (0 ou 180°). On a donc une déflexion de la pointe qui va induire une déflexion du faisceau laser verticalement. Pour les appareils L.F.M., le balayage se fera perpendiculairement à l'axe du micro levier (90° ou 270°). Il y aura donc en plus des déflexions verticales dues à la topographie, des déflexions par torsion du micro levier qui vont déplacer le faisceau laser horizontalement (*Figure 39*).^[33]

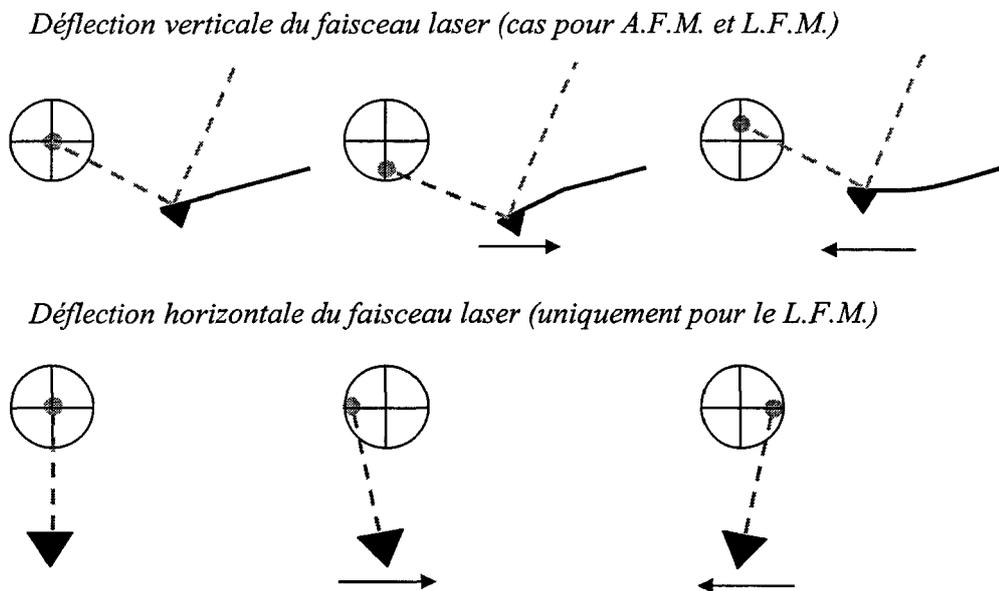


Figure 39 : Représentations des déflexions du faisceau laser en fonction de la déformation appliquée au micro levier

L'appareillage du L.F.M. est donc quasi-identique à celui de l'A.F.M. La principale différence repose sur le fait que dans les appareillages L.F.M. le détecteur possède 4 photodiodes qui permettent de mesurer les déplacements verticaux et horizontaux du faisceau laser (*Figure 40*).^[33, 34, 35]

La flexion « normale » du levier (donnant la topographie) est mesurée par la différence d'intensité des photodiodes supérieures et inférieures ($I_{1+2} - I_{3+4}$). La différence d'intensité des photodiodes gauches et droites ($I_{1+3} - I_{2+4}$) donne quant à elle des informations sur la torsion de la pointe^[33]. Il est donc possible d'obtenir à la fois des informations sur la topographie et sur les forces de friction de l'échantillon.

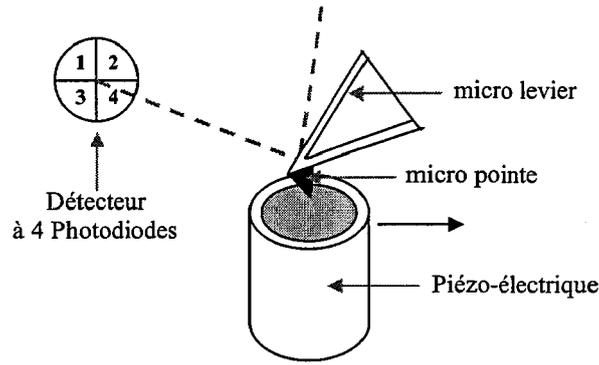


Figure 40 : Schéma d'un L.F.M

Lors des mesures par L.F.M. deux balayages sont réalisés, l'un dans le sens « aller » et l'autre dans le sens « retour ». La différence entre ces deux signaux est proportionnelle à la force de frottement entre la pointe et la surface à analyser et de fait au coefficient de friction (Figure 41). [15, 36]

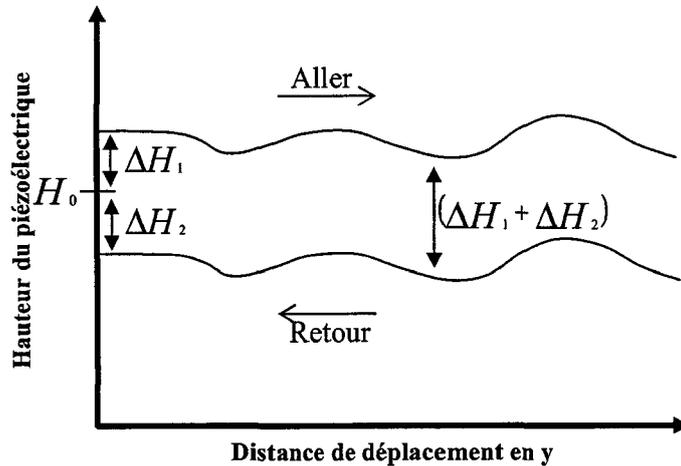


Figure 41 : Illustration de la différence en hauteur du piézoélectrique lorsque l'échantillon est balayé en y et $-y$

Le coefficient de frottement s'écrit de la forme [15, 33]:

$$\mu = \frac{F_f}{N} = k \cdot \frac{(\Delta H_1 + \Delta H_2)}{H \left(\frac{L}{2l} \right)} \quad \text{Eq. 35}$$

Avec k la raideur du microlevier, $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$ la différence de hauteur du piézoélectrique entre l'aller et le retour, L la longueur du microlevier et l la distance verticale entre la pointe et le support de la pointe.

Plus la différence entre les deux signaux est grande, plus le coefficient de friction entre la pointe et la surface de la fibre est grand.

Pour les mesures A.F.M. et L.F.M., nous avons utilisé un Nanoscope III de la société Digital Instrument (*Figure 42*).

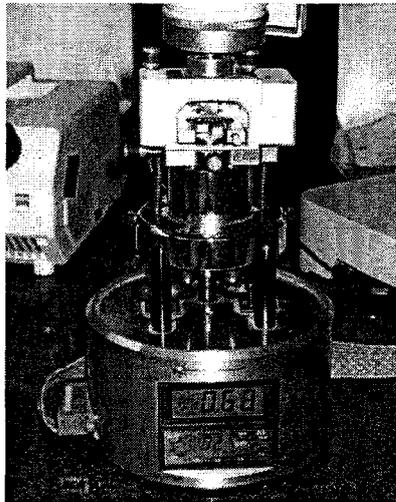


Figure 42 : Nanoscope III de la société Digital Instrument

V- 3. Microscopie Electronique à Balayage

Dans les Microscopes Electronique à Balayage (M.E.B.), l'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accélérés par une tension relativement faible (< 1 à 40 kV) et focalisé sur la surface de l'échantillon. On se sert habituellement du signal associé soit aux électrons rétrodiffusés (contraste topographique *et/ou* chimique), soit aux électrons secondaires émis à la surface (contraste essentiellement topographique) ^[37].

Des analyses par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) de type JEOL 100CX + ASID-4D ont été réalisées afin d'avoir une vue d'ensemble de la surface des matériaux avant et après traitements plasma. Les observations ont été réalisées par détection des électrons secondaires sous une tension d'accélération de 40 kV.

Avant toute imagerie, une étape de métallisation des échantillons à l'or par pulvérisation cathodique est réalisée (métalliseur de type Balzer SCD 040).

VI- LA TEINTURE

VI-1. Généralités

La teinture est en fait la résultante d'un équilibre thermodynamique entre le colorant en solution et la matière. Elle s'articule en 4 étapes ^[38] :

- Epuisement : Cette étape consiste au transfert du colorant du bain de teinture vers la fibre
- Adsorption : C'est l'accrochage du colorant à la surface de la fibre
- Diffusion : C'est la migration du colorant de la surface de la fibre vers l'intérieur
- Fixation : C'est l'accroche de la molécule de colorant sur la fibre

VI-2. Types de colorants

Lors de ces travaux trois types de colorants bien distincts ont été utilisés. Ces types de colorants différents par la nature des liaisons qu'ils peuvent former avec la matière. ^[39]

VI-2.1. Les colorants acides

Les colorants dits acides sont des colorants ayant des groupements sulfonés (-SO₃Na) se fixant essentiellement grâce à une liaison ionique sur les groupements amines (-NH₂) de la matière (*Figure 43*). Ce type de colorant est donc principalement utilisé pour la teinture de la laine et du polyamide en milieu acide. ^[40]

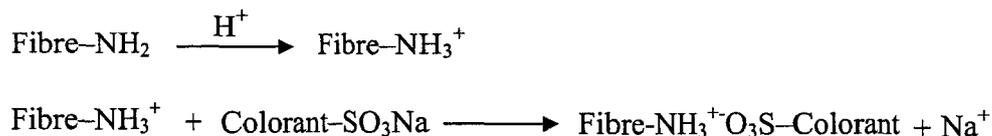


Figure 43 : Mécanisme de teinture avec un colorant acide

VI-2.2. Les colorants basiques

Les colorants dits basiques sont des colorants ayant des groupements amine (-NH₂) se fixant essentiellement grâce à une liaison ionique sur les groupements acide carboxylique (-COOH) ou sulfonés (-SO₃H) de la matière (*Figure 44*). Ce type de colorant peut être utilisé pour la teinture de la laine et principalement pour la teinture de l'acrylique.

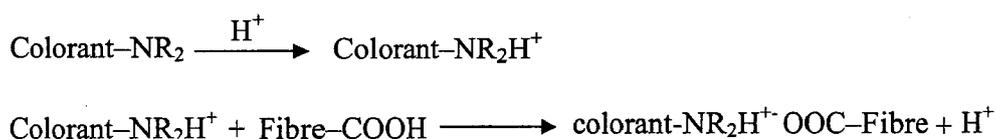


Figure 44 : Mécanisme de teinture avec un colorant basique

VI-2.3. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou plastosolubles) sont des colorants non miscibles dans le bain de teinture. Ces colorants sont maintenus en dispersion dans le bain. Ils ont la particularité de n'avoir aucune affinité avec le bain de teinture et de ne pas avoir de groupements réactifs. Leur fixation se fera donc « dans la masse » c'est à dire qu'ils vont pénétrer dans la matière et y rester piégés. Ces colorants sont utilisés pour la teinture des fibres synthétiques. Le colorant n'étant pas soluble, il va être attiré vers les fibres synthétiques qui comme lui sont hydrophobes. Deux méthodes de teinture sont possibles. La première consiste à augmenter le volume libre du polymère en réalisant la teinture à une température supérieure à la transition vitreuse du polymère et la seconde à faire gonfler les fibres synthétiques grâce à un produit auxiliaire appelé « véhiculeur ». Le colorant a donc dans ces deux cas de la place pour pénétrer entre les chaînes macromoléculaires.

VI- 3. Notions de colorimétrie

VI-3.1. Sur solide

Les techniques de colorimétrie permettent de comparer des couleurs de différents solides. Pour cela, nous utilisons l'espace colorimétrique CIELAB 1976 (Figure 45). Dans cet espace, chaque couleur est définie par 2 paramètres proches de nos concepts visuels ^[41] :

- la clarté L*, indice de luminosité relatif allant de 0 pour le noir à 100 pour le blanc absolu.
- la chromaticité représentée par le couple a* b*

L'axe a* correspond au couple antagoniste vert-rouge, et l'axe b* au couple antagoniste bleu-jaune. Les teintes sont réparties sur un cercle situé dans un plan perpendiculaire à l'axe achromatique. Le cercle des couleurs part du rouge et passe par le jaune, le vert, le bleu, et se referme par les pourpres.

L'espace colorimétrique CIELAB est non-linéaire, mais il est considéré comme approximativement uniforme. Dans cet espace la distance euclidienne entre deux couleurs voisines correspond à leur différence de couleur perçue.

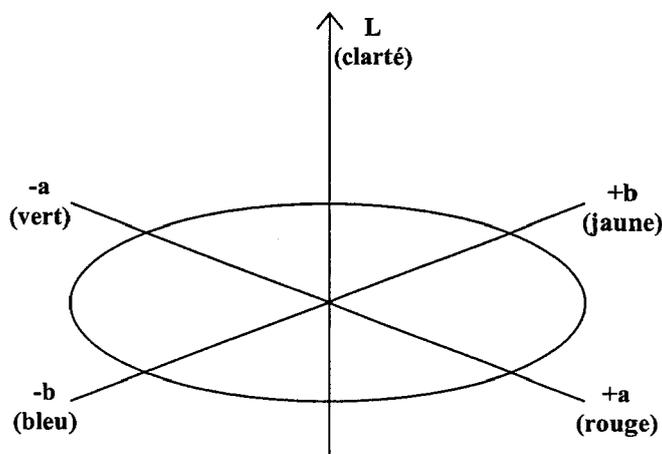


Figure 45 : schématisation de l'espace CIELAB 1976

La détermination des paramètres coloristiques de textiles teints est réalisée grâce à un DATACOLOR SF600+ qui permet les mesures des colorations par spectrophotométrie de la lumière réfléchie par le solide.

Deux paramètres importants vont permettre de déterminer les écarts entre deux coloris :

- ΔL qui correspond à l'écart de clarté entre deux couleurs (Eq. 36).

$$\Delta L = L_1 - L_2 \quad \text{Eq. 36}$$

Avec L_1 la clarté de l'échantillon et L_2 la clarté du témoin.

- ΔE qui correspond à la mesure de différence entre deux couleurs (Eq. 37).

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad \text{Eq. 37}$$

Avec L_1 , a_1 et b_1 étant les coordonnées dans l'espace colorimétrique CIELAB de la première couleur à comparer et L_2 , a_2 et b_2 celles de la seconde.

Grâce à la relation de Kubelka-Munck ^[42], il est possible de calculer la force colorante des matériaux, ce qui correspond à la quantité de colorant présent sur le matériau.

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{(1 - R(\lambda))^2}{2 \cdot R(\lambda)} = A_i(\lambda) \cdot C_i \quad \text{Eq. 38}$$

Avec $K(\lambda)$ le coefficient d'absorption de la lumière, $S(\lambda)$ le coefficient de diffusion lumineuse du matériau et $R(\lambda)$ la réflectance à une longueur d'onde donnée. C_i correspond à la concentration en colorant et $A_i(\lambda)$ à une constante liée au colorant et à la longueur d'onde d'analyse.

A partir du rapport $\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}$, il est possible de déterminer la « force colorante » en pourcentage de colorant. Cette « force colorante » permet la détermination du rendement coloristique d'un colorant à la surface d'un matériau. Pour cela, le matériau de référence (T) est considéré comme ayant une concentration en colorant de 100 %.

$$\text{Force colorante (\%)} = \frac{\left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}\right)_x}{\left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}\right)_T} \times 100 \quad \text{Eq. 39}$$

VI-3.2. Sur liquide

La coloration des bains de teinture est suivie grâce à un spectroscope UV-visible (Jasco V530). Ceci a permis de suivre l'évolution de l'épuisement des bains de teinture c'est à dire de suivre la quantité de colorant quittant le bain pour monter sur les fibres. En mesurant l'absorbance des bains de teinture à différents temps de teinture à la longueur d'onde présentant la plus forte absorbance.

L'absorbance d'un bain de teinture est directement liée à la concentration en colorant dans le bain suivant la loi de Beer-Lambert (Eq. 40)

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \quad \text{Eq. 40}$$

Avec $A(\lambda)$ l'absorbance à la longueur d'onde λ , $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire (en L/mol.cm) à la longueur d'onde λ , l la longueur du trajet optique dans la solution (en cm) et c la concentration de la solution (en mol/L).

- ¹ P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quere, *Capillarité : interfaces mobiles*, in : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, pp. 11-37, Editions Belin, (2002)
- ² T. Young, *An Essay on the Cohesion of Fluids*, Transactions of the Royal Society of London **95**, pp. 65-87 (1805)
- ³ P.G. De Gennes, *The dynamics of reactive wetting on solid surface*, Physica A **249**, pp. 196-205 (1998)
- ⁴ A.W. Adamson, A.P. Gast, *The solid-liquid interface – contact angle*, in *Physical chemistry of surfaces*, pp. 347-389, John Wiley & Sons (1997)
- ⁵ S. Coulson, *Plasma treatment of textiles for water and oil repellency*, in: *Plasma technologies for textiles*, R. Shishoo (Eds.), pp. 183-201, Woodhead Publishing (2007)
- ⁶ G. Palasantzas et J. Th. M. De Hosson, *Wetting on rough surface*, Acta Materialia **49**, pp. 3533–3538 (2001)
- ⁷ B. Elkin, J. Mayer, B. Schindler et U. Vohrer, *Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth substrates*, Surface and Coatings Technology **116-119**, pp. 836–840 (1999)
- ⁸ R.N. Wenzel, *Resistance of solid surface to wetting by water*, Industrial & Engineering Chemistry **28**, pp. 988 (1936)
- ⁹ B. Bhushan et Y. C. Jung, *Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity*, Ultramicroscopy **107**, pp. 1033–1041 (2007)
- ¹⁰ M. Krasowska, K. Terpilowski, E. Chibowski at K. Malysa, *Apparent contact angles and time of the three phase contact formation by the bubble colliding with Teflon surfaces of different roughness*, Physicochemical Problems of mineral processing **40**, pp. 293-306 (2006)
- ¹¹ B.P. van der Wal, *Chap.2 - Theoretical Background*, in: *Static and Dynamic Wetting of Porous Teflon Surfaces*, pp. 9-22, Gildeprint b.v., Enschede (Eds.) (2006)

- ¹² P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quere, *Capillarité et pesanteur*, in : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, pp. 38-68, Editions Belin, (2002)
- ¹³ V. Broje et A. A. Keller, *Interfacial interactions between hydrocarbon liquids and solid surfaces used in mechanical oil spill recovery*, Journal of Colloid and Interface Science **305**, pp. 286–292 (2007)
- ¹⁴ A.W. Adamson, A.P. Gast, *Capillarity*, in *Physical chemistry of surfaces*, pp. 4-47, John Wiley & Sons (1997)
- ¹⁵ C. Campagne, *Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les non-tissés liés par voie chimique*, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1, (2001)
- ¹⁶ B. Simoncic et V. Rozman, *Wettability of cotton fabric by aqueous solutions of surfactants with different structures*, Colloids and surfaces A: Physicochemical engineering aspect **292**, pp. 236-245 (2007)
- ¹⁷ Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, pp. 369 (1869)
- ¹⁸ A.W. Adamson, A.P. Gast, *Friction, Lubrication and adhesion*, in *Physical chemistry of surfaces*, pp. 431-464, John Wiley & Sons (1997)
- ¹⁹ M. Fowkes, *Attractive Forces at Interfaces*, Industrial and engineering chemistry **56(12)**, pp. 40-52 (1964)
- ²⁰ S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever et O. Aral, *XPS and water contact angle measurements on aged and corona-Treated PP*, Journal of applied polymer science **74**, pp. 1846-1850 (1999)
- ²¹ I. Pezron, G. Bourgain et D. Quere, *Imbibition of fabric*, Journal of Colloid and interface science **173**, pp. 319-327 (1995)
- ²² A. Perwuelz, P. Vroman, M. Lewandowski et Y. Zhang, *Etude expérimentale de la diffusion de liquides dans des structures textiles*, Congrès Matériaux 2006 – Dijon – 13 au 17/11/2006

- ²³ L. Zhu, A. Perwuelz, M. Lewandowski et C. Campagne, *Wetting Behavior of Thermal Bonded Polyester Nonwoven Fabrics: Importance of Porosity*, Journal of Applied Polymer Science **102 (1-5)**, pp. 387-394 (2006)
- ²⁴ A. Perwuelz, C. Campagne, J. DI et W. Liu, *Surface treatment of fabrics: wetting and capillarity aspect*, World Textile Conference – 4th AUTEX Conference, (Roubaix, Juin 2004)
- ²⁵ E. Darque-Ceretti et E. Felder, *Surface et réactivité*, in : *Adhésion et adhérence*, CNRS Edition, pp. 9-63 (2003)
- ²⁶ E. Darque-Ceretti et E. Felder, *Adhésion*, in : *Adhésion et adhérence*, CNRS Edition, pp. 65-121 (2003)
- ²⁷ T. M. Duc, *Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation*, Techniques de l'ingénieur, traité Chimie – Procédés P2-625
- ²⁸ R. Bongiovanna, A. Di Giannia, A. Priolaa et A. Pollicino, *Surface modification of polyethylene for improving the adhesion of a highly fluorinated UV-cured coating*, European Polymer Journal **43(9)**, pp. 3787-3794 (2007)
- ²⁹ Accessible depuis : <http://www.ac-nantes.fr:8080/peda/disc/scphy/dochtml/olymp98/partie2.htm> (2007)
- ³⁰ G. Teyssédre et C. Lacabanne, *Caractérisation des polymères par analyse thermique*, Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites AM 3 274-1
- ³¹ S. Solarski, *Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites*, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1, (2006)
- ³² G. Coulon, *Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique*, Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites AM 3 280-1
- ³³ N. Behary Massika, *Tribologie des fibres de verre et de polypropylène étudiées par la microscopie à force atomique / force latérale et ou par la microbalance électronique de Cahn*, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1, (1999)

- ³⁴ N. Behary, A. Ghenaim, A. El-Achari et C. Caze, *Tribological analysis of glass fibers using Atomic Force Microscopy (AFM) / Lateral Force Microscopy (LFM)*, Journal of applied polymer science **75**, pp. 1013-1025 (2000)
- ³⁵ K. Feldman, M. Fritz, G. Hähner, A. Marti et N.D. Spencer, *Surface forces, surface chemistry and tribology*, Tribology International **31**, pp. 99-105 (1998)
- ³⁶ S.E. Morgan, R. Misra et P. Jones, *Nanomechanical and surface frictional characteristics of a copolymer based on benzoyl-1,4-phenylene and 1,3-phenylene*, Polymer **47**, pp. 2865-2873 (2006)
- ³⁷ C.J.G. Plummer, *Caractérisation des polymères par microscopie électronique*, Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites **AM 3 282-1**
- ³⁸ G. Dupont, *La teinture*, Les éditions de l'industrie Textile (2002)
- ³⁹ G. Simonet, *Le guide de l'ennoblissement textile*, SPIET (1982)
- ⁴⁰ J. Rivlin, in : *The Dyeing of textile fibers – Theory and Practice*, J. Rivlin (eds.) (1992)
- ⁴¹ Accessible depuis : <http://www.tsi.enst.fr/~crettez/peinture2.html> (2007)
- ⁴² R. Convert, L. Schacher et P. Viallier, *An application of the Kubelka-Munck relationship to calculate the color fastness of a fabric*, Textile Research Journal **69(5)**, pp. 357-362 (1999)

CHAPITRE III

-

TRAITEMENT PLASMA SUR FILM DE POLY(PROPYLENE)

I- PREAMBULE

Comme cela a été montré dans le premier chapitre de cette thèse, les traitements par plasma offrent de nombreuses perspectives quant aux possibilités qu'elles peuvent apporter dans les modifications de surface.

Le GEMTEX a donc parié sur l'acquisition, au début de ces travaux de thèse, d'une unité de traitement plasma qui semble être la plus adéquate avec la réalité des entreprises textiles. En effet, le facteur primordial pour cette industrie très concurrentielle est le coût de fabrication. Il faut que les traitements puissent être rapides et réalisés « on-line » c'est à dire que la matière soit traitée par plasma directement sur une ligne de production pour ensuite subir d'éventuels traitements d'ennoblissement et ce sans coupure et changement de ligne de production. De ce fait, il faut une machine de traitement de surface travaillant à pression atmosphérique.

De plus, les matériaux textiles sont parfois très fragiles comme, par exemple, les nontissés très légers. Il faut donc que le traitement soit le moins agressif possible pour ne pas dégrader la surface des étoffes. Ceci explique le choix des techniques de Décharges par Barrières Diélectriques (D.B.D.) qui de par leur décharge homogène évitent les points de chauffe.

D'un point de vue environnemental (mais aussi économique), la machine idéale devrait utiliser l'air ambiant comme gaz plasmagène.

C'est donc naturellement que le laboratoire s'est tourné vers l'entreprise AHLBRANDT SYSTEM pour l'acquisition d'une unité de traitement de type « Coating Star » (*Chap. II - § I*). Mais comme évoqué précédemment, il nous a été difficile de prévoir l'impact de cette machine sur nos matériaux sans une étude préalable.

Cette étude préalable fut réalisée sur un film de polymère afin de s'affranchir des problèmes liés à la structure des matériaux textiles.

II- PRESENTATION DE LA MATIERE

Pour l'étude de l'impact de notre système de traitement par plasma, nous avons choisi de travailler sur un film de poly(propylène). Le choix du film permet de s'affranchir de la complexité de structure des textiles mais aussi d'offrir une plus grande facilité pour l'étude des modifications apportées par les traitements. Le fait que ce film soit en poly(propylène) n'est point anodin non plus. En effet c'est un polymère très simple d'un point de vue de la composition chimique mais aussi fortement utilisé dans l'industrie textile du fait de son faible coût.

Si nous regardons la structure d'une macromolécule de poly(propylène), il est remarquable qu'elle ne comporte que des atomes de carbone et d'hydrogène (*Figure 1*). Ceci rend ce polymère très intéressant pour notre étude car nous nous attendons à une oxydation de la surface du film lors de nos traitements plasma à pression atmosphérique sous air. Les traitements sont donc susceptibles d'incorporer des groupements contenant de l'oxygène au sein même de la macromolécule. Le fait qu'il n'y ait pas d'oxygène avant les traitements rend les interprétations plus aisées.

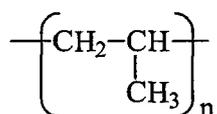


Figure 1 : Unité de répétition du poly(propylène)

Le film a une épaisseur de 30 μm et une masse surfacique de 28,5 g/m^2 . Grâce à une analyse par D.S.C. de ce film (*Figure 2*) avec une vitesse de balayage de 5°C/min, il a été mis en évidence que sa température de fusion est de 169°C et sa température de cristallisation de 111°C. Avec une enthalpie de fusion de 107,1 J/g, il est possible de calculer le taux de cristallinité du film (x_c) grâce à l'Eq. 1 (*Chap II - §IV-2*) :

$$x_c = \frac{H_f}{H_{f0}} \times 100 = \frac{107,1}{209} \times 100 = 51,2\% \quad \text{Eq. 1}$$

La valeur de l'enthalpie de fusion théorique d'un polypropylène 100 % cristallin a été prise à 209 J/g ^[1]

Par la méthode de Fowkes (*Chap. II - §II-2.1*), les différentes composantes de l'énergie de surface du film ont été déterminées (*Tableau 1*).

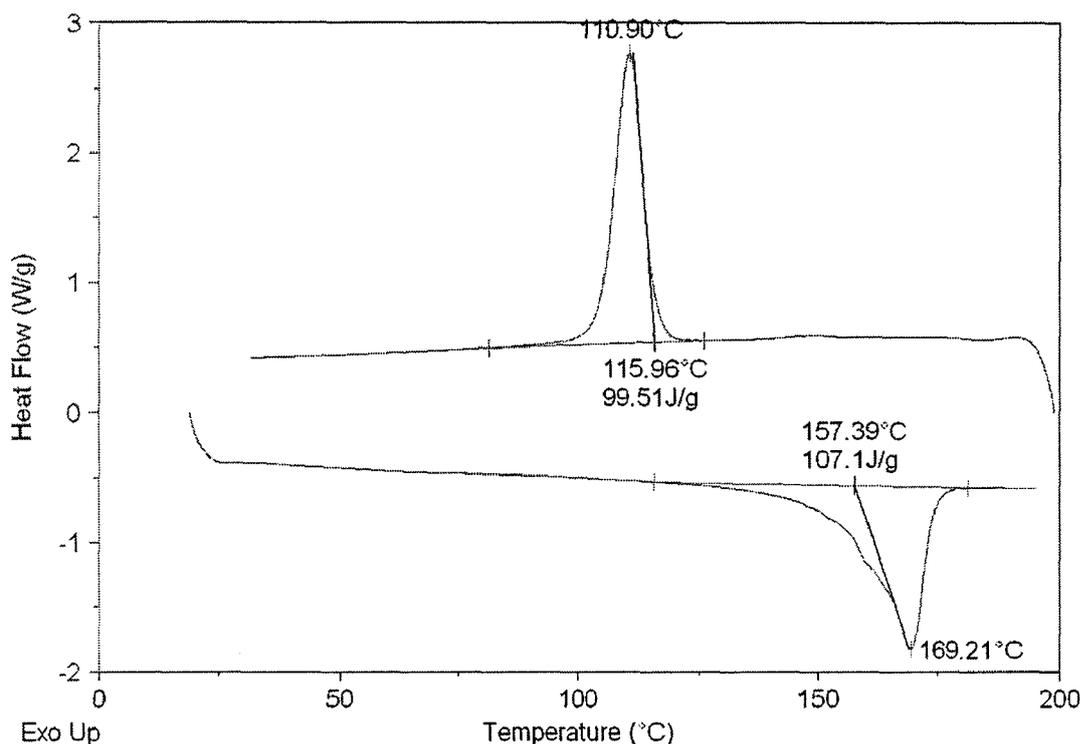


Figure 2 : Courbes DSC du film de poly(propylène) vierge

	Energie de surface (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)	Composante Polaire (mN/m)	
a)	33,7	33,7	0,0	
	29,4	29,4	0,0	[2]
b)	30,2	29,3	0,9	[3]
	34,5	32,8	1,7	[4]

Tableau 1 : Energie de surface du poly(propylène)
a) pour notre film (mesures expérimentales) – b) valeurs trouvées dans la littérature

Le film que nous possédons ne comporte pas d'impuretés en surface mais le plus important est qu'une valeur très faible de la composante polaire a été trouvée, ce qui confirme qu'il n'a pas subi de traitement de surface suite à sa fabrication.

Lors de notre étude, ce film a été traité par plasma suivant différentes puissances de traitement (TP) (Chap. II - §I Eq.1) en faisant varier la puissance électrique ainsi que la vitesse de défilement du film entre les électrodes.

III- MODIFICATIONS CHIMIQUES

III- 1. Propriétés de mouillage

III-1.1. Observations après traitements plasma

Afin de balayer le spectre des possibilités de notre système, le film de poly(propylène) a été traité grâce à un plasma atmosphérique utilisant l'air ambiant comme gaz plasmagène à différentes puissances électriques : 300, 500, 700 et 1000 W. Pour chacune de ces puissances, la vitesse de défilement du film sous les électrodes a été modifiée. Les vitesses choisies sont : 2, 5, 7 et 10 m/min. Les traitements ont permis de diminuer fortement l'angle de contact avec l'eau en passant de 104° à 64° (Figure 3). Il est à noter que la valeur de l'angle de contact avec l'eau à la plus faible puissance a été réalisé pour une puissance électrique de 1000 W et une vitesse de défilement de l'échantillon de 100 m/min (Essai réalisé chez AHLBRANDT SYSTEM) et que malgré cette faible puissance admise ($1,2 \text{ kJ/m}^2$), l'angle de contact atteint 76° . L'écart type moyen observé lors de ces mesures est de $1,8^\circ$. Les traitements peuvent donc être considérés comme homogènes et reproductibles.

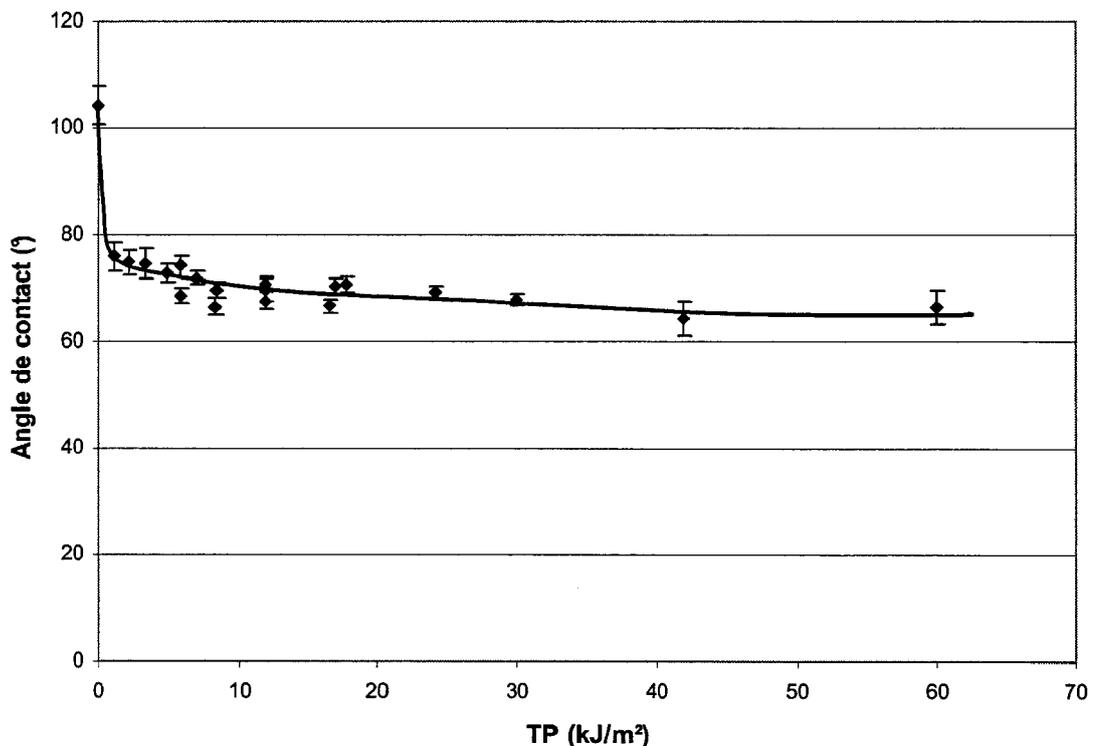


Figure 3 : Evolution de l'angle de contact de l'eau à la surface du film de Poly(propylène) en fonction de la puissance de traitement

Il est important de noter que les traitements n'ont pas engendré la création de couches de faible cohésion et ce, quelle que soit la puissance de traitement. Il n'y a donc pas de dégradation de la couche superficielle du film de poly(propylène). Pour vérifier cela, la méthode décrite dans le chapitre II (§ II-2.2) a été utilisée.

Grâce à la méthode de Fowkes (Chap. II - §II-2.3) et l'utilisation de deux autres liquides : le diiodométhane et l' α -bromo-naphtalène, l'énergie de surface ainsi que ces composantes polaire et dispersive du film de poly(propylène) ont été déterminées.

Les traitements plasma atmosphérique sous air ont permis d'augmenter l'énergie de surface du film de poly(propylène) en passant de 33,7 à 50,2 mN/m (Figure 4). Ce résultat est plus faible que celui obtenu par S. Bhowmik et al. [5] qui ont travaillé sous air mais à pression réduite. En effet, ils ont atteint une énergie de surface de 70 mN/m mais en laissant leur poly(propylène) 2 minutes sous la décharge. Par contre, lorsqu'ils ont traité uniquement pendant une seconde (temps plus cohérent avec notre système de traitement), ils ont obtenu une énergie de surface de 43mN/m. I. Novak et al. [6] en traitant par plasma sous air à pression atmosphérique ont obtenu suivant le taux de cristallinité du film 39,2 et 46 mN/m.

L'augmentation de l'énergie de surface est principalement due à une augmentation de la composante polaire qui passe de 0 à 10 mN/m alors que la composante dispersive ne passe que de 33,7 à 40,7 mN/m (Figure 4). Cette création de polarité est la résultante de la formation de nouveaux groupements polaires à la surface du film de poly(propylène).

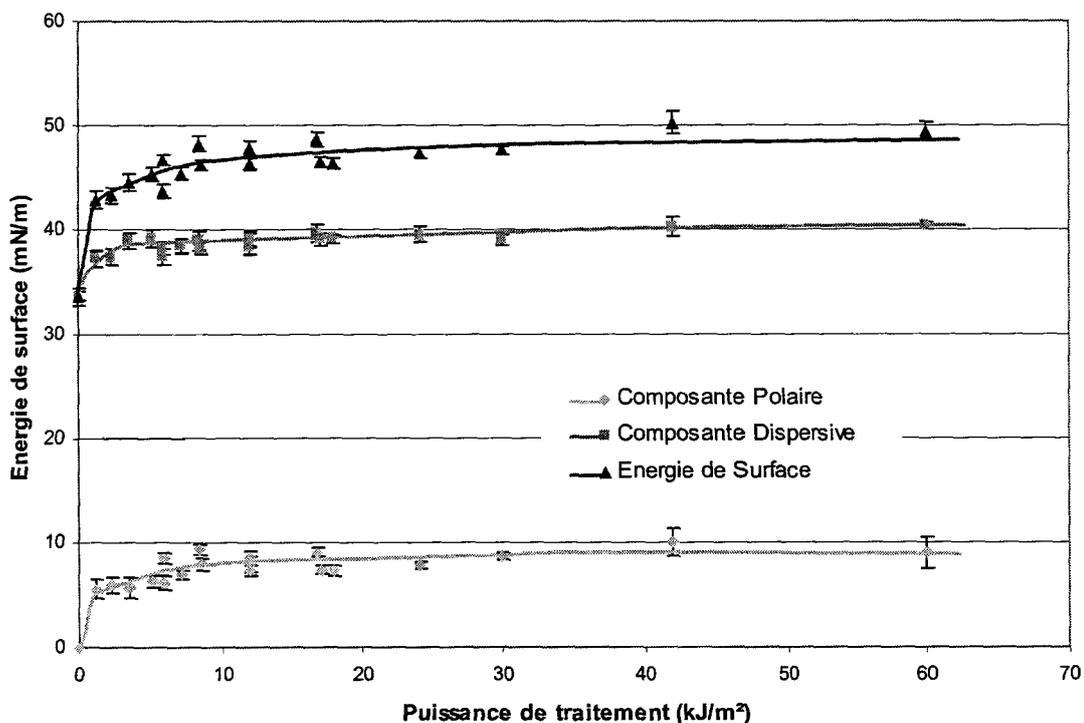


Figure 4 : Evolution des énergies de surface en fonction de la puissance de traitement

Mais pour arriver à ce type de courbes, deux paramètres machine ont varié conjointement : la vitesse de passage de la matière dans la décharge et la puissance électrique.

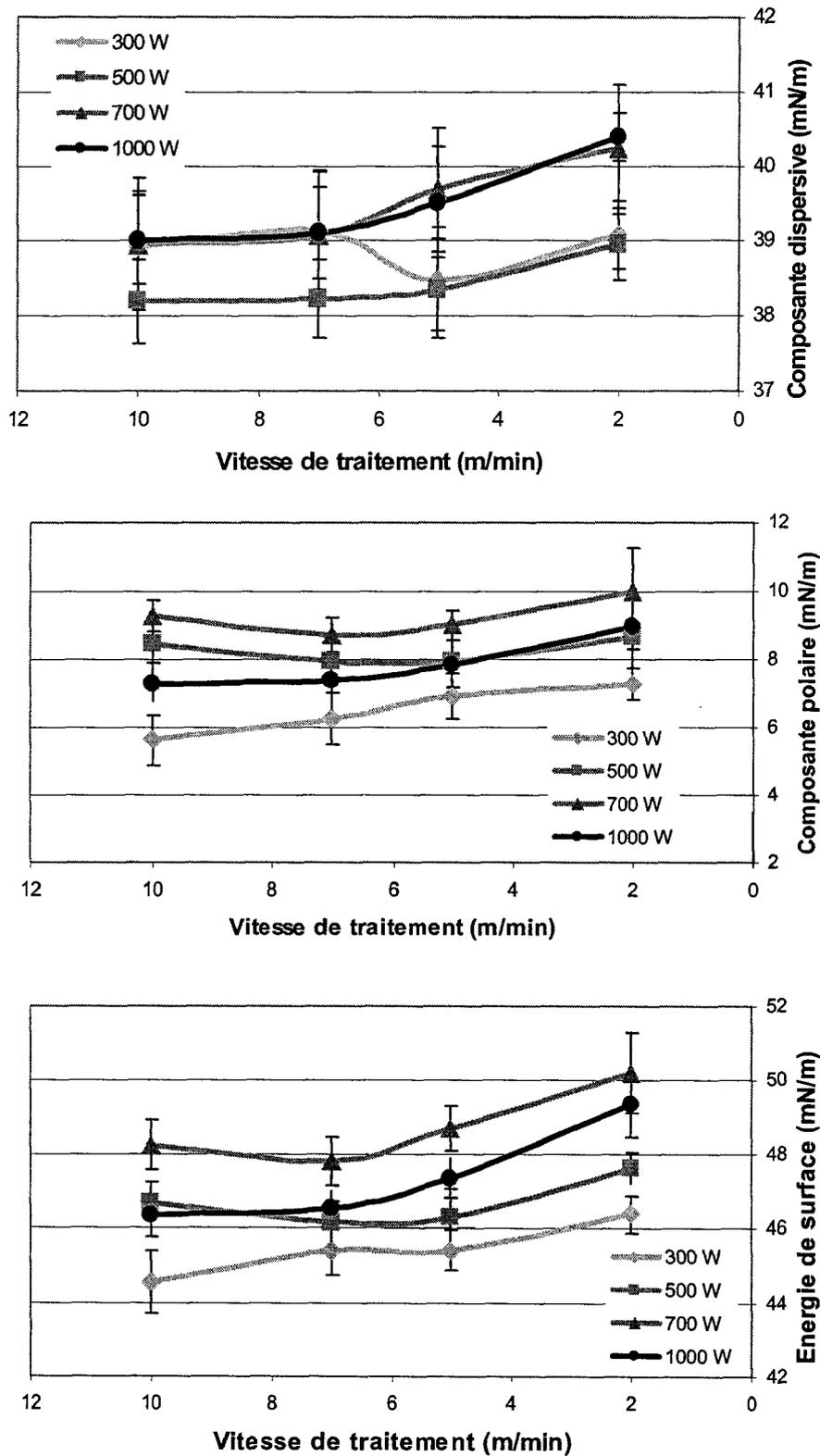


Figure 5 : Evolution des composantes polaire et dispersive ainsi que l'énergie de surface d'un film de poly(propylène) en fonction de la vitesse de traitement à puissance électrique constante

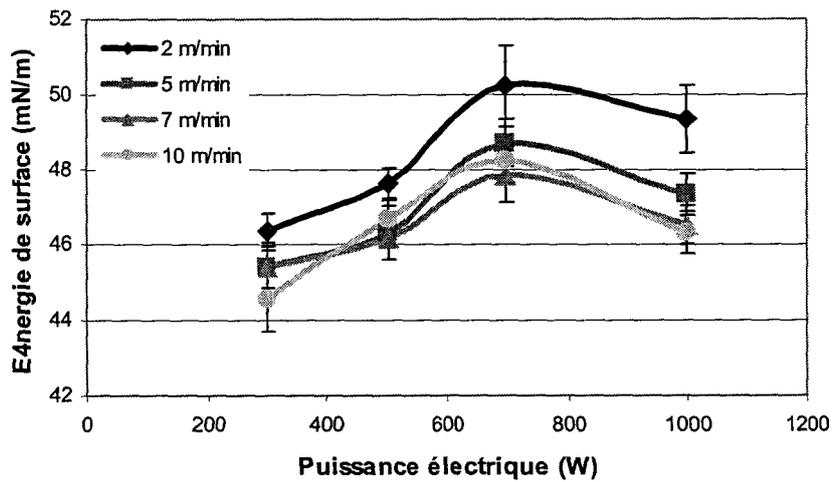
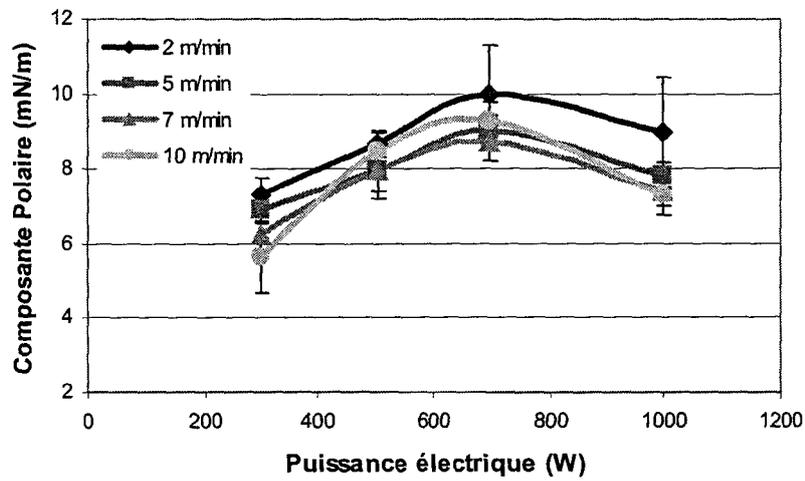
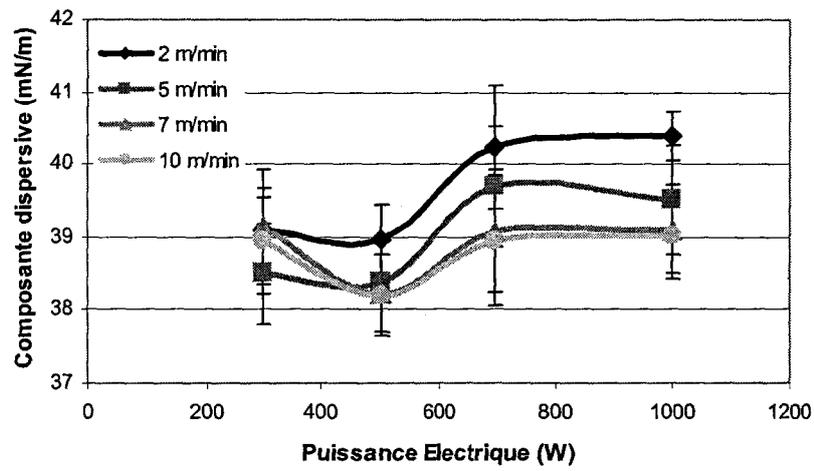


Figure 6 : Evolution des composantes polaire et dispersive ainsi que l'énergie de surface d'un film de poly(propylène) en fonction de la puissance électrique à vitesse de traitement constante

Les Figure 5 et Figure 6 représentent la variation de l'énergie de surface ainsi que ses composantes polaire et dispersive pour une vitesse de traitement constante mais des puissances électriques différentes dans un cas et pour une puissance électrique constante mais des vitesses de traitement différentes dans le deuxième cas.

Toutes les valeurs sont très proches puisque les écarts types de chacune d'elles se chevauchent (*Figure 5* et *Figure 6*). Suivant toute logique, plus la vitesse de traitement est faible, plus l'énergie de surface du film de poly(propylène) sera élevée (*Figure 5*). De plus, il semblerait qu'une puissance de 700 W offre le meilleur compromis pour l'augmentation de l'énergie de surface (*Figure 6*). Par contre, il semble difficile de déterminer si l'un des paramètres est plus important qu'un autre puisqu'ils semblent intimement liés.

III-1.2. Etude du vieillissement

Comme décrit par de nombreuses équipes de chercheurs, suite à un traitement par plasma sous gaz oxydant, il y a une diminution de l'énergie de surface lors du vieillissement [6, 7, 8, 9]. L'énergie de surface ainsi que ses composantes ont été suivit toutes les semaines pendant un mois sur les films de poly(propylène) traités (*Figure 7*). Le vieillissement a été réalisé à l'air ambiant et à l'abri de la lumière. L'évolution étant très lente et très faible, afin de faciliter la lecture, uniquement les valeurs initiales et après un mois de vieillissement seront montrées.

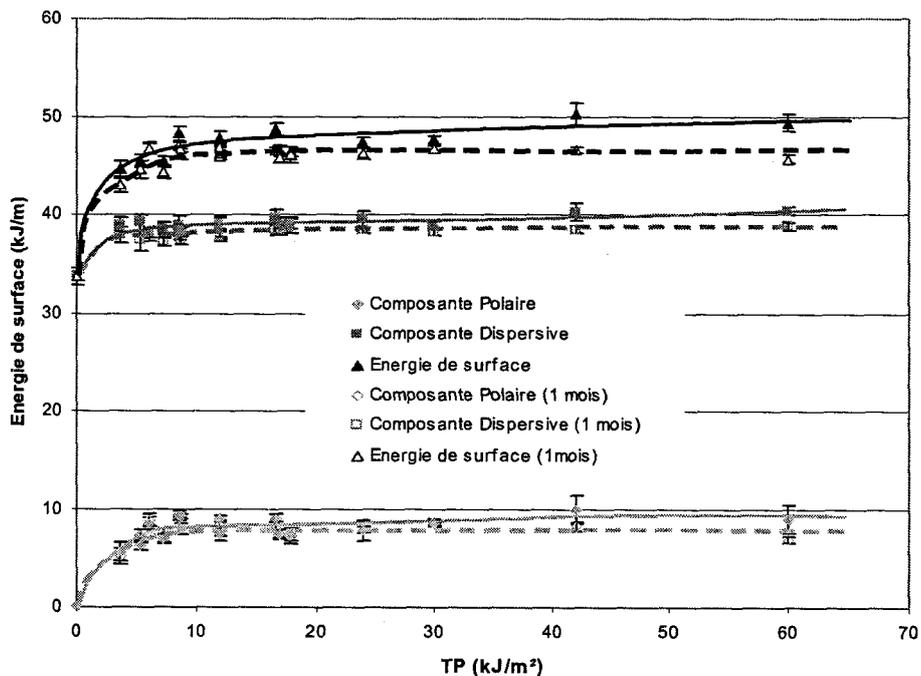


Figure 7 : Evolution des énergies de surface en fonction de la puissance de traitement
ligne pleine : juste après traitement / ligne discontinue : après un mois de vieillissement

Une grande stabilité du traitement a été démontrée puisque même après un mois, il n'y a qu'une faible diminution de l'énergie de surface (*Figure 7*). Cette diminution est plus prononcée pour les traitements à forte puissance que pour les traitements à faible puissance. Pour la puissance la plus forte c'est-à-dire 60 kJ/m^2 , ce qui correspond à un traitement à 1000 W et 2 m/min , l'énergie de surface passe de $50,2$ à $46,6 \text{ mN/m}$. G. Borcia et al. ^[8, 9] ont trouvé que les énergies de surface de quasiment tous les films polymériques traités par DBD diminuent dans les trois premiers jours. C'est aussi notre cas mais dans une moindre mesure puisque la diminution est relativement faible. I. Novak et al. ^[6] ont expliqué cette diminution par une réorientation des chaînes oxydées vers l'intérieur du polymère. Ceci est un phénomène thermodynamique reposant principalement sur un mécanisme de minimisation de l'énergie libre de surface qui tend à construire une surface homogène en hydrocarbures. ^[10]

III- 2. Détermination des espèces chimiques de surface

Les expériences de mouillage ont permis de mettre en évidence les modifications de surface engendrées par les traitements plasma sur un film de poly(propylène) en se basant sur son comportement vis-à-vis des liquides. Mais ces tests ne donnent pas d'information chimique quant à la nature des modifications apportées.

Les traitements plasma sont des traitements de l'extrême surface des matériaux, c'est-à-dire que les modifications ont lieu sur une distance très faible de l'ordre d'une dizaine de nanomètres au maximum ^[11]. Des analyses par spectroscopie Infra-Rouge en mode A.T.R. (Attenuated Total Reflection) ont été réalisées mais n'ont mis en évidence aucune différence entre le film traité et le film vierge.

En effet la profondeur analysée par cette technique de caractérisation de surface est encore trop grande (de l'ordre de quelques micromètres) ^[12]. Les échantillons ont donc été analysés par Spectrométrie de Photoélectrons X (X.P.S) qui est une technique analysant au maximum sur une profondeur de 10 nm .

III-2.1. Observations après traitements plasma

Des analyses par X.P.S. ont été réalisées sur le film de poly(propylène) vierge. Le spectre général obtenu montre que le film contient essentiellement des atomes de carbone ($98,5 \%$) avec un pic à une énergie de liaison de 285 eV (*Figure 8*) et une très faible quantité d'oxygène ($1,5 \%$) avec un pic à une énergie de liaison de 533 eV (*Figure 9*). Ces valeurs de

quantification sont obtenues en déterminant les aires des différents pics correspondant aux différents atomes.

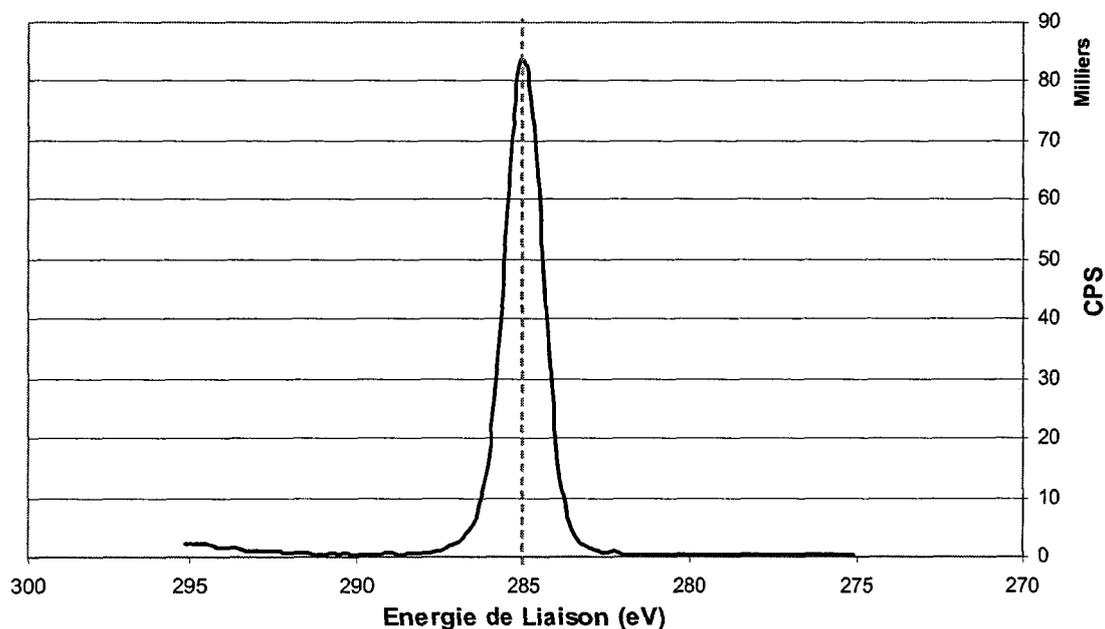


Figure 8 : Spectre X.P.S. du pic C1s du film de poly(propylène) vierge

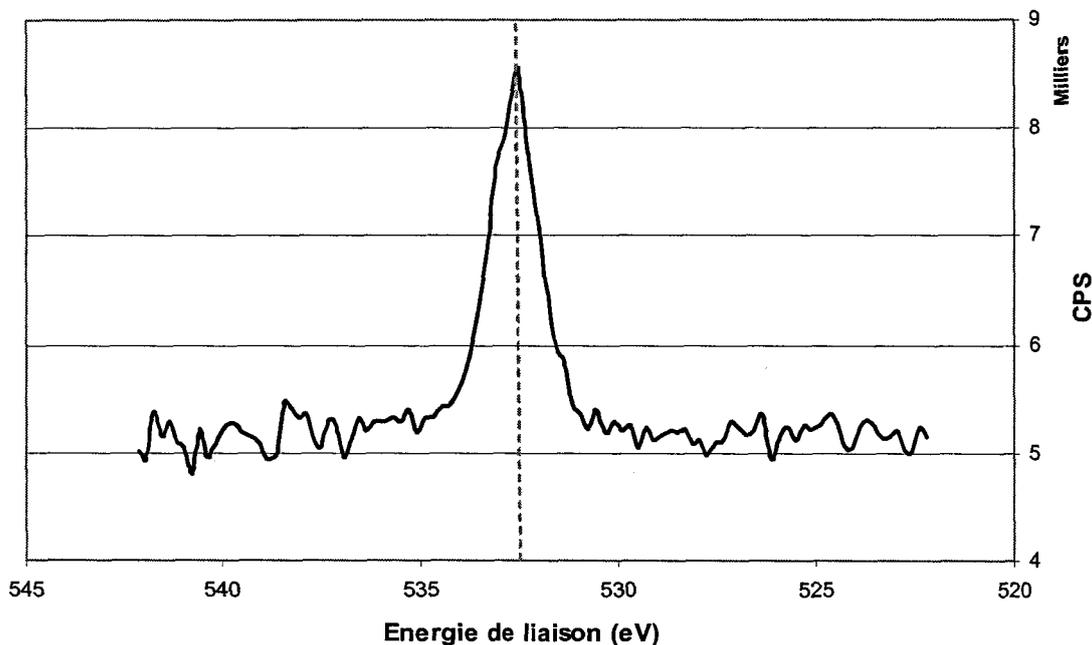


Figure 9 : Spectre X.P.S. du pic O1s du film de poly(propylène) vierge

Le spectre C1s du carbone (*Figure 8*) a une allure Gaussienne centrée sur 285 eV ce qui correspond à des atomes de carbone liés entre eux. Ils ne sont pas liés avec des hétéro atomes. Les 1,5 % d'oxygène ne correspondent donc pas à des atomes liés à la chaîne

polymère mais à de l'oxygène dissout à la surface du film qui n'a pas été évacué dans la chambre sous vide de l'X.P.S.

Différents traitements plasma ont été réalisés et les films ayant subi ces traitements ont été analysés par X.P.S. le lendemain de leur traitement. Les films ont été traités à une puissance électrique constante de 1000 W à 2, 5, 7 et 10 m/min mais aussi à une vitesse constante de 2 et 5 m/min à 300, 500, 700 et 1000 W. Pour chacun de ces traitements il y a oxydation de la surface du film (*Figure 10*). Le ratio $n(O)/n(C)$ correspond au rapport entre l'aire du pic de l'oxygène et l'aire du pic du carbone. On peut corrélérer ceci à un taux d'oxydation.

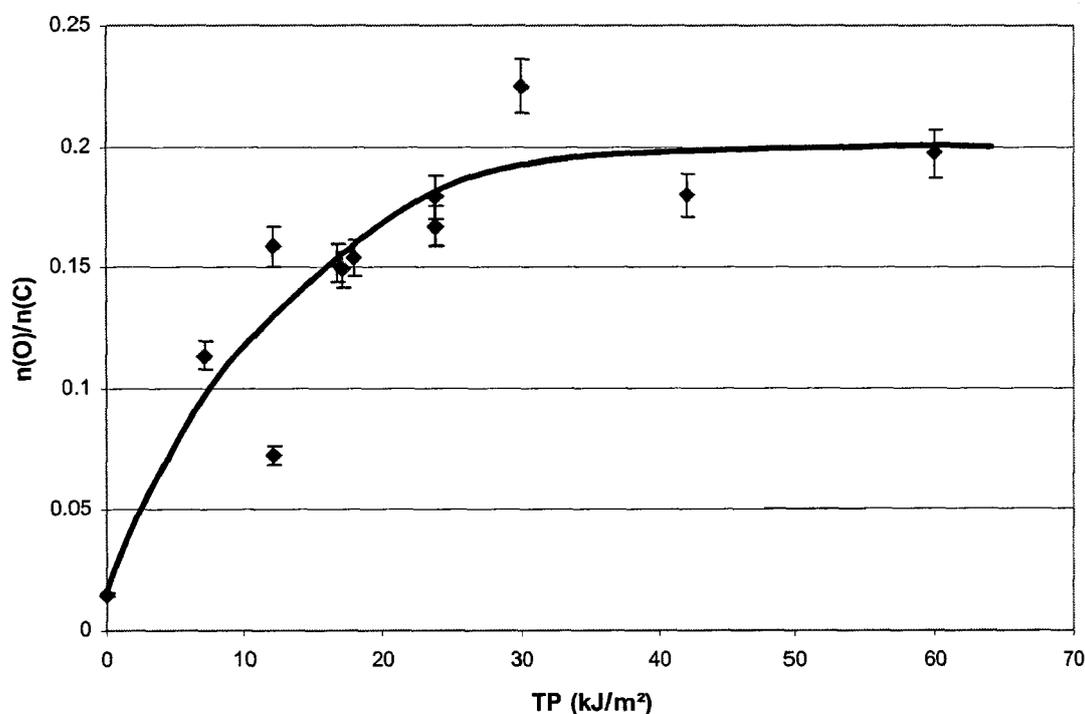


Figure 10 : Evolution du taux d'oxydation [$n(O)/n(C)$] en fonction de la puissance de traitement

Il est clair que plus la puissance de traitement est importante, plus la surface du film est oxydée (*Figure 10*). On atteint même un pourcentage atomique en oxygène à la surface de film de poly(propylène) proche de 20 % pour un traitement avec une puissance supérieure ou égale à 30 kJ/m². Mais contrairement aux analyses par mouillage, le taux d'oxydation n'arrive pas au palier dès les plus faibles puissances. De plus la dispersion des résultats est plus grande dans le cas du taux d'oxygène que pour celui des énergies de surface. Ceci est sûrement dû au fait que deux paramètres de traitements ont varié en même temps : la vitesse de traitement et la puissance électrique. Il est donc nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes de

tracer cette même courbe mais pour des vitesses de traitement constantes et des puissances de traitement constantes.

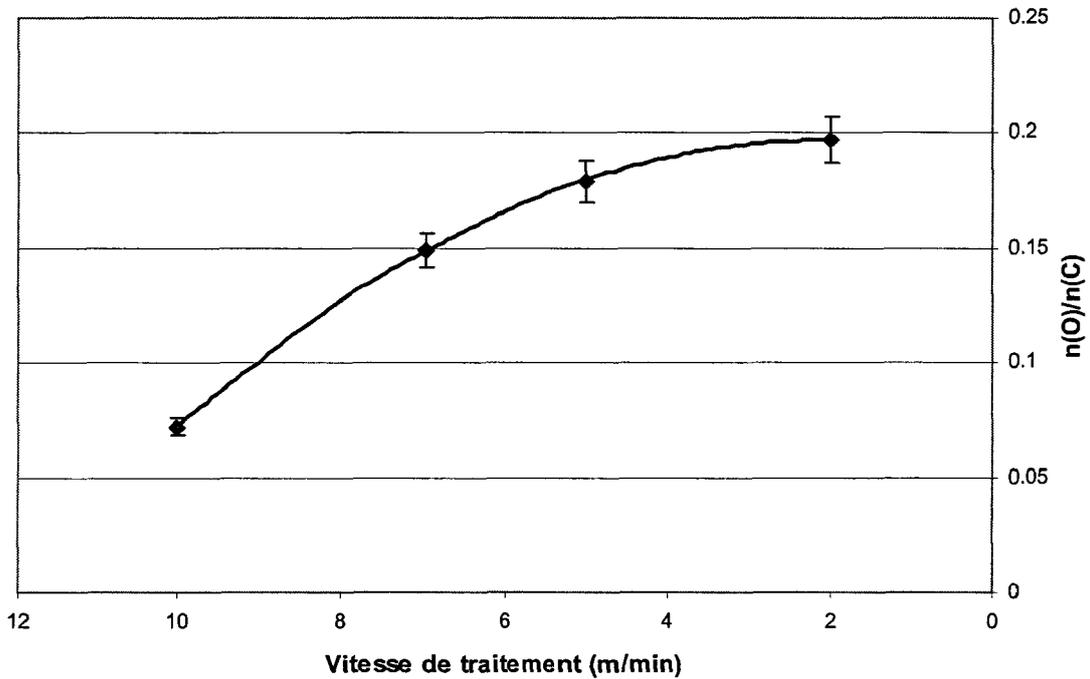


Figure 11 : Evolution du taux d'oxydation $[n(O)/n(C)]$ pour une puissance de traitement de 1000 W et diverses vitesses de traitement

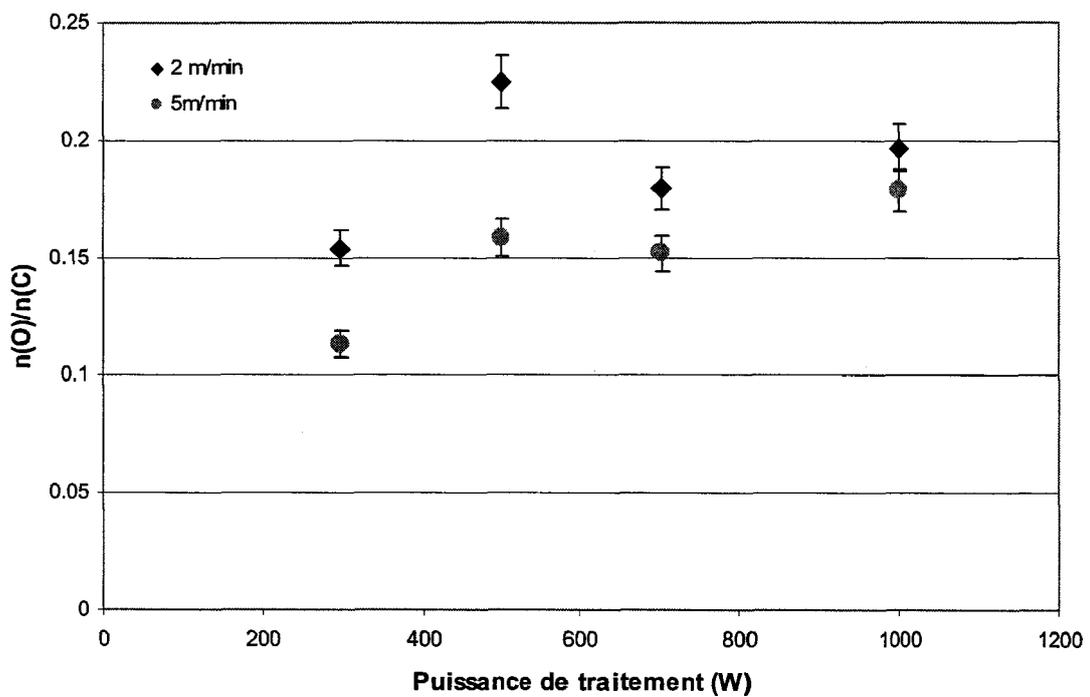


Figure 12 : Evolution du taux d'oxydation $[n(O)/n(C)]$ pour diverses puissances de traitement et des vitesses de traitement constantes (en gris 5 m/min et en noir 2 m/min)

Pour une puissance électrique de 1000 W, plus la vitesse de défilement du film sous les électrodes est faible, plus le taux d'oxydation est élevé (Figure 11). En effet à 10 m/min, le pourcentage d'oxygène en surface est de 6,7 % contre 16,3 % à 2 m/min.

Pour des traitements à vitesse constante (Figure 12), plus la puissance électrique est forte, plus le taux d'oxydation est important. L'impact de la puissance semble moins marqué sur les résultats d'oxydation car pour une vitesse de traitement de 2 m/min, le pourcentage d'oxygène en surface passe de 16,3 % pour une puissance de 1000 W à 13,2 % pour une puissance de 300 W.

Dès qu'un traitement plasma est réalisé, il y a oxydation du film de poly(propylène) et donc l'apparition d'un épaulement vers des valeurs d'énergies de liaison plus importantes du pic C1s (Figure 13).

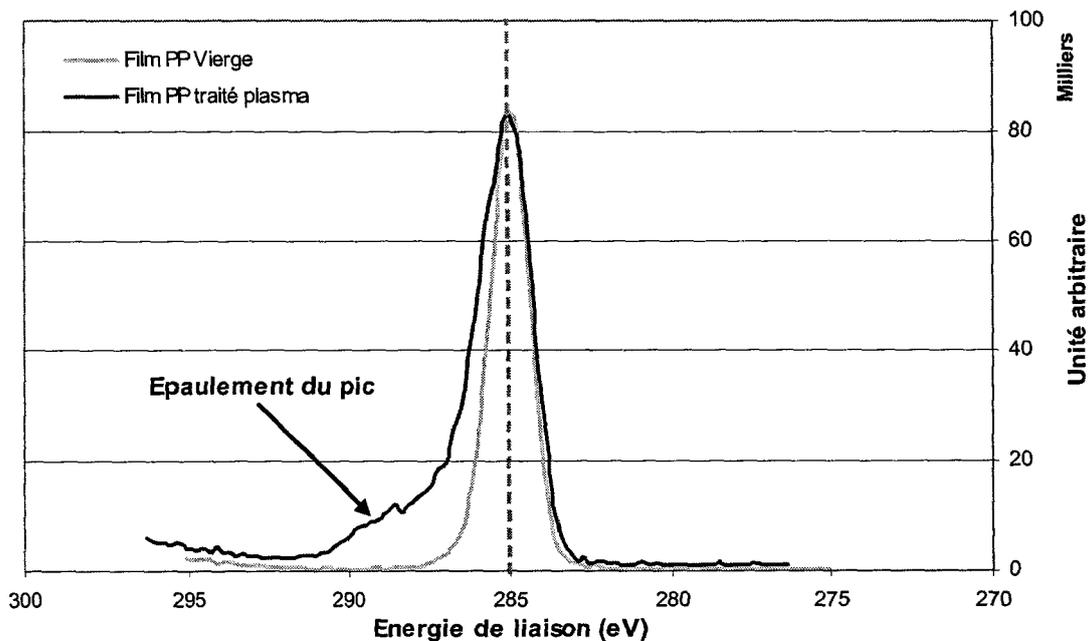


Figure 13 : Spectres X.P.S. du carbone C1s des films de poly(propylène) vierge (en gris) et traité plasma (en noir)

En effet il y a un décalage de l'énergie de liaison des électrons vers des valeurs plus importantes lorsqu'ils proviennent d'un carbone lié à un ou plusieurs atomes polaires (oxygènes dans notre cas). Un carbone C1s, c'est à dire lié uniquement à d'autres carbones (et hydrogènes), a une énergie de liaison de 285 eV. Lorsqu'un atome d'oxygène est lié à un atome de carbone par une simple liaison (cas des groupements hydroxyle et éther), l'énergie de liaison des électrons quittant l'atome de carbone est de 286,5 eV. Si un atome d'oxygène est lié par une double liaison à l'atome de carbone (cas des groupements aldéhyde et cétone),

les électrons détectés auront une énergie de liaison de 288 eV. Et si deux atomes d'oxygène sont liés à un même atome de carbone (cas des groupements acide carboxylique et ester), l'énergie de liaison des électrons sera encore plus importante, c'est à dire 289,5 eV. [8,9,22]

Il est donc possible de quantifier ces différents types de carbones en réalisant une décomposition spectrale du pic X.P.S. du carbone avec plusieurs gaussiennes centrées sur les valeurs d'énergie de liaison décrites précédemment. Toutes les gaussiennes tracées ont une largeur à mi-hauteur identique (*Figure 14*). C'est le rapport des aires de chacune de ces gaussiennes qui permet la quantification des espèces.

Pour une puissance de traitement de 1000 W, il y a formation essentiellement de groupements de type $-C-O-$. Plus la vitesse de défilement du film sous la décharge est faible, plus il y a de carbones oxydés. Dès 7 m/min il y a apparition de groupements $-(C=O)-$ et d'atomes de carbones liés par deux oxygènes (groupements acide carboxylique). Le degré d'oxydation des carbones est donc proportionnel à la puissance de traitement appliquée au film (*Figure 15*).

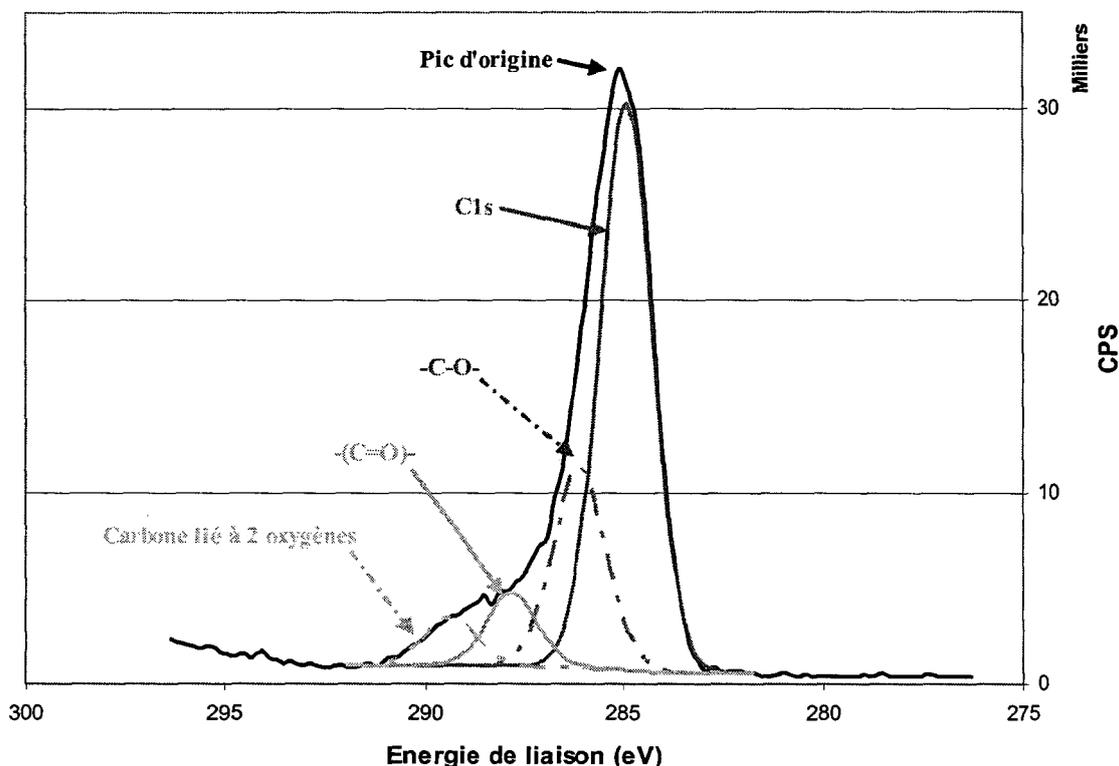


Figure 14 : Décomposition spectrale d'un pic X.P.S. du carbone pour un film de poly(propylène) traité par plasma atmosphérique à 60 kJ/m²

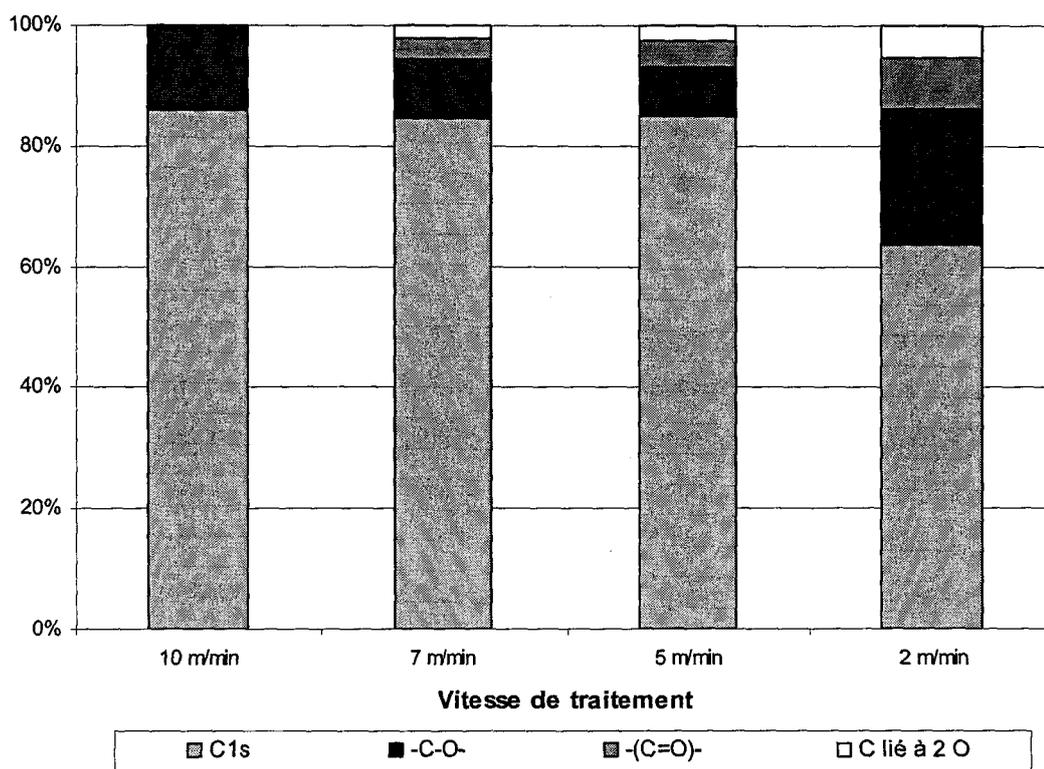


Figure 15 : Pourcentage de chaque type de carbone obtenu par décomposition spectrale des pics du carbone obtenues par XPS pour des traitements plasma à 1000 W et diverses vitesses de traitement

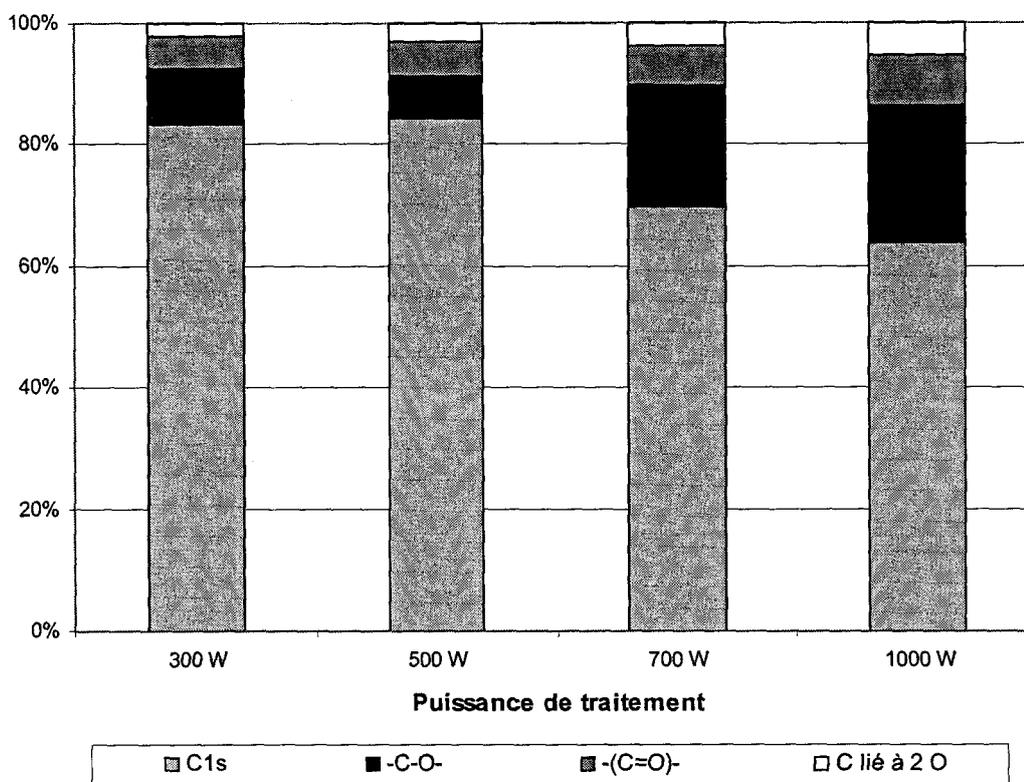


Figure 16 : Pourcentage de chaque type de carbone obtenu par décomposition spectrale des pics du carbone obtenues par XPS pour des traitements plasma à 2 m/min et diverses puissances de traitement

Lorsque la vitesse de traitement est fixée à 2 m/min et que l'on fait varier la puissance électrique, il est remarqué que plus cette puissance est élevée, plus le taux en carbones oxygénés augmente. De plus, plus la puissance de traitement est forte, plus le degré d'oxydation de ces carbones est important car il y a de plus en plus de carbones liés à deux oxygènes (*Figure 16*).

Les groupements acides carboxyliques se retrouvent uniquement pour les traitements à faible vitesse. En effet, on les retrouve pour des traitements à 2 m/min et 300 W qui sont des traitements à faible valeur de puissance de traitement (18 kJ/m²) mais pas pour des traitements à 1000 W et 10 m/min qui eux aussi sont à des puissances de traitement faible (12 kJ/m²). Le haut degré d'oxydation des carbones est donc favorisé par des vitesses de traitement faibles et donc par des temps de séjour longs du poly(propylène) dans la décharge plasma.

De plus, outre l'incorporation d'atomes d'oxygène, pour les traitements réalisés à faible vitesse, il y a greffage d'azote.

Pour des traitements à 1000 W, le pourcentage d'azote en surface est de 1,5 % pour des traitements à 2 m/min et de 0,8 pour des traitements à 5 m/min. Pour des traitements plus rapides, il n'y a pas d'azote greffé en surface du film de poly(propylène). Ces résultats ont été retrouvés pour d'autres traitements à d'autres puissances électriques. L'incorporation d'azote est donc lié à la vitesse de traitement et non à la puissance électrique. En effet, pour un traitement à 300 W et à 2 m/min il y a 1,8 % d'azote en surface (*Tableau 2*).

Puissance électrique (W)	Vitesse de traitement (m/min)	Pourcentage d'azote (%)
1000	2	1,5
	5	0,8
	7	0,0
	10	0,0
1000	2	1,5
700		1,7
500		1,5
300		1,8
Non traité		0,0

Tableau 2 : Pourcentage d'azote en surface du film de poly(propylène) pour divers paramètres de traitement

Les azotes greffés sont des azotes oxydés de type NO_x mais il n'est pas aisé de déterminer quel est leur degré d'oxydation car le signal de l'azote est très faible et donc mal résolu du fait de la très faible teneur en azote. En effet, un azote N1s, c'est-à-dire lié à un carbone uniquement, a ses électrons d'une énergie de liaison de 400 eV. Lors des traitements plasma, il y a un décalage de l'énergie de liaison des azotes vers des énergies plus importantes aux alentours de 402,5 et 408 eV (Figure 17). Outre affirmer que les azotes greffés sont oxydés, la faible quantité et la faible résolution du spectre ne permettent pas de donner plus de précisions.

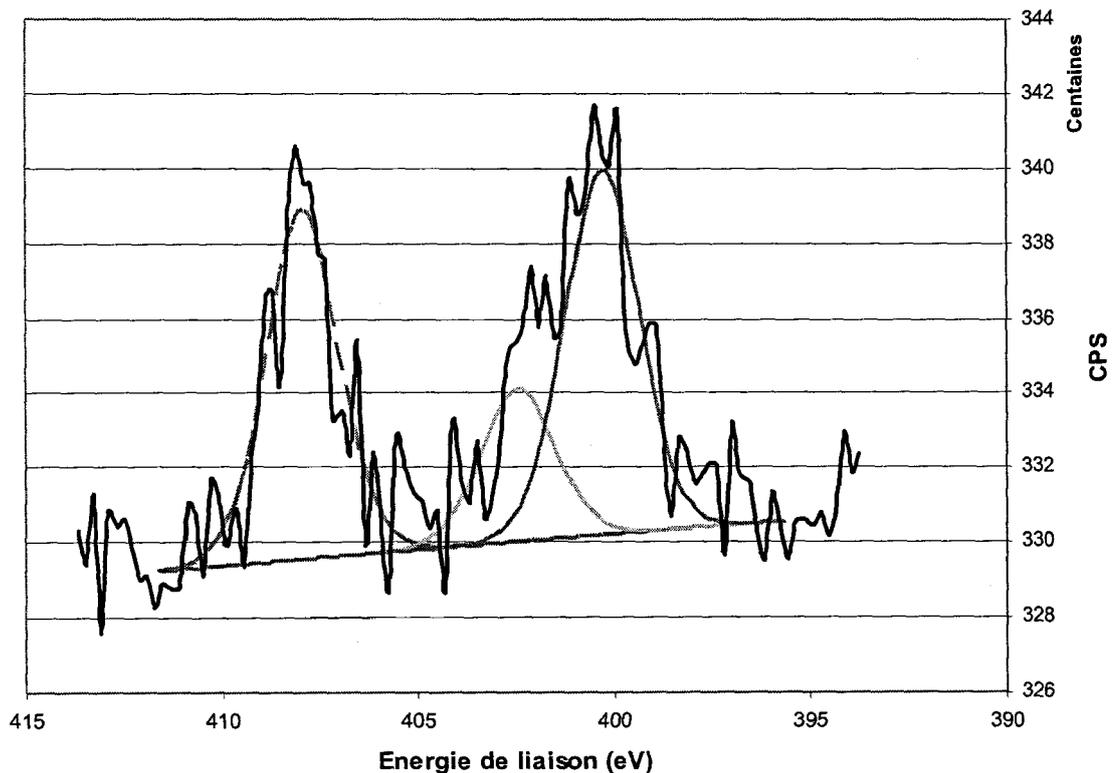


Figure 17 : Décomposition spectrale d'un pic X.P.S. de l'azote pour un film de polypropylène traité par plasma atmosphérique à 60 kJ/m²

III-2.2. Etude de la composition chimique à diverses profondeurs

En inclinant l'échantillon sous la source de rayon X, il est possible de modifier la profondeur d'analyse. Des analyses ont donc été réalisées avec un angle d'incidence des rayons X de 90° et de 10° ce qui correspond respectivement à des profondeurs d'analyse de 10 et 1,7 nm. Ces analyses ont été réalisées pour trois puissances de traitement différentes : 1000 W à 2 et 10 m/min et 300 W à 2 m/min le jour consécutif à leur traitement.

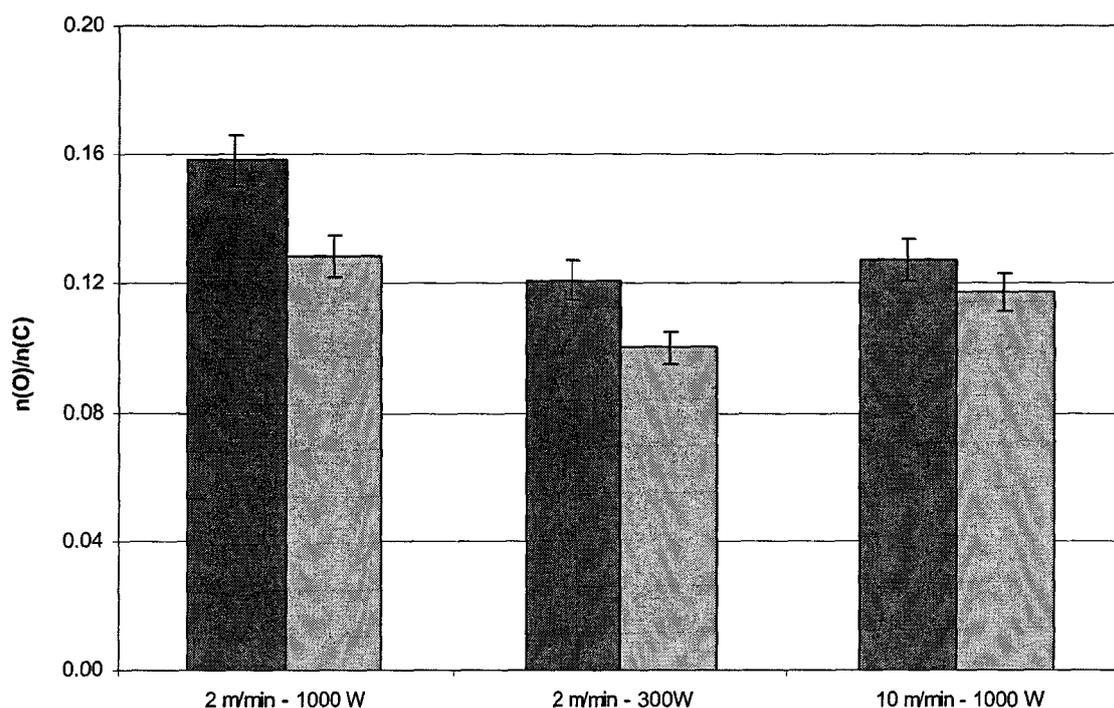


Figure 18 : Evolution du rapport $n(O)/n(C)$ en fonction du traitement effectué et de la profondeur d'analyse (10nm en gris foncé et 1,7nm en gris clair)

Les analyses ont permis de mettre en évidence une différence d'oxydation entre la surface (sur 10 nm) et l'extrême surface (sur 1,7 nm) (Figure 18). En effet dans tous les cas l'oxydation détectée est plus importante sur les 10 premiers nanomètres que sur les 1,7 premiers nanomètres. Cela revient à dire que l'extrême surface (1,7 nm) est moins oxydée.

III-2.3. Etude du vieillissement

Les analyses de mouillage ont montré une faible diminution de l'énergie de contact à la surface du film de poly(propylène) même après un mois de vieillissement à l'air ambiant. Un suivi de ce vieillissement a été réalisé sur les échantillons traités avec une puissance de 1000 W et diverses vitesses de traitement.

Les analyses X.P.S. montrent une diminution du taux d'oxygène avec le vieillissement (Figure 19). Après un mois, le taux d'oxygène reste bien entendu plus élevé que pour le film vierge. Pour un traitement à 60 kJ/m², le pourcentage atomique en oxygène passe de 13,5 à 10 %.

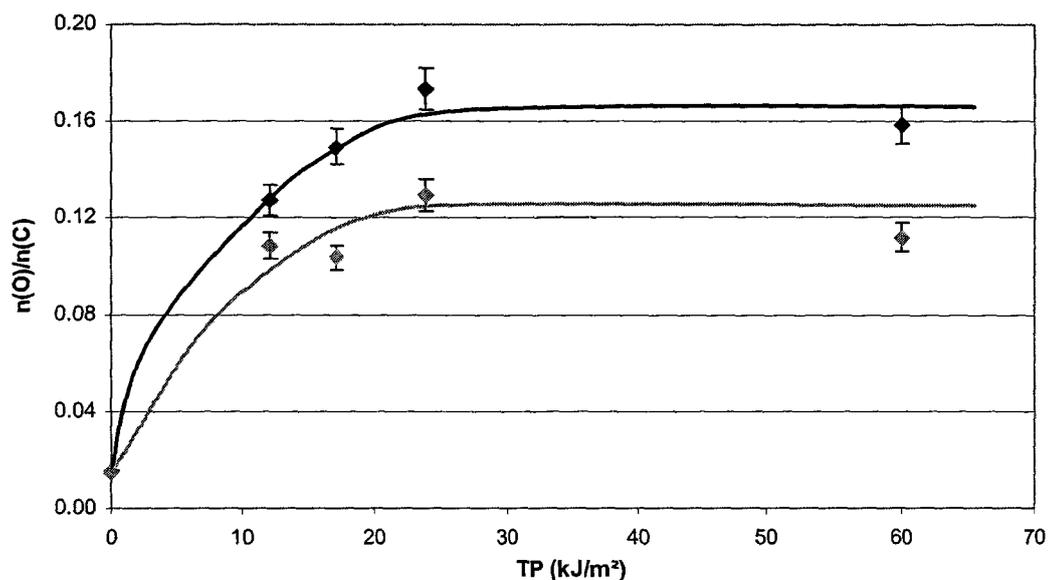


Figure 19 : Evolution du rapport $n(O)/n(C)$ en fonction de la puissance de traitement et du temps de vieillissement : 1 jour (en noir) et 30 jours (en gris)

Le vieillissement a aussi été observé à différentes profondeurs après un vieillissement d'un mois à l'air ambiant. Cette analyse a été réalisée pour les traitements à 1000 W pour des vitesses de traitement de 2 et 10 m/min et à 300 W pour une vitesse de traitement de 2 m/min.

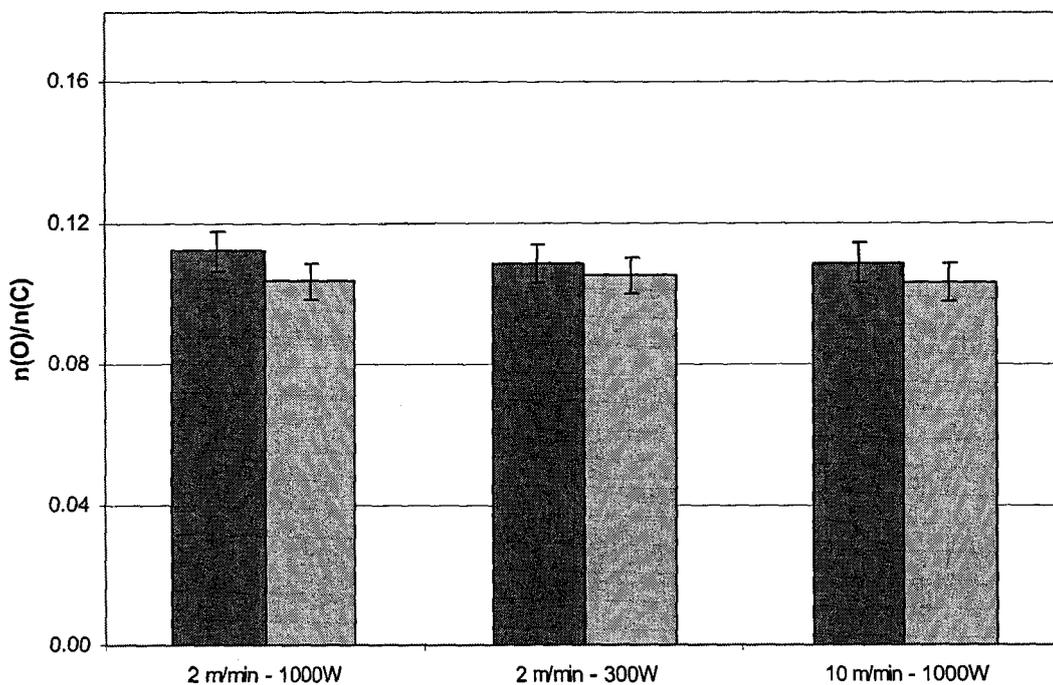


Figure 20 : Evolution du rapport $I(O)/I(C)$ après un mois de vieillissement à l'air ambiant en fonction du traitement effectué et de la profondeur d'analyse (10nm en gris foncé et 1,7 nm en gris clair)

Le taux d'oxydation des 10 premiers et des 1,7 premiers nanomètres semble être quasi-identique après un mois de vieillissement (*Figure 20*). Si l'on compare avec les résultats obtenus le jour consécutif au traitement (*Figure 18*), on peut remarquer que la diminution s'est essentiellement réalisée pour une profondeur d'analyse de 10 nm car sur l'extrême surface, la diminution est très faible. Il y a donc sûrement une réduction des groupements oxydés qui se fait lors du vieillissement. Réduction, qui n'a pas la même cinétique de réaction, que le groupement oxydé se trouve à l'extrême surface où plus en profondeur. On a donc une dégradation des groupements oxydés plus rapide à l'extrême surface.

Ceci explique donc les résultats obtenus sur la *Figure 18*. En effet, il ne semble pas logique que la couche superficielle du film de poly(propylène) soit moins oxydée puisqu'elle est directement en contact avec les espèces réactives du plasma. Il a donc été mis en évidence par cette étude que les groupements de l'extrême surface ont eu assez de temps pour se réduire avant les premières analyses (soit avant les premières 24 heures). La réduction des groupements oxydés plus en profondeur, ayant une cinétique de réduction plus lente du fait de leur localisation, a donc eu lieu durant le mois de vieillissement.

De plus, cette hypothèse est confortée par le fait que l'énergie de surface du film de poly(propylène) ne varie pas énormément en fonction du temps (*Figure 7*). En effet, lors des premières mesures des énergies de surface, l'extrême surface du film s'était sûrement déjà réduite et donc arrivée à son degré d'oxydation stabilisé.

La composition chimique des dix premiers nanomètres va donc varier (*Tableau 3*). Il y a totale disparition des groupements de type acide carboxylique après les 30 jours de vieillissement. Outre cela, le pourcentage de tous les autres groupements va lui aussi diminuer pour semble t'il s'harmoniser quelle que soit la puissance de traitement (comme observé sur la *Figure 20*).

TP (kJ/m ²)	Après 1 jour				Après 30 jours			
	-C-C-	-C-O-	-(C=O)-	-(C=O)-O-	-C-C-	-C-O-	-(C=O)-	-(C=O)-O-
12	85.9	14.1	0.0	0.0	90.7	6.8	2.5	0.0
17	84.6	9.8	3.3	2.2	90.7	6.8	2.5	0.0
24	84.9	8.1	4.3	2.7	90.1	7.1	2.8	0.0
60	63.8	22.5	8.4	5.3	89.2	7.4	3.4	0.0

Tableau 3 : Pourcentage de chaque type de carbone obtenu par décomposition spectrale des pics du carbone obtenus par XPS pour des traitements plasma à 1000 W et diverses vitesses de traitement et après différents temps de vieillissement

Le poly(propylène) soumis à une source de lumière UV s'oxyde avec le dioxygène ambiant selon le mécanisme suivant (Figure 21) pour former des hydroperoxydes. Ces groupements ne sont pas stables et se dégradent très rapidement en groupements hydroxyle, cétone ou acide carboxylique (Figure 22).^[13, 14, 15]

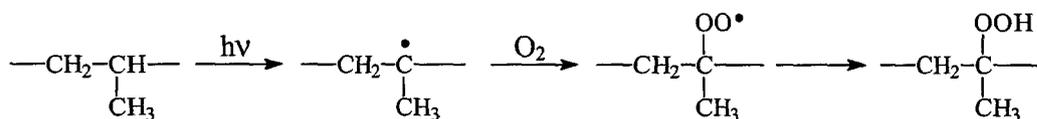


Figure 21 : mécanisme de formation des hydroperoxydes^[13, 14]

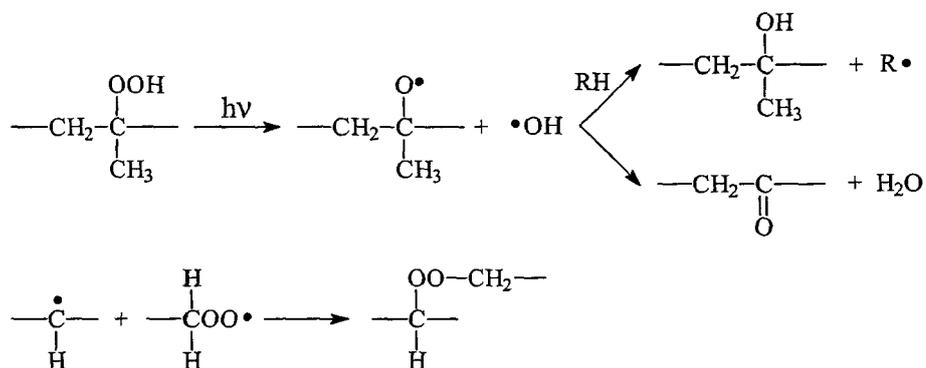


Figure 22 : Mécanismes de dégradation des hydroperoxydes^[15]

Les hydroperoxydes seuls ne sont pas détectés par les analyses XPS^[16]. Ils sont confondus avec les fonctions hydroxyles. Ceci explique donc la diminution du nombre de groupements hydroxyles pendant le vieillissement. Si l'on en croit le schéma de dégradation proposé dans les travaux de A. Adnot et al.^[13, 14], les hydroperoxydes se dégradent rapidement en autres groupements oxydés plus stables. Or, dans notre cas, les groupements de type acide carboxylique disparaissent totalement et les groupements cétone voient leur nombre diminuer. Seule une réduction des groupements oxydés peut expliquer ce phénomène. R. Morent et al.^[17] en utilisant un plasma de type barrière à décharges diélectriques sous air proche du nôtre ont aussi observé une diminution du taux de groupements acide carboxylique et cétone.

Par contre, dans la littérature, c'est l'hypothèse des retournements des chaînes macromoléculaires qui est prédominante pour expliquer le vieillissement dans le temps d'un polymère traité par plasma à pression réduite ou corona^[18, 19, 20, 21]. En effet M. Morra et al.^[18] ont mis en évidence que lorsque leur film de poly(propylène) traité plasma vieilli dans de l'azote liquide, l'angle de contact avec l'eau et le taux d'oxydation ne varie pas. Par contre à température ambiante, l'angle de contact diminue fortement dans le temps pour revenir à l'initial après 4 jours alors que le taux d'oxydation sur une épaisseur de 5 nm ne varie pas.

Ceci est bien la preuve que nous avons affaire à un retournement des chaînes macromoléculaires pour minimiser l'énergie de surface du matériau et non à une réduction des groupements oxydés.

Mais notre étude ne suit pas du tout ces phénomènes puisque, contrairement à eux, notre poly(propylène) offre un angle de contact avec l'eau stable dans le temps mais un taux d'oxydation qui diminue. Ceci est peut être dû au type de traitement effectué car nous sommes sur des technologies totalement différentes.

IV- MODIFICATIONS MORPHOLOGIQUES

Outre des modifications chimiques de la surface, les traitements par plasma modifient aussi la topographie de surface des polymères (*Chap. I - § IV-2*). Afin de déterminer si notre système modifie lui aussi la topographie de surface des matériaux, le film de poly(propylène) ont été observé par Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) et ensuite par Microscopie à Force Atomique (A.F.M.).

IV- 1. Observations par Microscopie Electronique à Balayage

L'observation par microscopie Electronique à Balayage a été réalisée afin d'obtenir une image réelle de la surface du film de poly(propylène) avant et après un traitement plasma.

Le film vierge est relativement plat et possède quelques micro-craquelures en surface dues à sa mise en œuvre (*Figure 23*). La surface du film est donc très peu accidentée.

Après un traitement plasma à 60 kJ/m^2 , la topographie de surface se trouve changée (*Figure 24*). En effet, il y a apparition de « bosses » à la surface du film. Ces bosses ont été difficiles à observer car elles semblent peu épaisses. Les images obtenues (*Figure 23* et *Figure 24*) ont été réalisées toutes deux en plaçant l'échantillon avec un angle de 30° par rapport au faisceau d'électron du microscope afin qu'une sorte d'ombrage apparaisse au niveau des « bosses ». Ces bosses n'ont pas le même diamètre. Leur diamètre évolue entre $0,2$ et $0,3 \mu\text{m}$ environ.

La microscopie à force atomique (A.F.M.) est plus adaptée pour l'étude d'une surface aussi plane que ce film. Les observations par A.F.M. ne sont pas à proprement parlé une « photo » de la surface mais plutôt une « image reconstituée » à partir de données d'interactions pointe/échantillon. Nous savons pertinemment que des traitements par plasma engendrent une augmentation des charges électrostatiques du film de poly(propylène). Ces charges pourraient fausser les observations A.F.M. alors qu'elles ne perturbent que très peu les observations M.E.B.

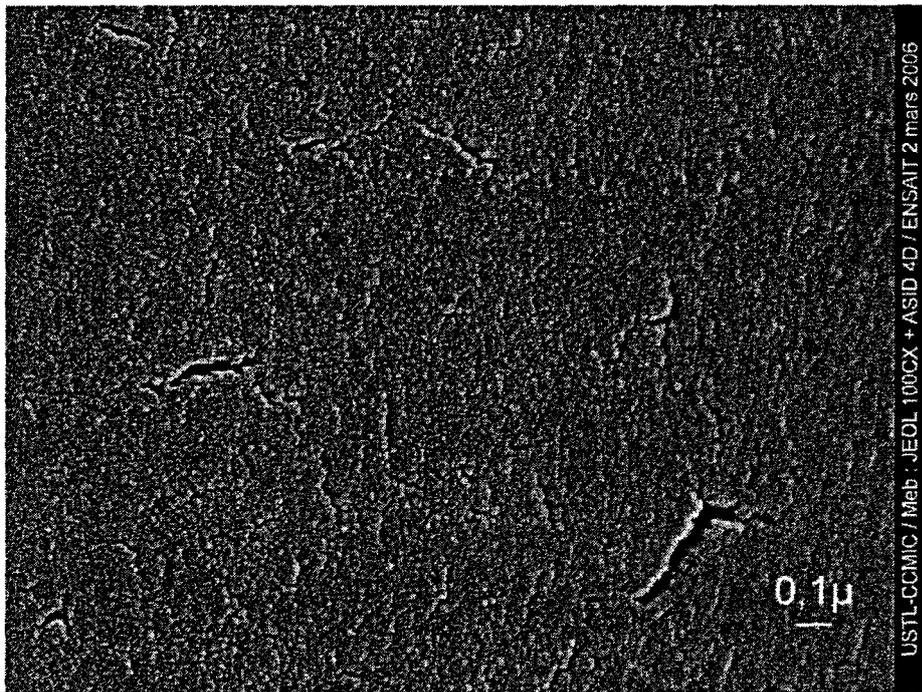


Figure 23 : Image M.E.B. du film de poly(propylène) vierge

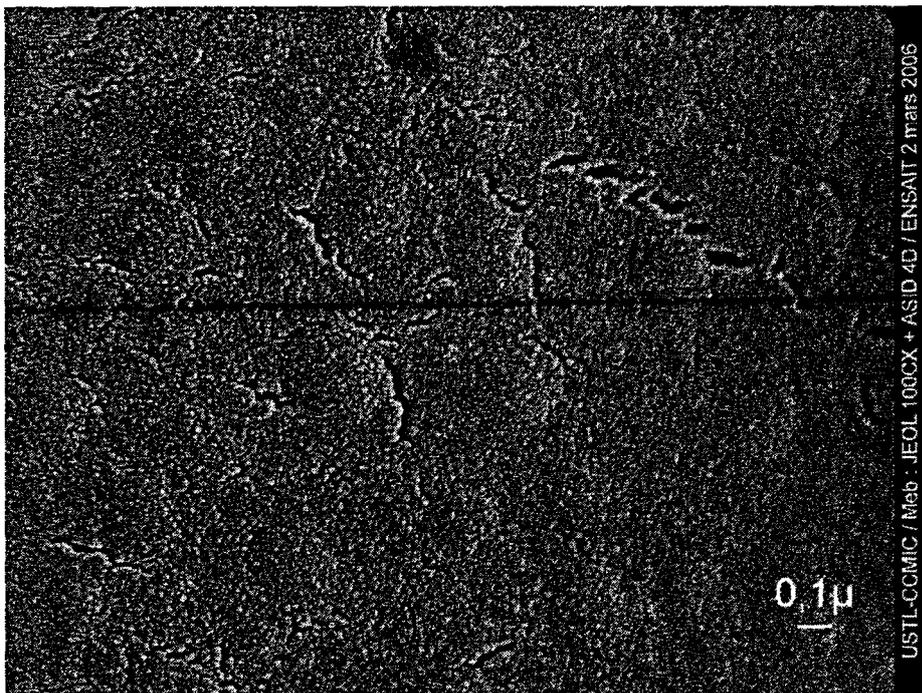


Figure 24 : Image M.E.B. du film de poly(propylène) traité plasma à 1000 W et 2 m/min (soit 60 kJ/m²)

IV- 2. Etude de la surface par Microscopie à Force Atomique

L'imagerie par Microscopie Electronique à Balayage permet l'observation d'une modification de la topographie mais en aucun cas une mesure précise de la rugosité de la surface ni de connaître la hauteur des bosses observées (Figure 24).

La Microscopie à Force Atomique (A.F.M.) a donc été utilisée pour caractériser de manière précise la surface du film de poly(propylène) avant et après différents traitements par plasma. La rugosité de surface du film (R_a), la largeur ainsi que la hauteur des « bosses » obtenues ont pu être suivies en fonction de la puissance de traitement.

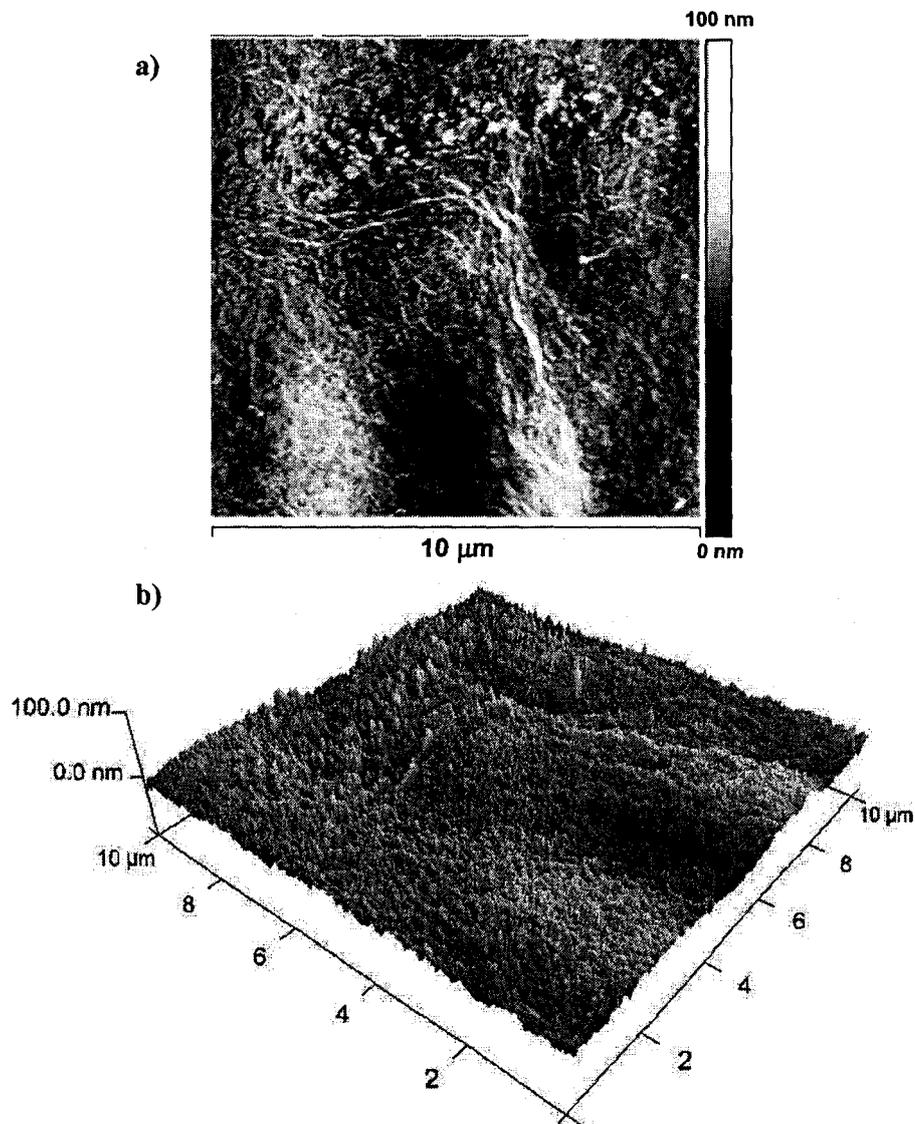


Figure 25 : Images topographiques de la surface du film de poly(propylène) vierge
a) Vue de dessus – b) vue en 3D

Avant traitement par plasma la surface du film est relativement plane (Figure 25). Il y a possibilité de voir la structure dite fibreuse du polymère c'est à dire de voir l'orientation des chaînes macromoléculaires à la surface du matériau. La rugosité de la surface (R_a) est de 5,8 nm ($\pm 2,6$ nm).

Différentes puissances de traitement ont été appliquées à ce film afin de suivre l'évolution de sa topographie de surface (*Figure 26*).

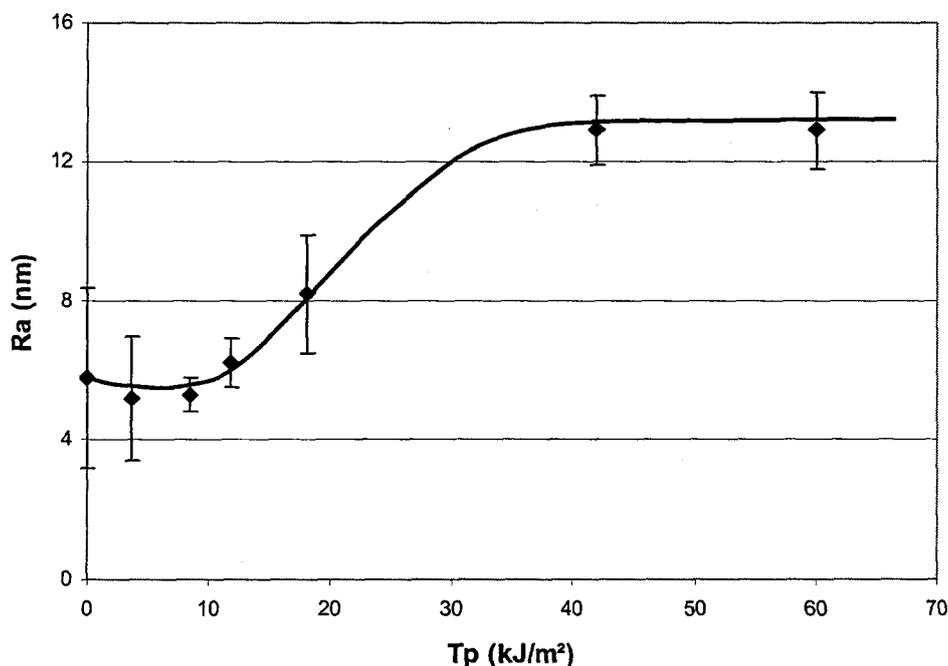


Figure 26 : Evolution de la rugosité du film de poly(propylène) en fonction de la puissance de traitement

Pour des faibles puissances de traitement, il n'y a pas de modification de la rugosité de surface du film. En effet, elle reste constante jusqu'aux alentours de 12 kJ/m² (*Figure 26*). Il semblerait que les traitements par plasma à faible puissance de traitement permettent d'homogénéiser la topographie car les écart-types sur les mesures diminuent. Pour des puissances entre 12 et 42 kJ/m², il y a augmentation de la rugosité pour atteindre ensuite un palier vers 13 nm.

Pour le traitement réalisé avec la plus faible puissance (3,6 kJ/m²), aucune augmentation de la rugosité de surface n'a pas été détectée (*Figure 27*). Il y a toujours présence de la même structure fibreuse du polymère observée sur la Figure 25.

A partir de 10 kJ/m² environ, il y a apparition d'une nano-structuration de la surface du film avec l'apparition de « bosses » (*Figure 28*). Même si la structure semble totalement changée, la rugosité de surface quant à elle varie peu. En effet, pour un traitement à 12 kJ/m² la rugosité est de 6,2 nm ($\pm 0,7$ nm).

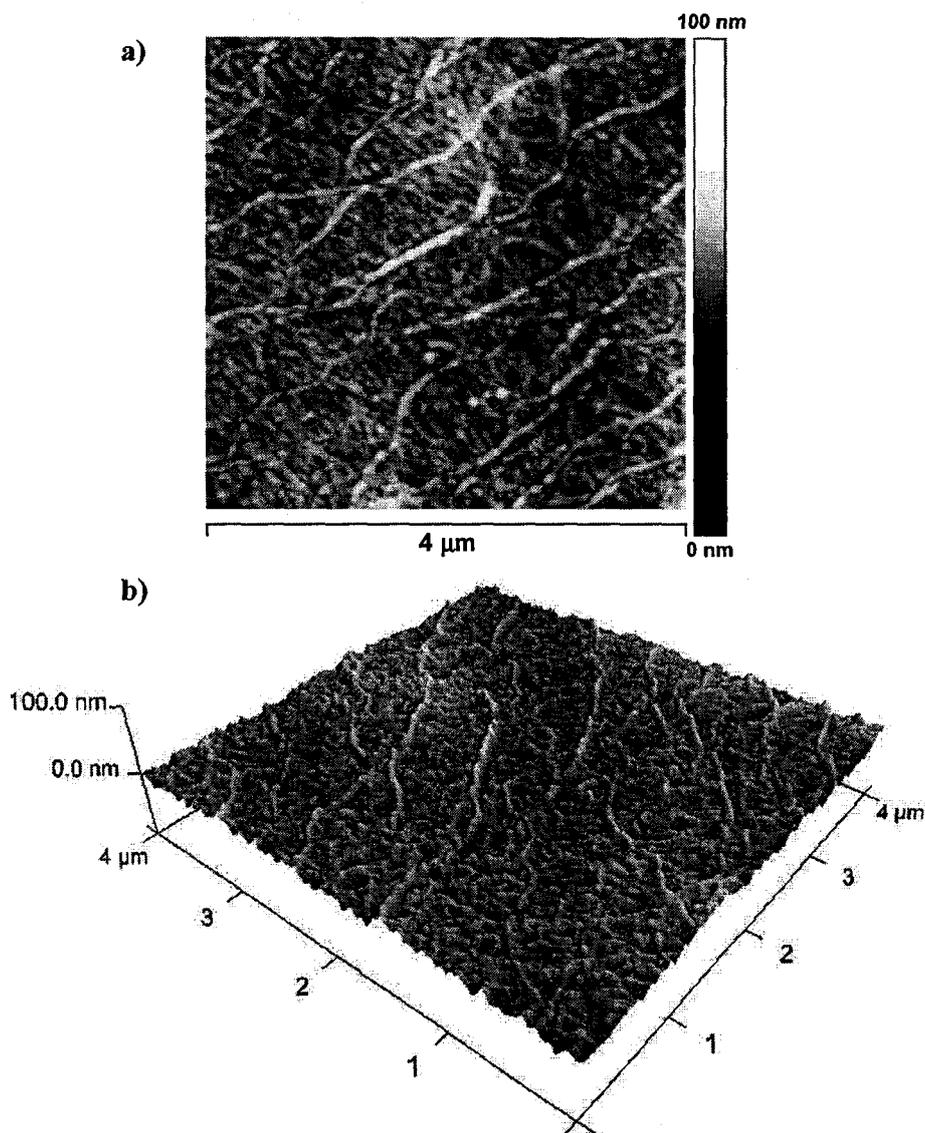


Figure 27 : Images topographiques de la surface du film de poly(propylène) traité à 300 W – 2 m/min (3,6 kJ/m²) a) Vue de dessus – b) vue en 3D

Les bosses obtenues par un traitement plasma à 10 kJ/m² (Figure 28) sont donc très petites ce qui fait que la rugosité de la surface reste faible. Les bosses obtenues peuvent être apparentées à des sortes d'îlots d'une largeur moyenne de 240 nm et d'une hauteur moyenne de 18 nm (Figure 29). La nano-structuration est donc sous forme d'îlots beaucoup plus larges qu'épais, ce qui explique la non variation de la rugosité de la surface.

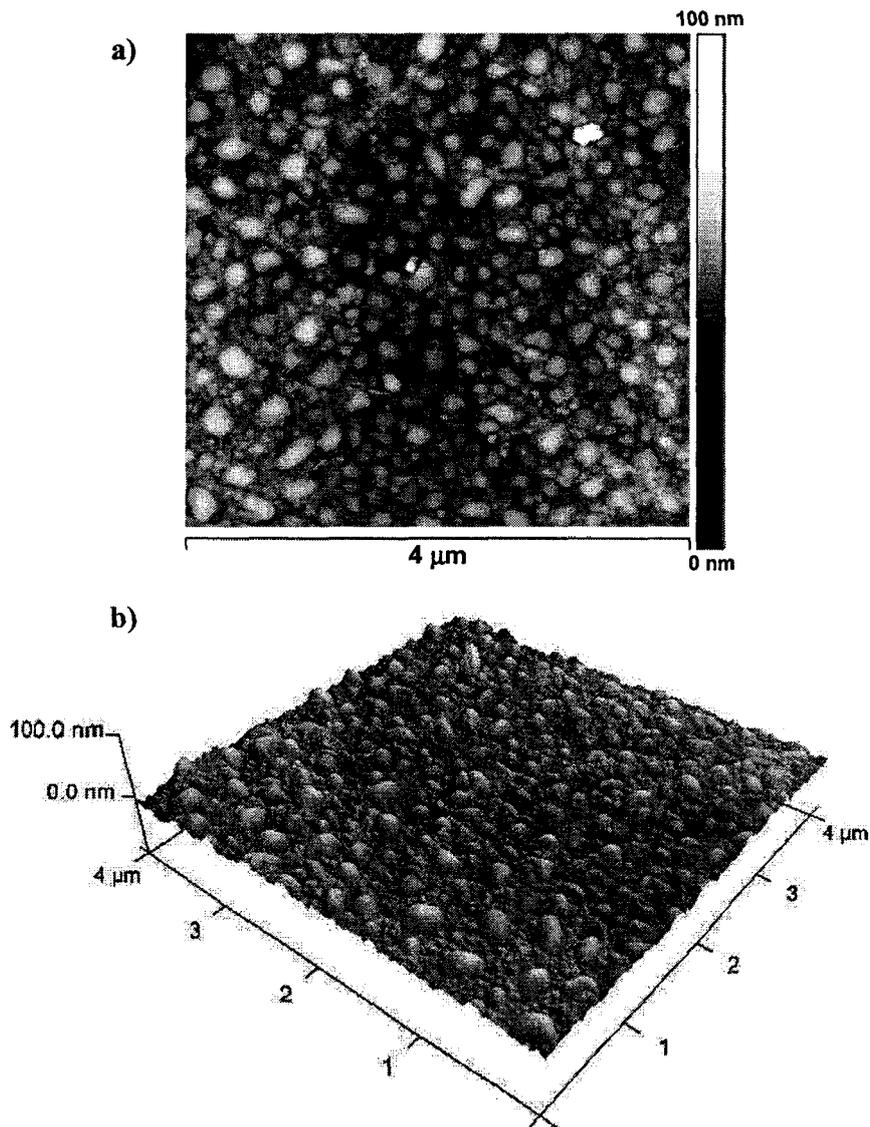


Figure 28 : Images topographiques de la surface du film de poly(propylène) traité à 1000 W – 10 m/min (12 kJ/m²) a) Vue de dessus – b) vue en 3D

Pour des traitements plasma à une puissance de traitement supérieure à 12 kJ/m², la rugosité du film augmente, pour atteindre une sorte de palier pour un traitement aux alentours d'une puissance de 40 kJ/m². La rugosité maximale atteinte dans cette étude est de 12,9 nm, soit une augmentation de 120 % par rapport au film non traité.

Lors de traitements à 42 kJ/m² et 60 kJ/m², il y a aussi apparition de ces îlots, mais leur taille est beaucoup plus grande (*Figure 30*). Pour le traitement à 42 kJ/m², les îlots sont bien séparés les uns des autres alors que pour le traitement à 60 kJ/m², il semblerait que les îlots aient tendance à fusionner les uns avec les autres. L'observation en vue de dessus met en évidence un fort contraste entre les îlots et le reste du matériau (*Figure 30*). Ceci reflète le fait que les îlots sont beaucoup plus hauts que pour les traitements à plus faible puissance (*Figure 28*).

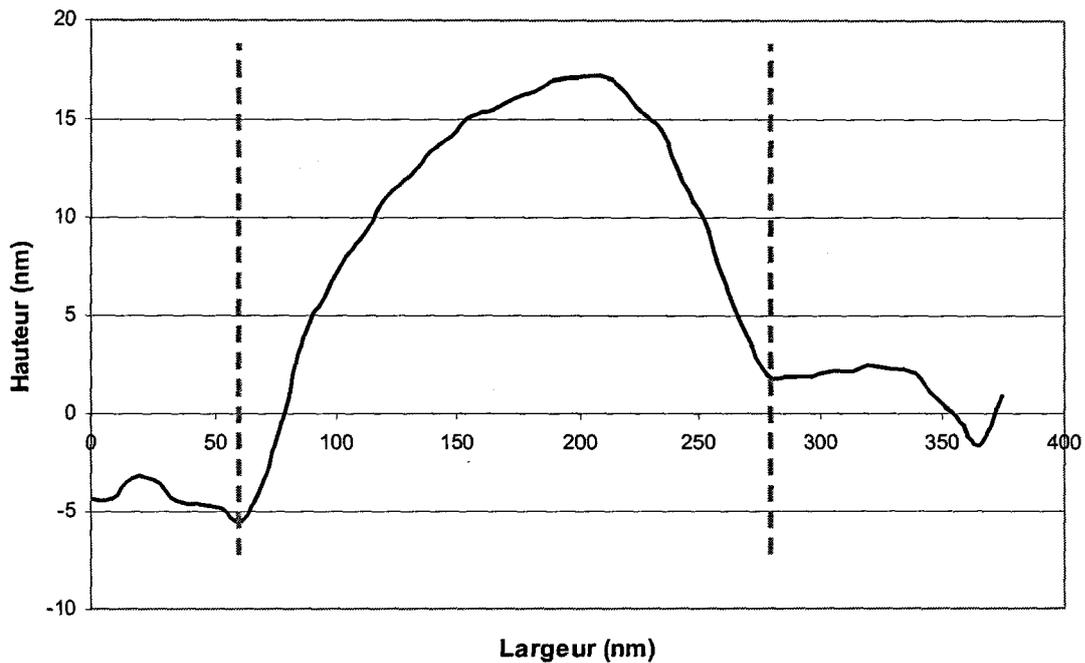


Figure 29 : Représentation de la section d'un îlot obtenu sur un film de poly(propylène) traité par plasma à 1000 W – 10 m/min (soit 12 kJ/m²)

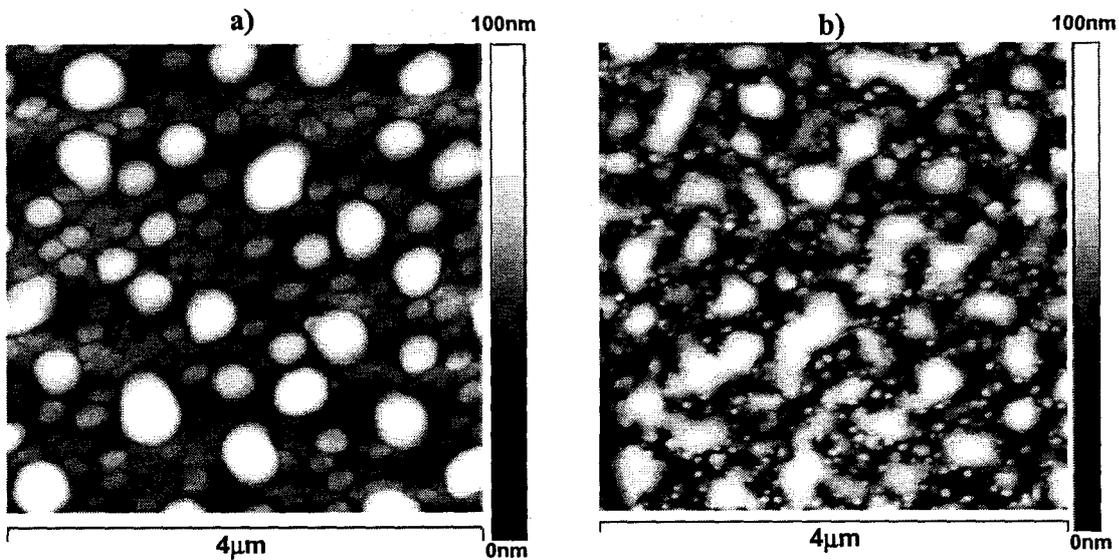


Figure 30 : Image A.F.M. en vue de dessus de deux films de poly(propylène) traités plasma a) 700 W – 2 m/min (soit 42 kJ/m²) et b) 1000 W – 2 m/min (soit 60 kJ/m²)

Les vues en trois dimensions de la surface permettent d'appréhender la topographie avec beaucoup plus d'aisance (Figure 31). On remarque bien que les îlots ont, pour la plupart, une hauteur similaire et que pour le traitement à 60 kJ/m² les îlots tendent à se confondre.

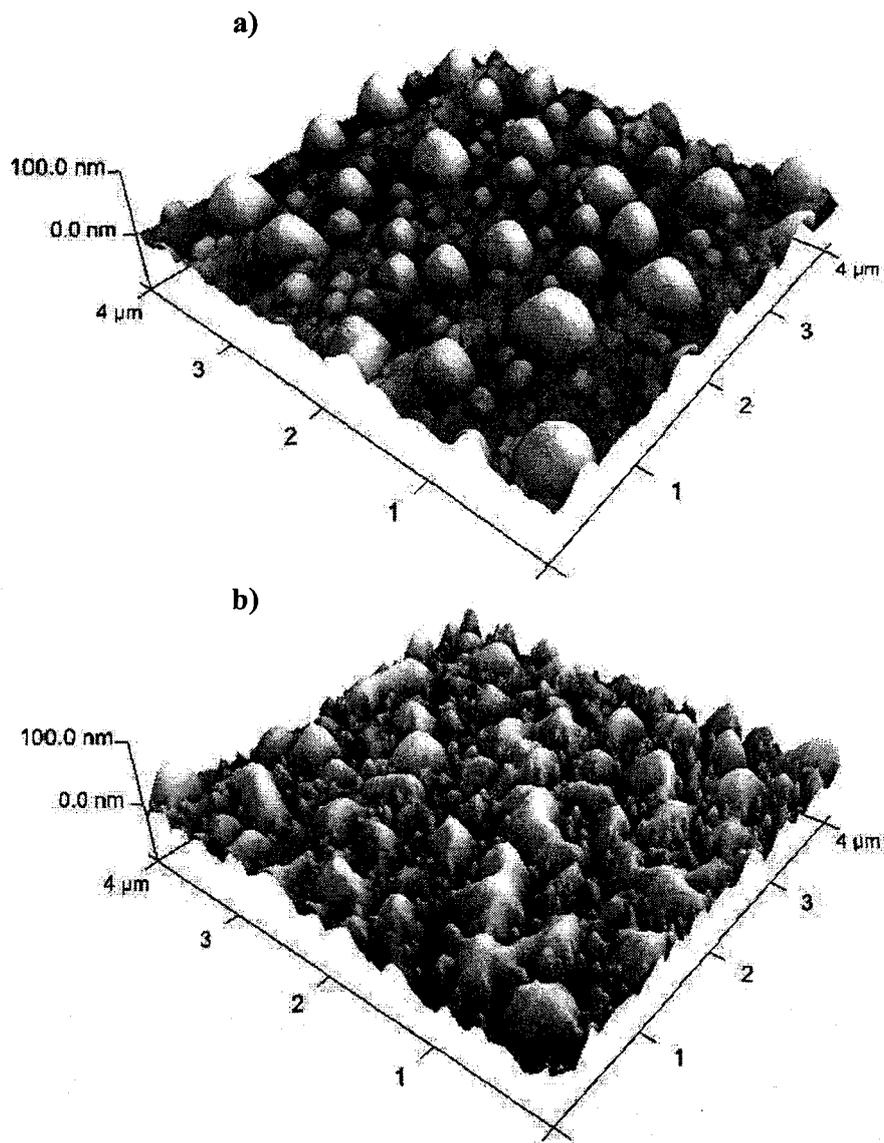


Figure 31 : Image A.F.M. en 3D de deux films de poly(propylène) traités plasma
a) 700 W – 2 m/min (soit 42 kJ/m²) et b) 1000 W – 2 m/min (soit 60 kJ/m²)

Un traitement à 60 kJ/m² fait apparaître des îlots de 60 nm d'épaisseur et de 500 nm de largeur en moyenne (*Figure 32*). Ce type de traitement entraîne l'apparition d'une nanostructuration sous forme d'îlots ayant un diamètre beaucoup plus grand que haut. Ceci explique le fait que la rugosité de la surface du film de poly(propylène) est augmentée mais pas de manière drastique. Un suivi de la hauteur ainsi que de la largeur de ces îlots a été réalisé en fonction de la puissance de traitement (*Figure 33*). Plus la puissance de traitement est importante, plus les îlots obtenus sont larges et hauts.

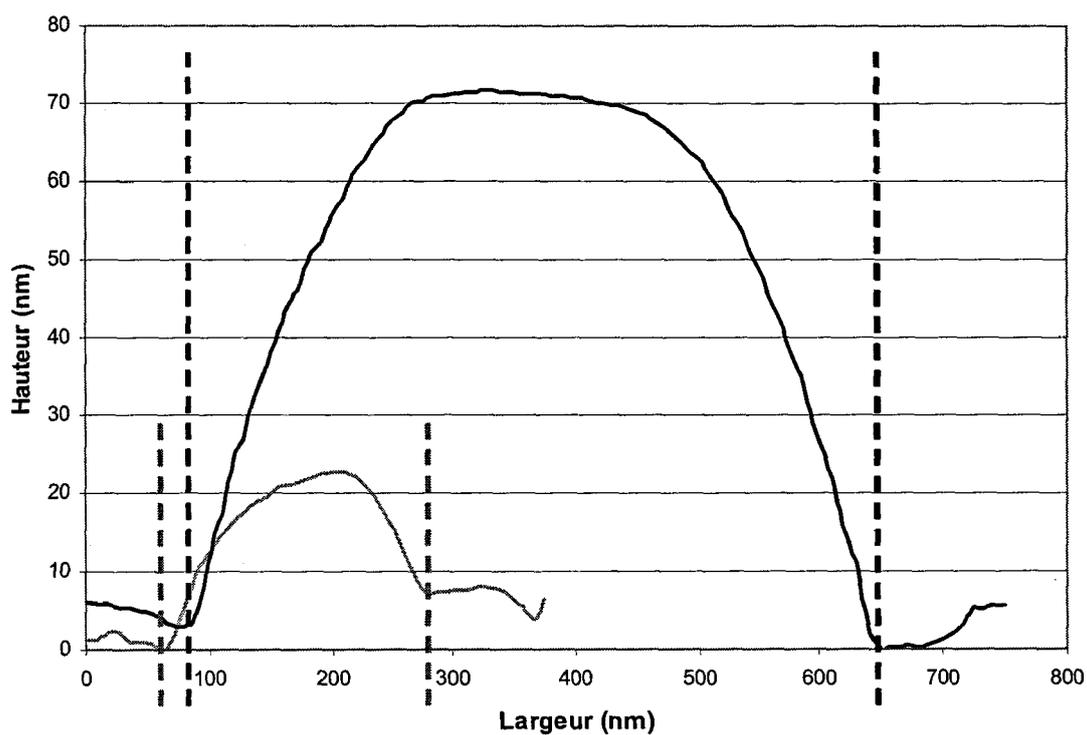


Figure 32 : Représentation de la section d'îlots obtenus sur des films de poly(propylène) traités par plasma : en gris 1000 W – 10 m/min (soit 12 kJ/m²) et en noir 1000 W 2 m/min (soit 60 kJ/m²)

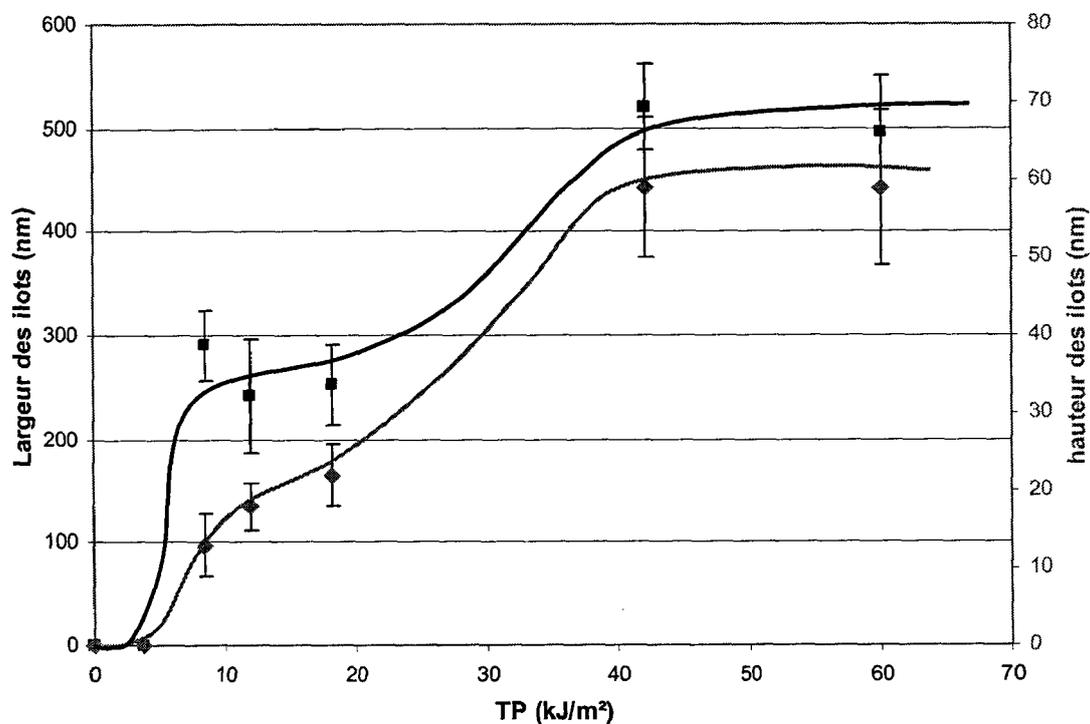


Figure 33 : Taille des îlots en fonction de la puissance de traitement en gris : leur hauteur moyenne et en noir : leur largeur moyenne

Dans la littérature, la modification de la topographie de surface des films de poly(propylène) a aussi été observée. C. Wang et X. He ^[22] ont constaté l'augmentation de la rugosité d'un film de poly(propylène) de 1600 % ($R_a = 55,3$ nm) après un traitement plasma à 150 W sous air de type décharges à barrières diélectriques pendant 90 secondes. Lors d'un même traitement à 50 W et pendant 50 s, ils ont obtenu une augmentation de la rugosité de surface de 370 % mais ont atteint à une rugosité de surface du même ordre de grandeur que nous, c'est à dire 15,3 nm. Ils ont conclu eux aussi que plus la puissance de traitement est importante, plus la rugosité obtenue est élevée.

M. Sira et al. ^[23] ont comparé des traitements plasma de type corona et de type APGD sous diazote pendant 100 secondes à la surface d'un film de poly(propylène). Ils ont remarqué qu'au final, les traitements corona augmentent fortement la rugosité du film de poly(propylène) ($R_a = 30,1$ nm) alors que les traitements par APGD modifient que très peu la rugosité ($R_a = 8,6$ nm). Cette différence provient de la différence d'homogénéité entre les techniques corona et APGD. En effet, les techniques APGD offrent des décharges fortement homogènes alors que les techniques Corona sont quant à elles fortement hétérogènes.

Le système plasma utilisé dans cette étude est considéré comme ayant une décharge homogène, mais à la vue des résultats obtenus sur les modifications de topographie, il est clair qu'à l'échelle nanométrique notre décharge n'est pas homogène. En effet, les îlots obtenus sont sûrement dus à l'impact d'une micro-décharge. Lors de cet impact, il y a échauffement du polymère et donc modification de la structure physique des chaînes macromoléculaires en ce point. Plus la puissance de traitement est importante, plus la décharge aura d'énergie et donc plus la modification sera importante d'où l'augmentation de la taille des îlots.

L'hypothèse qui peut être avancée est que l'augmentation de chaleur au niveau de l'impact film de poly(propylène) / décharge engendre une brusque modification de la cristallinité du film en cet endroit. L'impact doit faire fondre et désordonner sur quelques nanomètres d'épaisseur le film ce qui rend à ce niveau le polymère plus amorphe. L'augmentation du volume en ce point (apparition d'îlots) est due au fait que la densité du poly(propylène) amorphe est plus faible que celui du poly(propylène) cristallin (*Tableau 4*).

Conformation	Amorphe	Cristallin
Poly(propylène) Isotactique	0,850 – 0,853	0,931 – 0,943
Poly(propylène) Syndiotactique	0,859	0,898 – 0,909

Tableau 4 : Valeurs des densités (en g/cm^3) de divers poly(propylène) ^[1]

IV- 3. Corrélation topographie/chimie

Il est donc clairement démontré qu'une oxydation de la surface du film de poly(propylène) ainsi qu'une modification de la topographie de surface interviennent lors des traitements par plasma. Des analyses par microscopie à force latérale (L.F.M.) vont permettre de réaliser une cartographie des coefficients de friction de la surface du film. Une variation du coefficient de friction peut être corrélée à l'hétérogénéité chimique de la surface étudiée.

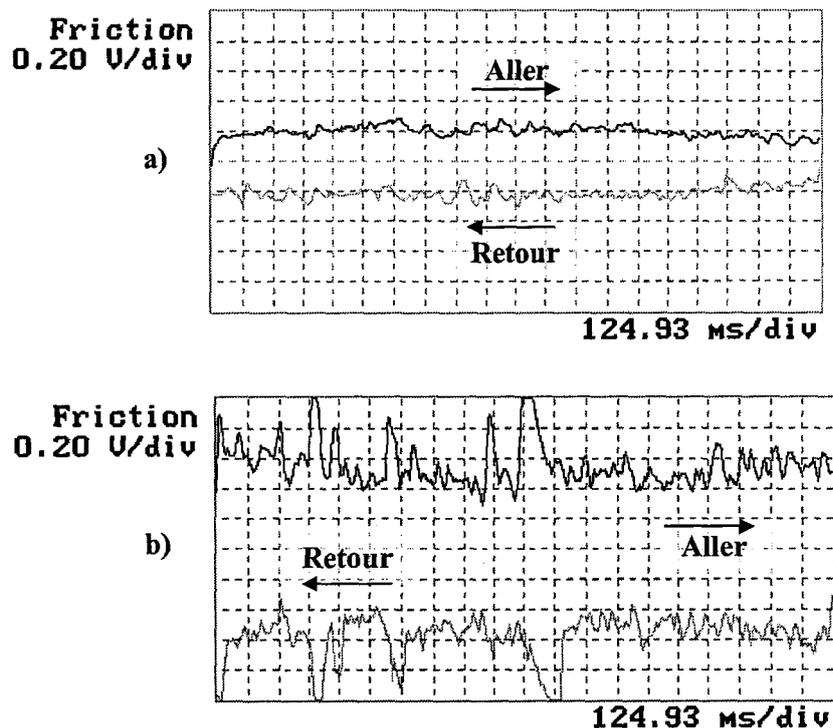


Figure 34 : Profils LFM obtenus sur les films de poly(propylène)
a) non traité ; b) traité 60 kJ/m²

Avant traitement par plasma, la surface est chimiquement homogène puisque le coefficient de friction est homogène sur toute la distance analysée par LFM (Figure 34). Après les traitements par plasma à 60 kJ/m², les courbes aller et retour sont totalement différentes. En effet, on peut remarquer que, sur certaines zones, le coefficient de friction est plus important que sur d'autres. Il y a donc création d'une hétérogénéité chimique à la surface du film de poly(propylène).

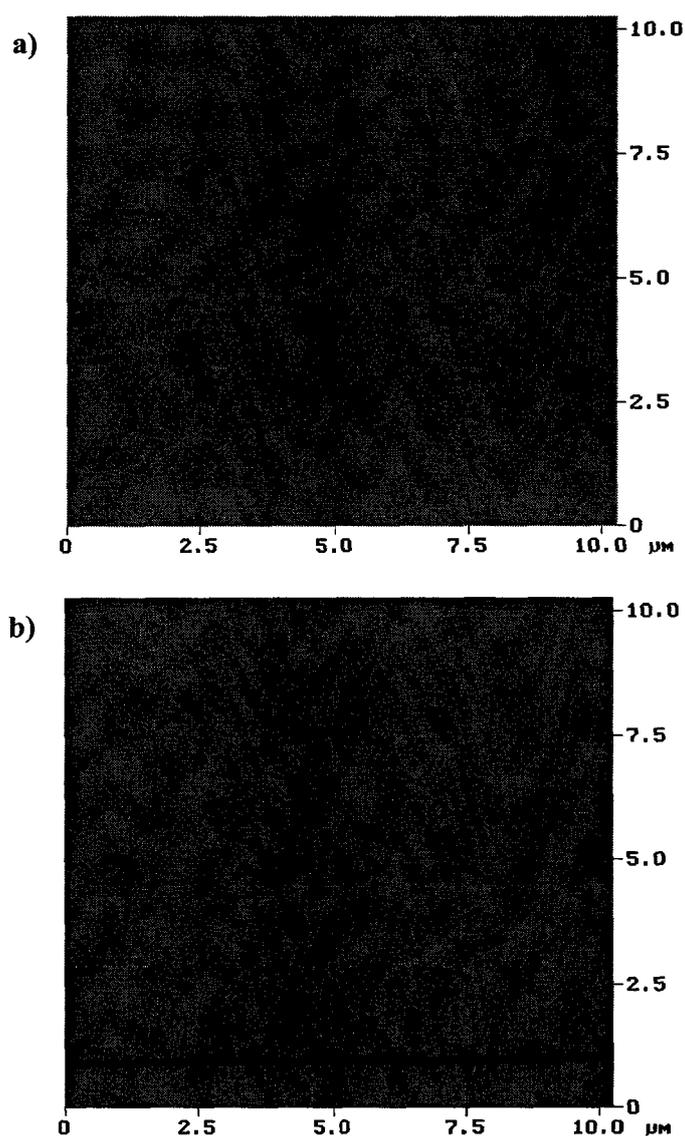


Figure 35 : Images topographiques L.F.M. de la surface d'un film de poly(propylène) vierge
a) image de l'aller ; b) image du retour

Une cartographie des coefficients des déflexions en torsion de la pointe L.F.M. pour l'aller et le retour est effectuée pour le film de poly(propylène) non traité (*Figure 35*). On peut remarquer que cette déflexion est constante sur toute la zone étudiée. Cela confirme donc bien le fait que la structure chimique du film est homogène.

Par contre, après un traitement plasma 60 kJ/m^2 , la cartographie des coefficients de surface est totalement modifiée (*Figure 36*). En effet, on remarque que les augmentations du coefficient de friction ont lieu de façon ordonnée sous forme de spots circulaires. L'oxydation a donc lieu principalement sur des zones circulaires allant de 500 nm à $1 \mu\text{m}$ de diamètre environ.

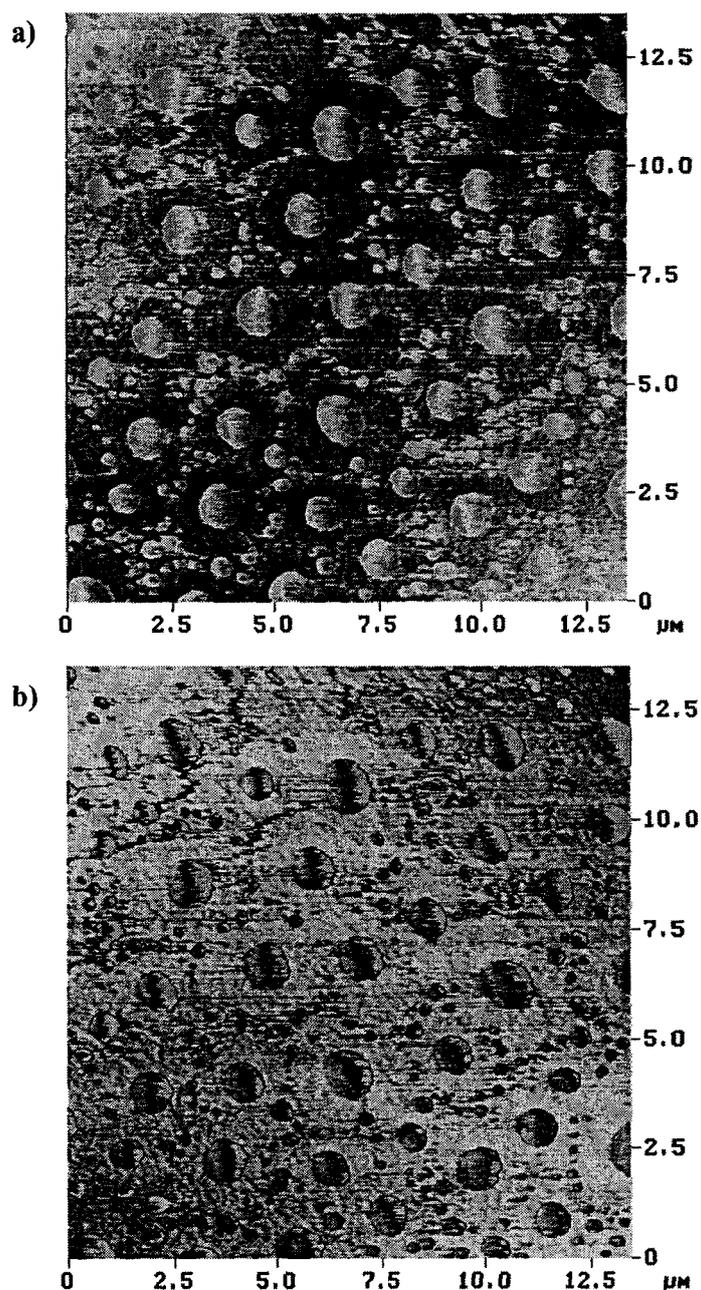


Figure 36 : Images topographique L.F.M. de la surface d'un film de poly(propylène) traité plasma 60 kJ/m²
a) image de l'aller ; b) image du retour

Ces spots peuvent être corrélés aux îlots observés par A.F.M. (Figure 31). Il semblerait donc que l'oxydation ne s'effectue qu'au niveau des îlots et donc au niveau des impacts entre les décharges électriques et le matériau. Il y a donc, outre une nano-structuration physique, une nano-structuration chimique de la surface du film de poly(propylène).

V- MODIFICATIONS MASSIQUES

V-1. Comportement thermique des films

Deux échantillons de film de poly(propylène), l'un traité plasma 60 kJ/m^2 et l'autre non-traité, ont été étudiés par D.S.C. afin de déterminer les modifications thermomécaniques engendrées par les traitements.

Les analyses D.S.C. ont été réalisées en faisant une montée en température à 10°C/min jusqu'à 200°C , suivie d'un palier de 10 minutes à cette température et d'un refroidissement à 10°C/min jusque 20°C (Figure 37).

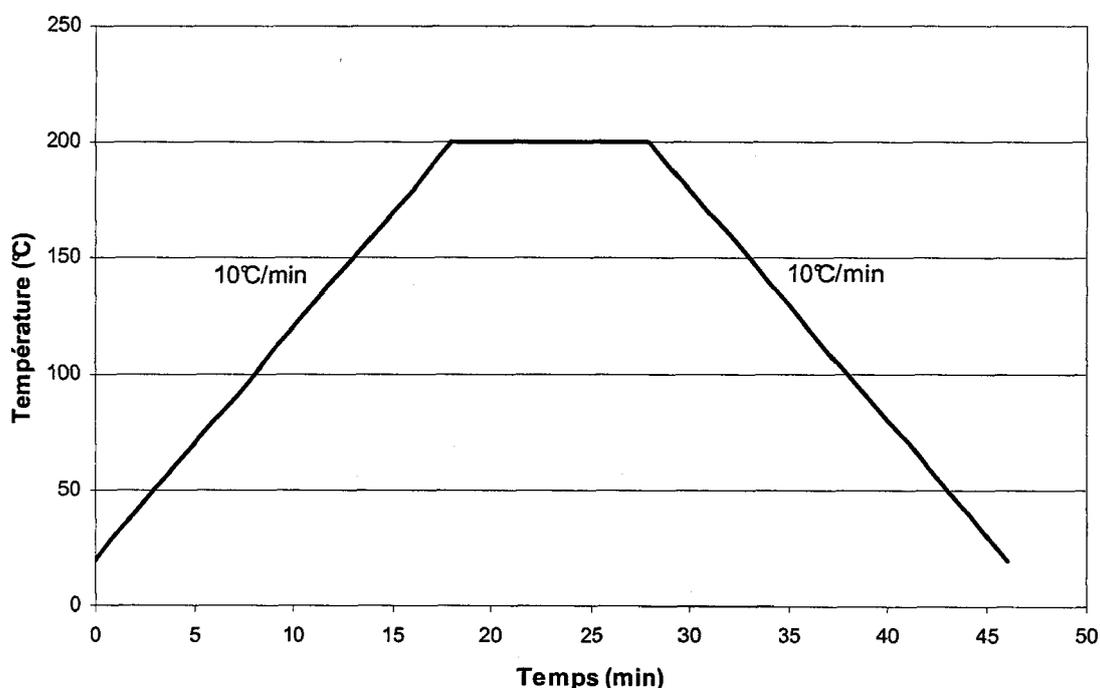


Figure 37 : Cycle thermique pour l'étude du comportement thermique du poly(propylène)

Par cette méthode, aucune modification des propriétés thermiques du matériau n'a été mise en lumière puisque les températures de cristallisation et de fusion des deux échantillons restent quasiment identiques. De plus le taux de cristallinité ne varie pas puisque dans les deux cas l'enthalpie de fusion est de $107,1 \text{ J/g}$ soit un taux de cristallinité de $51,2 \%$ (Figure 38).

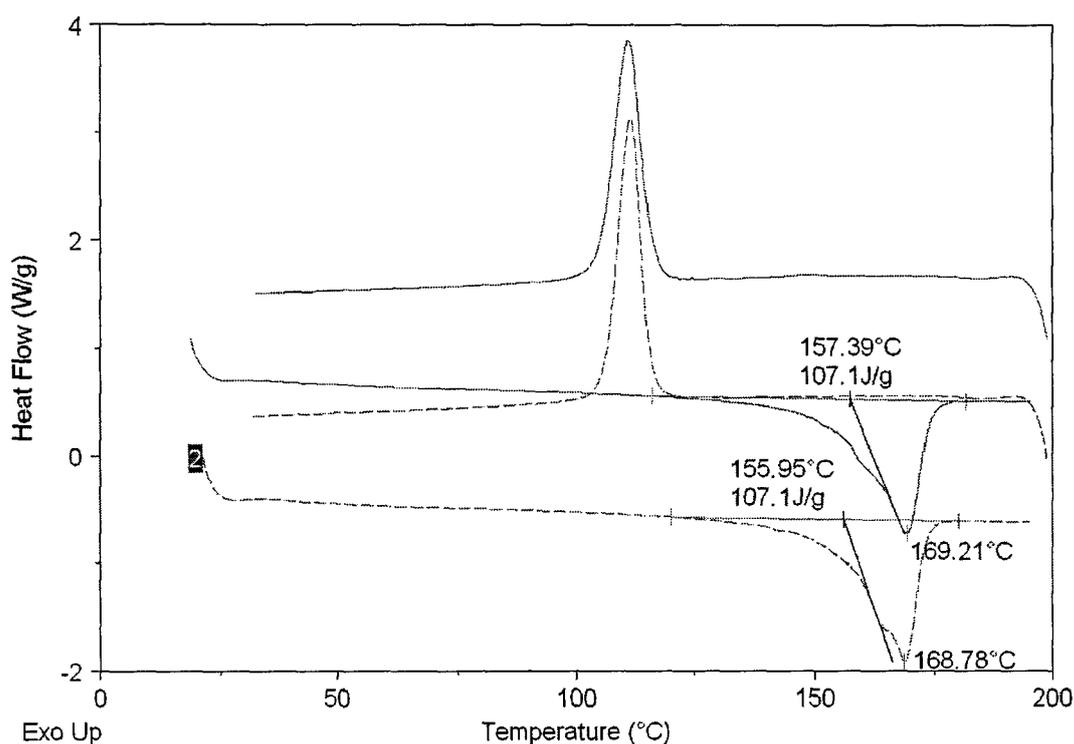


Figure 38 : Courbes de DSC pour l'étude des transitions thermiques du film de poly(propylène) vierge (courbe pleine) et traité plasma 60 kJ/m² (courbe en pointillées)

Si une modification de la cristallinité de surface a lieu, comme nous le supposons dans notre hypothèse précédente (§ IV- 2), elle se réalise sur une épaisseur trop faible pour être détectée par DSC qui est une technique d'analyse en masse.

V- 2. Comportement mécanique des films

Les traitements par plasma modifiant la topographie de surface du polymère, il est intéressant de vérifier si ces traitements altèrent les propriétés mécaniques des films. Pour cela, des essais de traction sur des échantillons de film de poly(propylène) traités ou non ont été réalisés afin de déterminer le module de Young du poly(propylène).

Les essais de traction d'échantillons de taille 5*30 cm² ont été réalisés sur la MTS 2/M avec une vitesse de traction de 20mm/min et une distance inter-mords de 20 cm. Le module de Young (E) est calculé grâce à la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Eq. 2}$$

Avec σ étant la contrainte (en MPa) et ε la déformation (en mm/mm).

Cette équation est par contre valable uniquement pour les faibles déformations dans le domaine élastique. Le module de Young sera donc déterminé en calculant la pente à l'origine du tracé contrainte en fonction de la déformation (Figure 39).

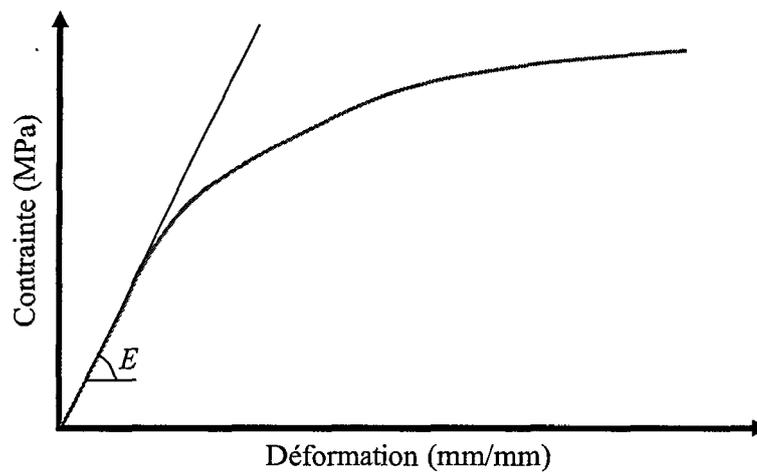


Figure 39 : Exemple d'une courbe de traction

Le module de Young ne varie pas beaucoup lors des traitements par plasma (Tableau 5). Les traitements plasma n'influent donc pas sur les propriétés mécaniques massiques du film.

	Non traité	12 kJ/m ²	60 kJ/m ²
Module de Young (MPa)	2300 ± 190	2290 ± 205	2100 ± 150

Tableau 5 : Valeur du module de Young du film de Poly(propylène) après diverses puissances de traitement

Par contre il est possible que les propriétés mécaniques de surface du film soient modifiées car comme démontré précédemment la chimie et la topographie de surface du film sont grandement modifiées. Pour vérifier cela, des analyses par nano-indentation seraient à effectuer.

VI- CONCLUSION

Les traitements par plasma à pression atmosphérique utilisant de l'air comme gaz plasmagène permettent l'oxydation de la surface du film de poly(propylène). Cette oxydation est obtenue très rapidement. Même après les plus faibles puissances de traitement, l'énergie de surface du film passe de 33,7 à 50,2 mN/m. Cette augmentation de l'énergie de surface est la résultante de la formation de groupements polaires à la surface du film. Ces groupements polaires sont de type hydroxyle, aldéhyde, cétone, ester et acide carboxylique. Il est difficile de déterminer quel paramètre, entre la puissance électrique et la vitesse de traitement, est le plus influent sur le taux d'oxydation obtenu. Il semblerait que ce soit la vitesse de traitement qui ait l'impact le plus important puisque pour une puissance électrique de 1000 W, une vitesse à 10 m/min, le pourcentage d'oxygène en surface est de 6,7 % contre 16,3 % à 2 m/min.

Un vieillissement gradué en fonction de la profondeur a été observé. En effet, il semblerait que les groupements oxydés présents à l'extrême surface du polymère se réduisent naturellement plus rapidement que ceux présents plus en profondeur. Il en résulte donc une oxydation plus faible à l'extrême surface que dans les couches atomiques un peu plus en profondeur lors des premiers jours. Mais cette différence tend à se minimiser avec le temps. Au final, un traitement à 60 kJ/m² offre un taux en oxygène de 10 % environ à stabilisation. Les groupements polaires restants sont principalement des groupements hydroxyle et aldéhyde.

Outre la chimie de surface du poly(propylène), la topographie va aussi être bouleversée. Il y a en effet formation d'îlots à la surface du film lors des traitements à forte puissance. La taille de ces plateaux dépend de la puissance de traitement et peut atteindre, pour une puissance de traitement de 60 kJ/m², 60 nm d'épaisseur et 500 nm de largeur en moyenne. Nous avons émis l'hypothèse que cette déformation de surface est la résultante d'un changement de conformation des chaînes macromoléculaires passant de l'état cristallisé à l'état amorphe. C'est au niveau de ces îlots que les groupements oxydés se trouvent. Il y a donc au final une nano-structuration de surface autant chimique que physique.

De plus, ces modifications n'influent pas sur les propriétés mécaniques et cristallographiques générales du film. Par contre, des analyses par nano-indentation seraient nécessaires afin d'analyser mécaniquement la surface et non la totalité du matériau pour vérifier l'amorphisation de la surface.

- ¹ F. Bai, F. Li, B.H. Calhoun, R.P. Quirk et S.Z.D. Cheng, *Physical Constants of Poly(propylene)*, in: *Polymer Handbook (Fourth Edition)*, J. Brandrup, E. H. Immergut et E. A. Grulke (eds.), pp. V/21–V/30, John Wiley and Sons Inc (1999)
- ² S. Wu, *Surface and Interfacial Tensions of Polymers, Oligomers, Plasticizers, and Organic Pigments*, in: *Polymer Handbook (Fourth Edition)*, J. Brandrup, E. H. Immergut et E. A. Grulke (eds.), pp. VI/521–VI/541, John Wiley and Sons Inc (1999)
- ³ M.A. Abouzadeh, S.M. Mirabedini et M. Atai, *Effect of silane-based treatment on the adhesion strength of acrylic lacquers on the PP surfaces*, International journal of adhesion and adhesives **27**, pp. 519-526 (2007)
- ⁴ O-J. Kwon, S-W. Myung, C-S Lee et H-S. Choi, Comparison of the surface characteristics of polypropylene films treated by Ar and mixed gas (Ar/O₂) atmospheric pressure plasma, Journal of colloid and interface science **295**, pp. 409-416 (2006)
- ⁵ S. Bhowmik, P. Jana, T.K. Chaki et S. Ray, *Surface modification of PP under different electrodes of DC glow discharge and its physicochemical characteristics*, Surface and coatings technology **185**, pp. 81-91 (2004)
- ⁶ I. Novak et S. Florian, *Investigation of long-term hydrophobic recovery of plasma modified polypropylene*, Journal of Materials Science **39(6)**, pp. 2033-2036 (2004)
- ⁷ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form*, Plasma sources science and technology **12**, pp. 335-344 (2003)
- ⁸ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I*, Applied surface science **221 (1-4)**, pp. 203-214 (2004)
- ⁹ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II*, Applied surface science **225 (1-4)**, pp. 186-197 (2004)

- ¹⁰ E. Darque-Ceretti, E. Felder et J.M. Haudin, Étude et analyse des surfaces de polymères, Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites AM 3 279-1
- ¹¹ J. Meichsner, *Low-temperature plasmas for polymer surface modification*, in: *Low temperature plasma physics – fundamental aspects and applications*, R. Hippler, S. Pfau, M. Schimidt and K.H. Schoenbach (Eds.), pp. 331-353, Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH
- ¹² C.-P. Sherman Hsu, *Infrared Spectroscopy*, in: *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, A. Frank (Eds), pp. 247-283, Prentice Hall PTR (1997)
- ¹³ S. Massey, D. Roy et A. Adnot, *Study of natural Ageing of PP by X-ray photoelectron spectroscopy*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208, pp. 236-241 (2003)
- ¹⁴ A. Rjeb, S. Letarte, L. Tajounte, M. Chafik El Idrissi, A. Adnot, D. Roy, Y. Claire et J. Kaloustian, *Polypropylene natural aging studied by X-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 107, pp. 221–230 (2000)
- ¹⁵ A. Tidjani et Y. Watanabe, *Comparison of polyethylene hydroperoxide decomposition under natural and accelerated conditions*, Polymer Degradation and Stability 49, pp. 299-304 (1995)
- ¹⁶ G.A. George et M.Ghaemy, *Hydroperoxide Formation in the Early Stages of Polypropylene Photo-oxidation*, Polymer Degradation and Stability 33, pp. 411-428 (1991)
- ¹⁷ R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre et E. Payen, *Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure*, Surface and Coatings Technology 201, pp. 7847-7854 (2007)
- ¹⁸ M. Morra, E. Occhiello et F. Garbassi, *Contact angle hysteresis on oxygen plasma treated PP surface*, Journal of Colloid and interface science 132(2), pp. 504-508 (1989)

- ¹⁹ S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever et O. Aral, *XPS and water contact angle measurements on aged and corona-treated PP*, Journal of Applied Polymer Science **74**, pp. 1846-1850 (1999)
- ²⁰ C.M. Chan, T.M. Ko et H. Hiraoka, *Polymer surface modification by plasmas and photons*, Surface science reports **24**, pp. 1-54 (1996)
- ²¹ Y. Yao, X. Liu et Y. Zhu, *Surface modification of high-density polyethylene by plasma treatment*, Journal of adhesion science and technology **7**, pp. 63 - 75 (1993)
- ²² C. Wang et X. He, *Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, Surface and coatings technology **201(6)**, pp. 3377-3384 (2006)
- ²³ M. Sira, D. Trunec, P. Stahel, V. Bursikova, Z. Navratil et J. Bursik, *Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 621-627 (2005)

CHAPITRE IV

-

FONCTIONNALISATION DES TEXTILES PAR PLASMA

I- HYDROPHILISATION DE MATERIAUX DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE)

I-1. Présentation des matériaux

Pour cette étude, des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) ont été utilisés. Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) est l'un des polymères le plus couramment utilisé dans l'industrie textile et principalement dans l'habillement. Contrairement au poly(propylène) étudié dans le chapitre 3 de ces travaux, le PET possède des atomes d'oxygène dans sa formule chimique (Figure 1). Ce polymère est aussi appelé Poly(oxyéthylèneoxytéréphtaloyl) [1].

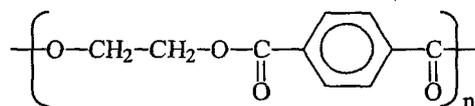


Figure 1 : Unité de répétition du poly(éthylène téréphtalate)

Il offre une faible adhésion puisque sa composante polaire est faible (Tableau 1). C'est cela qui a motivé le choix de ce polymère car il a déjà été démontré que les traitements plasma atmosphérique sous air augmentent grandement la polarité de la surface des polymères (Chap III- § II- 1).

Energie de surface (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)	Composante polaire (mN/m)	
45,4	43,0	2,4	[2]
41,1	38,5	2,6	[3]
43,0	38,0	5,0	[4]

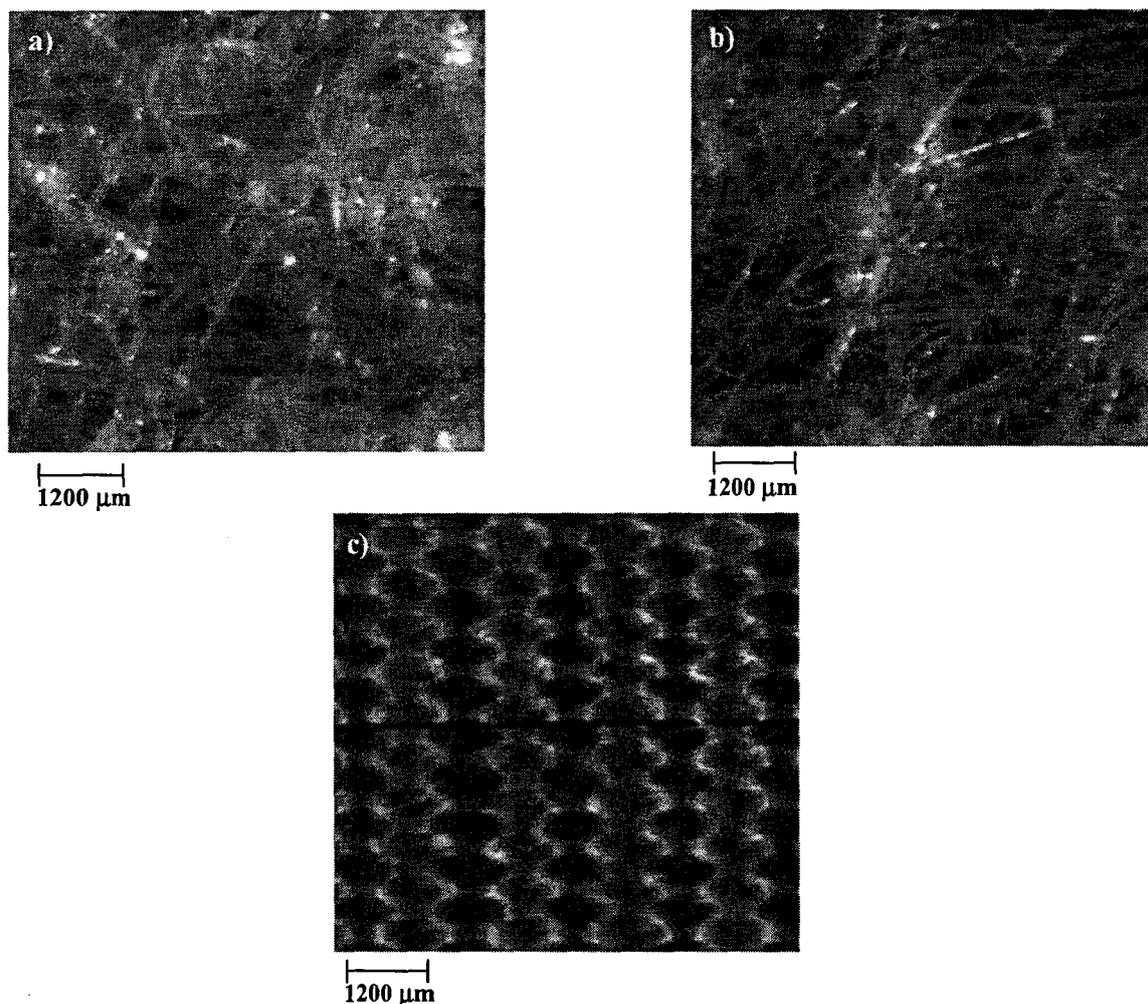
Tableau 1 : Valeurs de l'énergie de surface et de ses composantes polaires et dispersives pour le poly(éthylène téréphtalate) selon la littérature

Pour s'affranchir de la structure spécifique des textiles, un film commercial de PET a tout d'abord été traité afin d'évaluer l'impact des traitements plasma sur l'énergie de surface du polymère (Tableau 2).

Les structures textiles choisies ont été un tissu provenant de la société UTEXBEL et deux nontissés spunlace (liés par jets d'eau) provenant de la société PGI tous deux en PET (Tableau 2 et Figure 2). Tous ces matériaux sont propres et sans ensimage.

	Epaisseur	Masse surfacique (g/m ²)	Taux de cristallinité (%)	Perméabilité à l'air (L/m ² .s)
Film	24 μm	31,5	44,0	0
Tissu	0,56 mm	283,6	53,0	686
Nontissé 1	0,53 mm	70	42,6	2100
Nontissé 2	0,31 mm	30	42,6	4290

Tableau 2 : Propriétés du film, tissu et nontissés étudiés dans cette étude

Figure 2 : Observations par microscopie optique des différents matériaux
a) nontissé 1 ; b) nontissé 2 ; c) tissu

I- 2. Etude de l'oxydation du film

Après les traitements par plasma il y a diminution très rapide de l'angle de contact de l'eau distillée et ce dès les plus faibles puissances de traitement (*Figure 3*). Un traitement à 3,6 kJ/m² (soit 300 W et 10 m/min) offre un angle de contact de 45°.

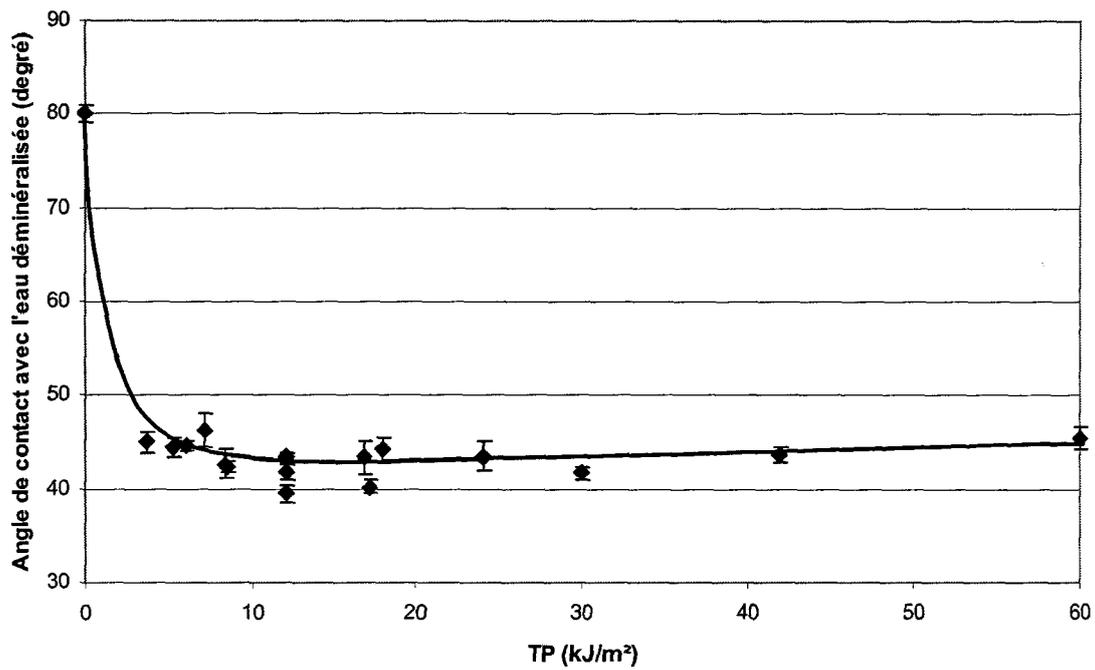


Figure 3 : Angle de contact de l'eau à la surface du film de PET en fonction de la puissance de traitement

Il est donc (comme pour le poly(propylène)) aisé de traiter du PET sous forme d'un film et d'augmenter sa mouillabilité et ce dès les plus faibles puissances de traitement.

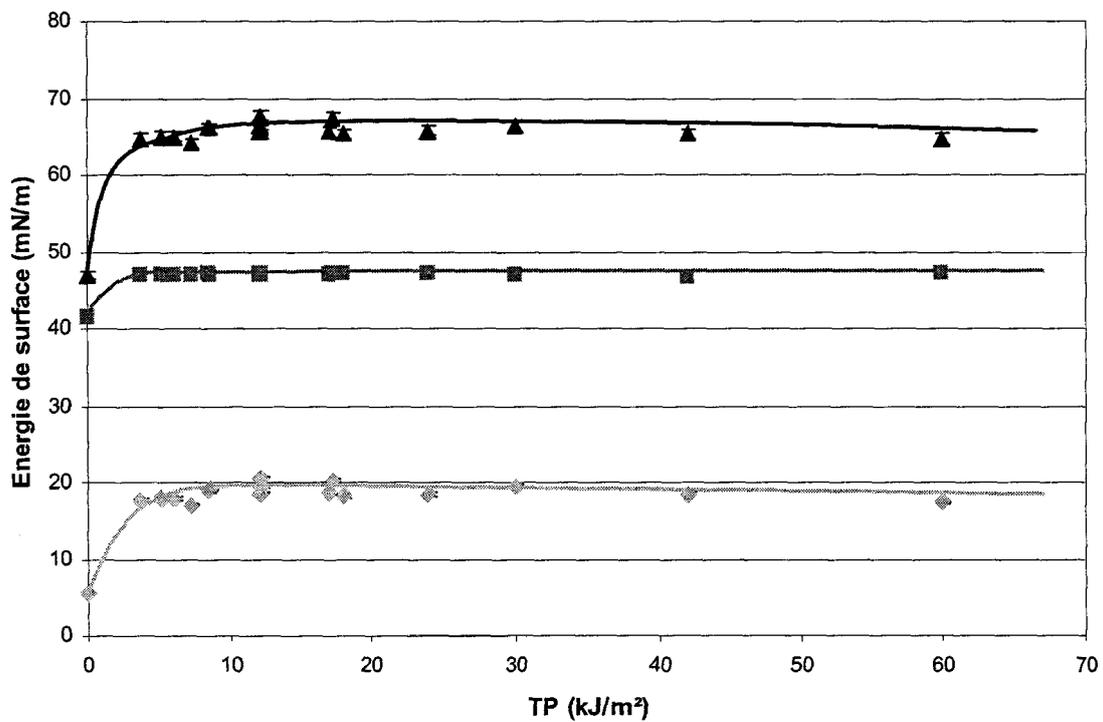


Figure 4 : Evolution des énergies de surface du film de PET en fonction de la puissance de traitement en gris clair : composante polaire – en gris foncé : composante dispersive – en noir : énergie de surface

Cette augmentation du mouillage est la résultante d'une augmentation de l'énergie de surface du film de PET (*Figure 4*). Comme pour le poly(propylène) (*Chap. III, § II- 1*), l'augmentation de l'énergie de surface du film de PET est principalement due à l'augmentation de sa composante polaire. Ici aussi, il suffit d'une très faible puissance de traitement ($3,6 \text{ kJ/m}^2$) pour atteindre une énergie de surface maximale, c'est à dire $67,7 \text{ mN/m}$ contre $47,0 \text{ mN/m}$ pour le film de PET vierge. Par contre, il est important de noter que notre système de traitement par plasma ne traite qu'une face du film à la fois puisque la face plaquée sur la contre-électrode n'est pas en contact avec le plasma. De ce fait, cette face garde un angle de contact identique à la valeur initiale. Dans notre cas, aucune couche de faible cohésion n'est détectée et ce quelle que soit la puissance de traitement.

I- 3. Etude de l'oxydation du tissu

Après les traitements par plasma il y a diminution de l'angle de contact entre le tissu et l'eau distillée sans création de couches de faible cohésion (*Figure 5*).

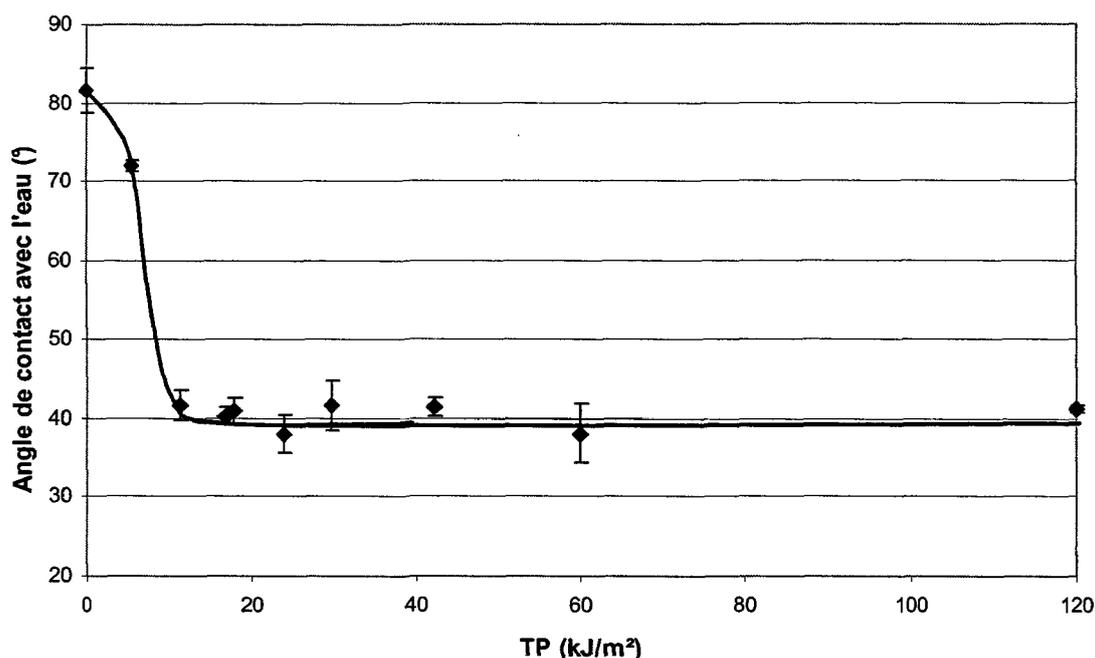


Figure 5 : Evolution de l'angle de contact de l'eau à la surface du tissu de PET en fonction de la puissance de traitement

Contrairement au PET sous forme de film, un traitement à 6 kJ/m^2 n'est pas suffisant pour atteindre l'angle de contact minimum avec l'eau distillée. Il faut au minimum une puissance de traitement de 12 kJ/m^2 pour que l'angle de contact soit d'environ 40° . Une puissance de traitement légèrement plus importante est donc nécessaire sur le tissu pour arriver au même

angle de contact avec l'eau distillée que sur le film. Le tissu étant dense, il a été traité deux fois (une fois par face) afin que les faces soient oxydées de la même manière.

Le fait d'avoir traité un support comme un tissu permet de déterminer un autre paramètre lié à la mouillabilité des fibres, c'est-à-dire la capillarité. La mesure de la capillarité a été effectuée par tensiométrie (*Chap. III - § II- 2.4*). La capillarité est exprimée par le pourcentage en masse d'eau distillée absorbée par la tranche de l'échantillon (3 cm) pendant 2 minutes.

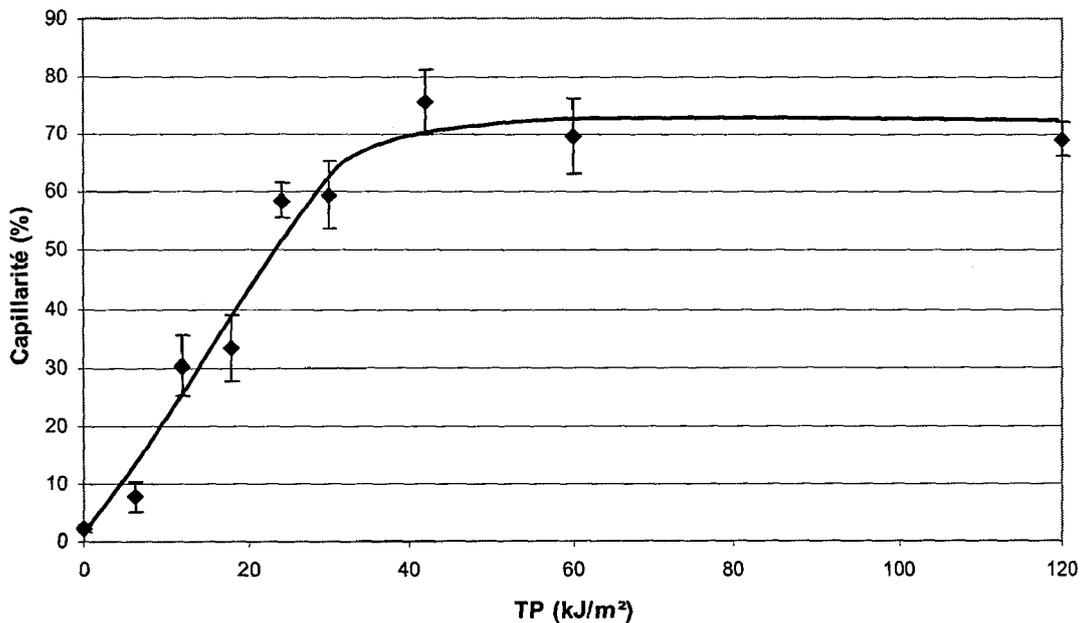


Figure 6 : Evolution de la capillarité du tissu de PET envers l'eau distillée en fonction de la puissance de traitement

Les traitements par plasma ont amélioré le pouvoir capillaire du tissu envers l'eau distillée en le faisant passer de 2 % à 70 % environ (*Figure 6*). Contrairement à l'angle de contact avec l'eau distillée, il faut une puissance de traitement plus importante (environ 40 kJ/m²) pour arriver à la capillarité maximale.

Le pic X.P.S. du carbone pour le tissu de PET possède déjà un épaulement relatif à des carbones oxydés. Cet épaulement est dû à la présence d'atomes d'oxygènes dans la molécule vierge du PET. Ces groupements oxydés sont des groupements $-(C=O)-O-C-$ détectés à une énergie de liaison de 289,5 eV (10,1%) pour l'un des carbones ($-(C=O)-O-C-$) et à une énergie de liaison de 286,5 eV (19,2%) pour le second carbone ($-(C=O)-O-C-$) [5, 6, 7] (*Figure 7* et *Tableau 3*). Pour le PET vierge, les pourcentages de chaque type de carbone détecté sont conformes à ceux trouvés dans la littérature. [6, 8]

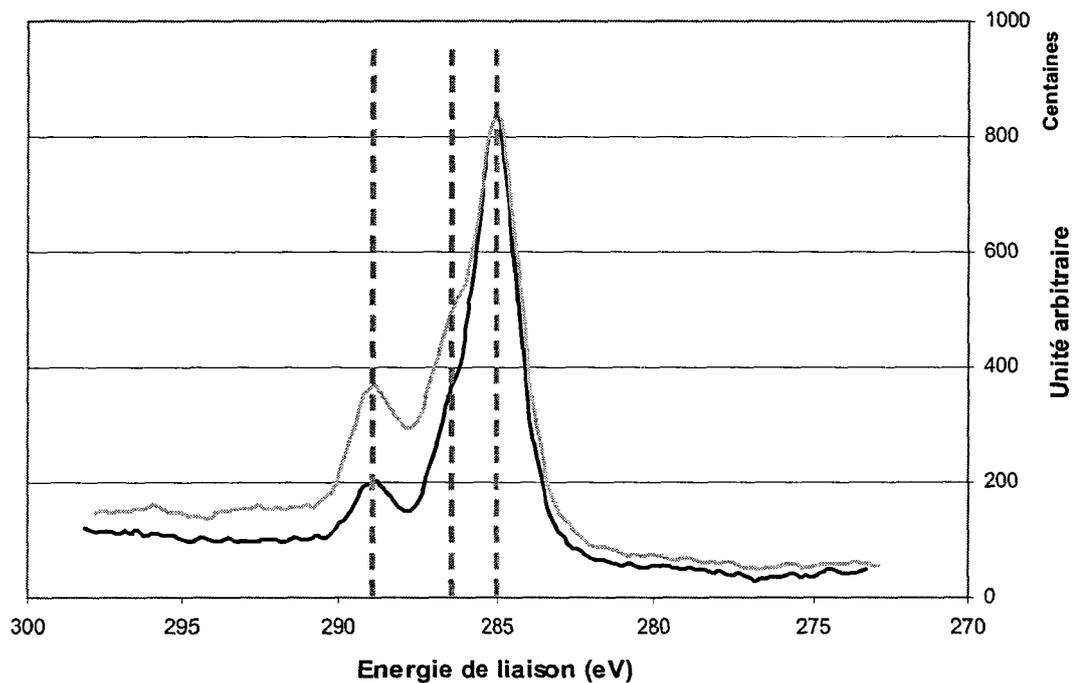


Figure 7 : Spectres X.P.S. du carbone C1s des tissus de PET vierge (en noir) et traité plasma à 60 kJ/m² (en gris)

Après un traitement plasma à 60 kJ/m², il y a augmentation de la proportion en carbone ayant des électrons d'une énergie de liaison de 289,5 eV et de 286,5 eV (Figure 7). Ceci est la résultante de l'oxydation du PET par les traitements plasma. Les traitements plasma entraînent donc la création de groupements acide carboxylique et alcool lors des coupures de chaîne. Par contre dans le cas du PET, il n'y a pas de création de groupement aldéhyde ou cétone (Tableau 3). Les mécanismes d'oxydation du PET ont été proposés par R. Zhao et al.^[17] (Chap I - Figure 14a et b)

	-C-C	-C-O-	-(C=O)-O-
PET vierge	70,7 %	19,2 %	10,1 %
PET traité plasma à 60kJ/m ²	58,8 %	24,2 %	17,7 %

Tableau 3 : Pourcentage de chaque type de carbone obtenu par décomposition spectrale des pics du carbone obtenus par X.P.S.

Des analyses par X.P.S. ont mis en évidence une augmentation du taux d'oxygène à la surface du tissu (Figure 8). Comme pour le film de poly(propylène) (Chap III - § III- 2.1.), plus la puissance de traitement est importante, plus le taux d'oxygène présent en surface du tissu de PET augmente. Cette oxydation est stable car puisque même après un mois de vieillissement, le taux d'oxygène ne diminue que très légèrement. Comme pour le film de poly(propylène), cette diminution est plus marquée pour les traitements à forte puissance de traitement.

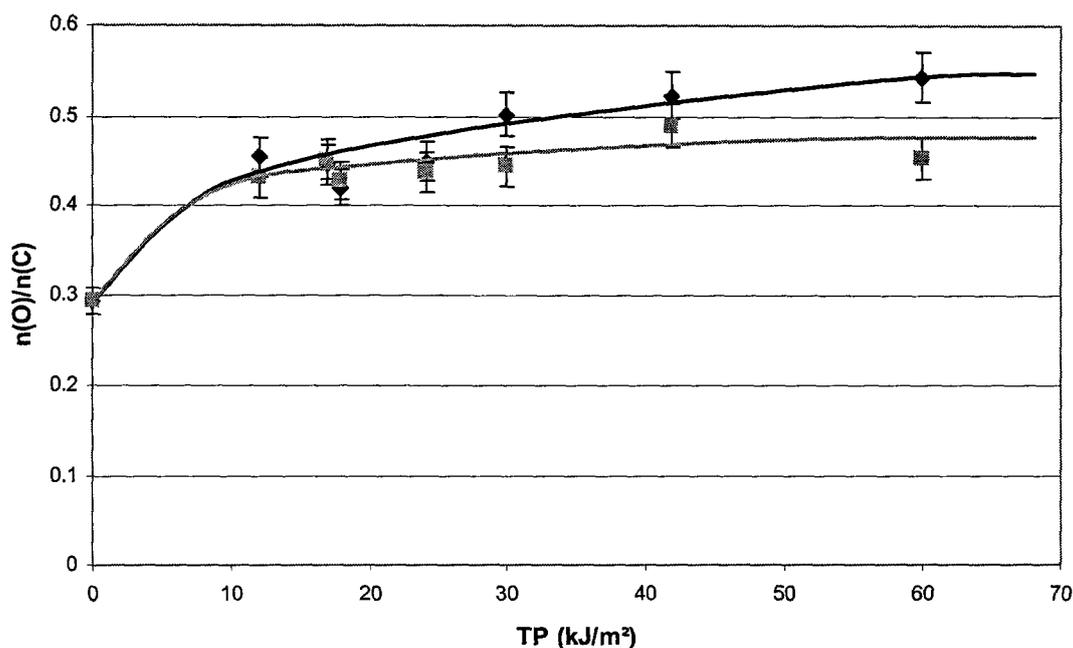


Figure 8 : Evolution du taux d'oxydation $[n(O)/n(C)]$ en fonction de la puissance de traitement pour un tissu traité la veille (en noir) et un tissu traité un mois avant l'analyse (en gris)

Ici aussi, il y a greffage d'atomes d'azote à la surface du film pour les traitements aux puissances de traitement les plus élevées. Le pourcentage atomique en azote atteint au maximum 0,8 % pour un traitement à 60 kJ/m² soit un traitement à 1000 W et 2 m/min.

I- 4. Etude de l'oxydation des nontissés

Comme pour le tissu et le film de PET, les nontissés de PET ont été traités par plasma et nous avons suivi les modifications de leurs propriétés de mouillage en fonction de la puissance de traitement. Les nontissés ont été traités sur une seule face. Leur structure ouverte a permis au plasma de traiter de manière quasi-égale les deux faces du matériau en un passage.

Nous sommes ici en présence d'un comportement différent de ce qui a été observé sur le film et le tissu de PET. En effet, ici l'angle de contact diminue progressivement avec la puissance de traitement jusqu'à atteindre un palier (Figure 9). Il n'y a pas apparition de couche de faible cohésion. Pour le nontissé 30 g/m², il y a une diminution progressive de l'angle de contact de 83° jusqu'à 50° pour les puissances de traitement inférieures à 24 kJ/m² alors que pour le nontissé 70 g/m², l'angle de contact minimum (environ 40°) semble être atteint à une puissance de traitement plus importante. L'angle de contact minimum avec l'eau est donc plus faible pour le nontissé le plus dense.

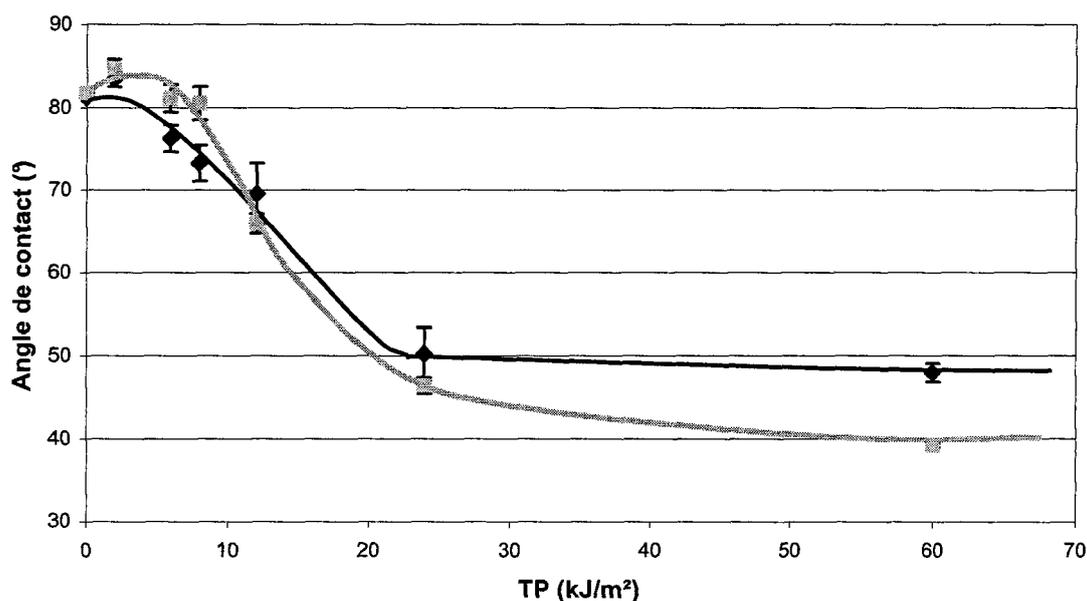


Figure 9 : Evolution de l'angle de contact de l'eau à la surface des nontissés de PET en fonction de la puissance de traitement en gris le nontissé 70 g/m² et en noir le nontissé 30 g/m²

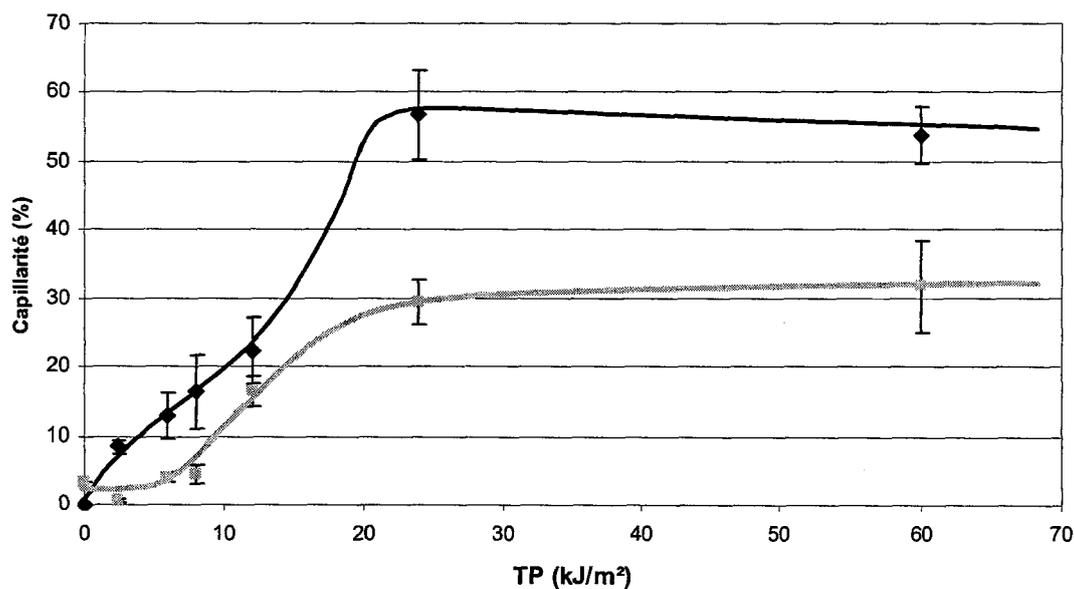


Figure 10 : Evolution de la capillarité avec l'eau du nontissé de PET en fonction de la puissance de traitement en gris le nontissé 70 g/m² et en noir le nontissé 30 g/m²

Comme pour le tissu, les traitements par plasma augmentent le pouvoir capillaire des nontissés envers l'eau. Cette augmentation de la capillarité suit la diminution de l'angle de contact. Pour des valeurs de puissances de traitement inférieures à 24 kJ/m², la capillarité augmente de 0 à 55 % en masse pour le nontissé 30 g/m² et de 0 à 30% en masse pour le nontissé 70 g/m² (Figure 10). A partir de 24 kJ/m², comme pour l'angle de contact, le pouvoir capillaire des nontissés arrive à un palier.

I- 5. Conclusion

Dans le cas de matériaux ayant une densité de matière importante (et donc une porosité et une perméabilité à l'air faible) (*Tableau 2*), comme le film ou le tissu, il suffit d'une faible puissance de traitement pour arriver à une valeur d'angle de contact minimale avec l'eau. Cette valeur est obtenue dès la plus faible puissance de traitement ($3,6 \text{ kJ/m}^2$) pour le film et pour une puissance légèrement plus importante pour le tissu (12 kJ/m^2). Pour ces deux matériaux, l'angle de contact obtenu avec l'eau est voisin de $40-45^\circ$ (*Figure 11*).

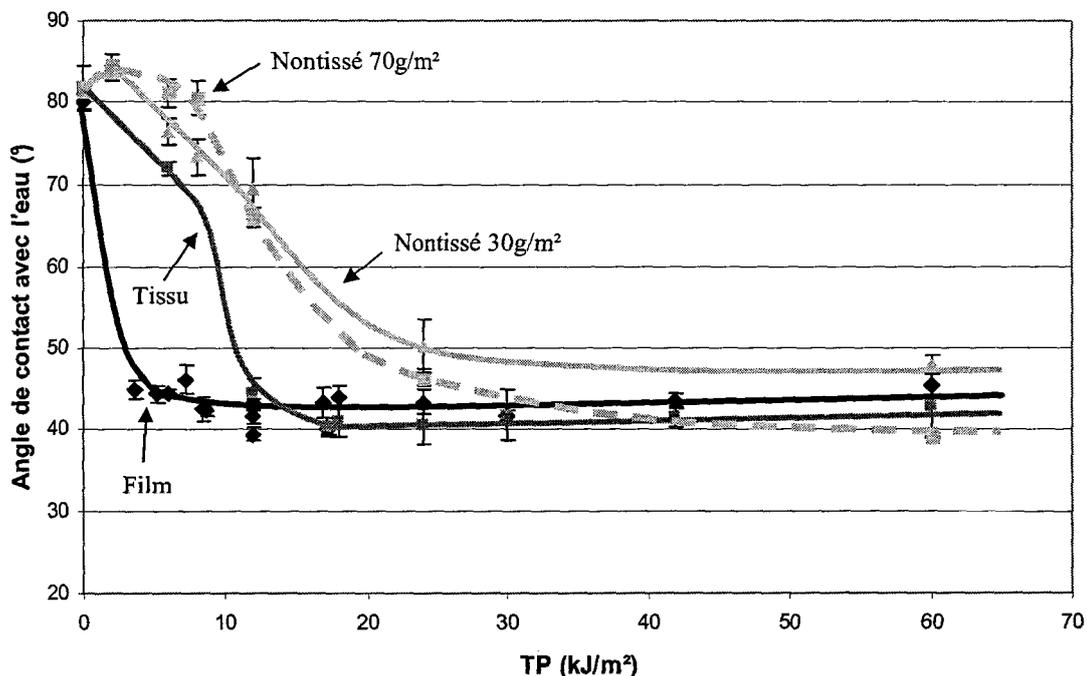


Figure 11 : Evolution de l'angle de contact de divers média en poly(éthylène téréphtalate) en fonction de la puissance de traitement
en noir pour le film, en gris foncé pour le tissu
et en gris clair pour les nontissés (30 g/m² : ligne pleine ; 70 g/m² : ligne discontinue)

Pour les nontissés, dont la perméabilité à l'air est plus grande (*Tableau 2*), Il faut une puissance de traitement plus importante (environ 24 kJ/m^2) pour que l'angle de contact avec l'eau soit minimal (*Figure 11*). Ceci peut s'expliquer par le fait que le matériau étant très perméable aux gaz, le plasma aura plus de chance de passer dans les pores ouverts de l'échantillon que d'être en contact avec le PET. Par rapport aux autres médias, il faut donc une puissance de traitement plus importante pour atteindre la même intensité de traitement (*Figure 12*). Par contre, l'angle de contact final avec l'eau est légèrement plus élevé pour le nontissé 30 g/m^2 (50° environ) que pour le tissu, le film et le nontissé 70 g/m^2 ($<45^\circ$).

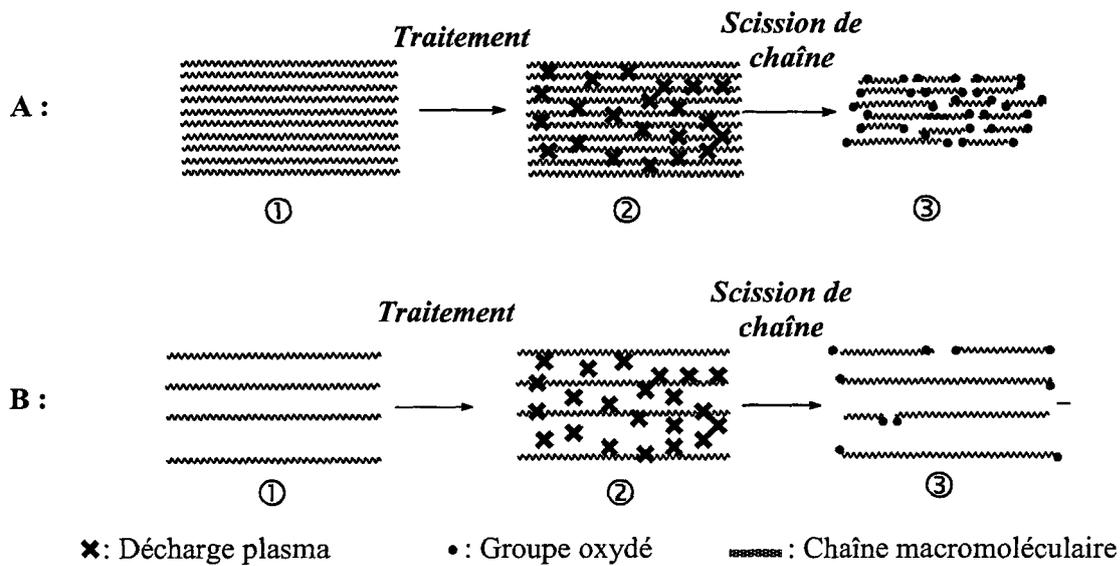


Figure 12 : hypothèse émise concernant la formation des groupements oxydés, pour un matériaux ayant A : une forte densité de matière – B : une faible densité de matière

L'augmentation de la capillarité est la résultante de la meilleure mouillabilité des fibres à l'intérieur du tissu et des nontissés. L'angle de contact minimal à la surface du tissu est obtenu pour une puissance de traitement de 12 kJ/m² (Figure 5) alors que la capillarité maximale n'est atteinte qu'à partir de 40 kJ/m² (Figure 6). Pour une bonne capillarité, il faut que les fibres présentes à l'intérieur du matériau soient traitées et non uniquement celles présentes en surface. Il faut donc traiter à plus de 40 kJ/m² pour obtenir un traitement des fibres présentes en surface ainsi que celles présentes à l'intérieur. Pour les nontissés par contre, la valeur de puissance de traitement nécessaire pour l'obtention de l'angle de contact minimum avec l'eau est la même que pour la capillarité maximale (Figure 9 et Figure 10). Dans un nontissé, la structure étant très ouverte, toutes les fibres sont relativement bien séparées ce qui permet de les traiter sans trop de problème. Par contre pour un tissu, les fibres sont regroupées de manière plus compacte sous forme de fils. C'est donc pour cela qu'il faut une puissance de traitement plus importante pour traiter les fibres présentes dans ces fils.

Il est donc important d'adapter la puissance de traitement à la structure de la matière. La surface spécifique d'un textile étant beaucoup plus grande que celle d'un film, une puissance de traitement plus importante est nécessaire pour un traitement optimal. De plus si l'on veut traiter les fibres de PET présentes plus en profondeur la puissance devra encore être plus importante. Chaque type de structure requière donc une puissance de traitement adéquate pour une oxydation optimale.

II- HYDROPHILISATION DE DEUX POLY(ESTERS) DIFFERENTS

II- 1. Présentation des matériaux

La partie précédente (§ I) faisait état de l'impact de la structure du support sur les propriétés obtenues après un traitement plasma sous air à pression atmosphérique. Ici, nous allons nous attarder sur un support quasi-similaire mais une structure chimique différente.

Les supports choisis sont deux non-tissés spunlace (liage par jet d'eau) de 70 g/m² et 30 g/m² décrits précédemment (§ I- 1). Ces deux nontissés sont en poly(éthylène téréphtalate) (Figure 1). Un troisième nontissé spunlace de 70 g/m² provenant d'une agro-ressource : l'acide poly(lactique) (ou P.L.A.) (Figure 13) a aussi été traité.

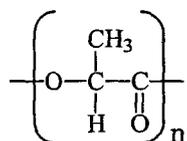


Figure 13 : Formule chimique de l'acide poly(lactique)

Type de nontissé	Epaisseur (mm)	M_s (g/m ²)	χ_c (%)	Perméabilité à l'air (L/m ² .s)	Finesse fibres (dTex)	Porosité (%)
PET	0,53	70	42,6	2100	1,7	85
PET	0,31	30	42,6	4290	1,7	89
PLA	0,63	70	52,5	4180	3,3	91

Tableau 4 : Propriétés des nontissés étudiés dans cette étude

II- 2. Résultats et conclusion

Pour les deux nontissés en PET, il suffit d'une puissance de traitement d'environ 24 kJ/m² pour atteindre l'angle de contact le plus faible, alors que pour le nontissé de PLA, il faut une puissance de traitement de 60 kJ/m² environ (Figure 14). Les deux nontissés ayant la même masse surfacique ont au final un angle de contact minimum voisin (50-40° environ). Par contre, le nontissé de PLA a besoin d'une puissance de traitement plus importante pour s'oxyder. Pour tous ces polymères, les traitements plasma réalisés lors de cette étude n'ont pas engendré de couche de faible cohésion.

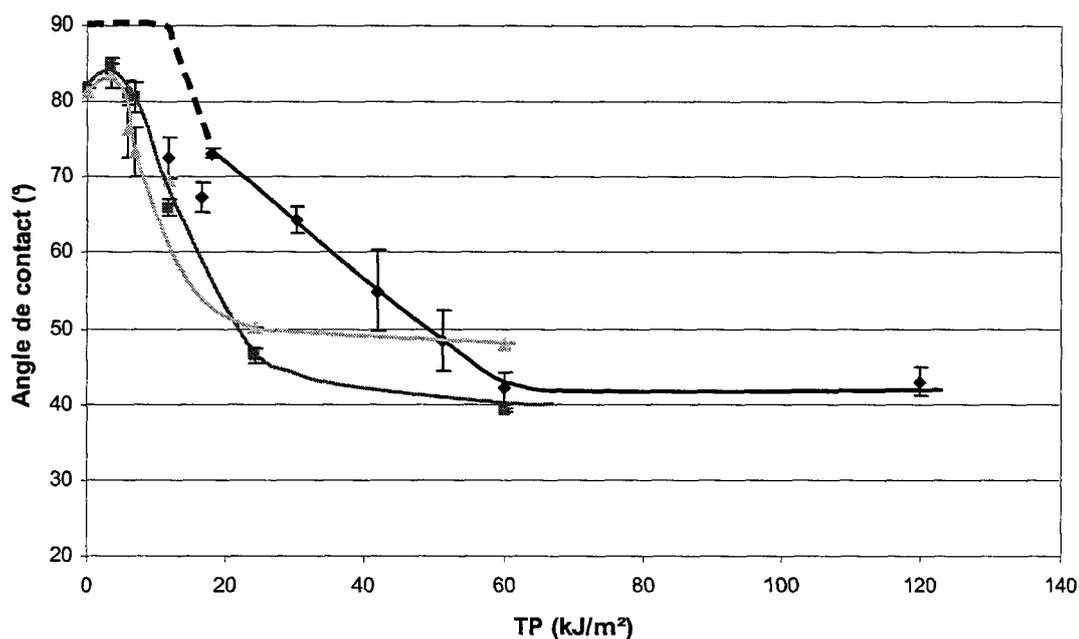


Figure 14 : Evolution de l'angle de contact de l'eau en fonction de la puissance de traitement, en noir pour le nontissé de PLA, en gris foncé pour le nontissé de PET 70 g/m² et en gris clair pour celui de 30 g/m²

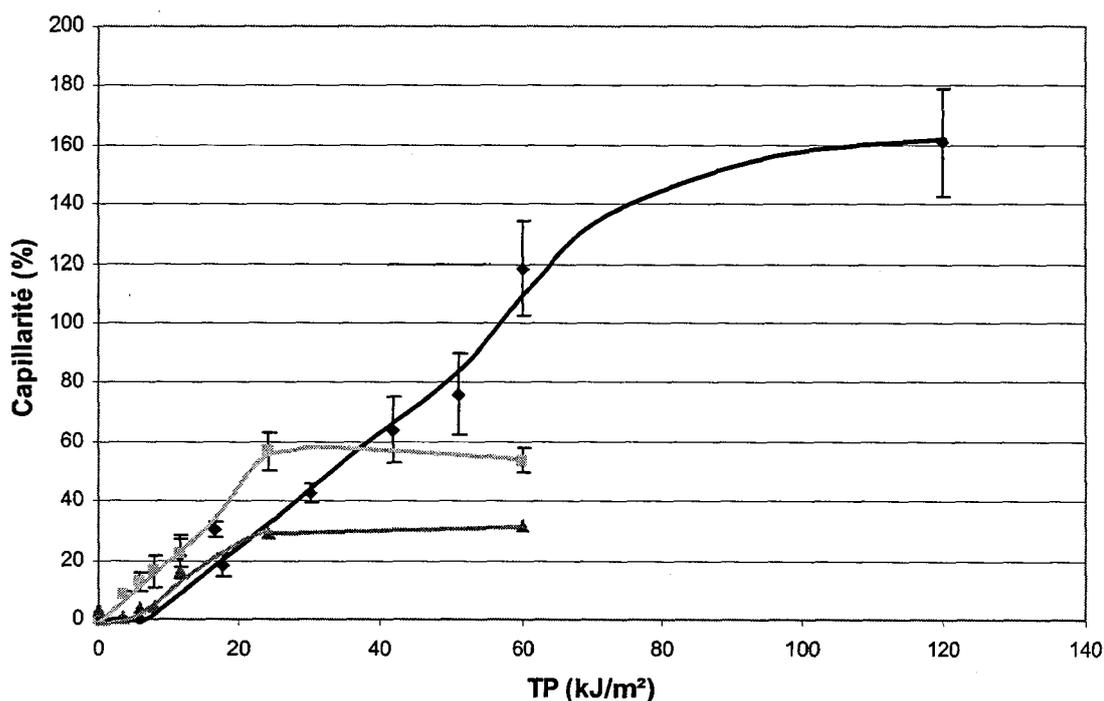


Figure 15 : Evolution de la capillarité envers l'eau en fonction de la puissance de traitement, en noir pour le nontissé de PLA, en gris foncé pour le nontissé de PET 70 g/m² et en gris clair pour celui de 30 g/m²

La capillarité reflète l'état de traitement des fibres présentes à l'intérieur du matériau. Etant donné que l'angle de contact minimum que l'on peut atteindre avec l'eau est quasiment identique, et que la porosité des matériaux est très proche, en toute logique, si les fibres présentes à l'intérieur des nontissés sont traitées au maximum, la capillarité devrait être

similaire. Or nous remarquons que le nontissé de PLA offre une augmentation de capillarité remarquable, en comparaison avec les nontissés de PET, en passant d'une valeur nulle à une valeur de 160 % (*Figure 15*).

Dans la partie précédente, nous avons remarqué que la perméabilité à l'air a un impact sur le traitement (§ I- 5). En effet plus la perméabilité à l'air est importante, plus il est aisé pour le plasma de traiter à cœur les matériaux. Ici les nontissés de PLA et de PET à 30 g/m² ont quasiment la même perméabilité à l'air et la même porosité, par contre la capillarité maximale est totalement différente. Cette différence est due à une différence d'angle de contact entre l'eau et les fibres présentes à l'intérieur des nontissés. Il semble donc que l'angle de contact des fibres à l'intérieur du nontissé de PLA soit inférieur à la celui des fibres présentes à l'intérieur du nontissé de PET à 30 g/m². Ceci n'est pas la résultante d'une différence chimique entre le PLA et le PET mais plutôt une différence de structure. En effet la perméabilité à l'air et la porosité étant identiques, c'est la taille des fibres qui entre en jeu dans ce cas. Les fibres de PLA étant trois fois plus grosses que celle en PET, elles seront moins sujettes à un effet « d'ombrage ». Les fibres de PET étant plus fines, elles seront plus nombreuses sur une volume donné que les fibres de PLA, ce qui augmente leur chance de se superposer et donc de s'occulter les unes les autres vis-à-vis du plasma. Plus les fibres seront fines, plus l'effet d'ombrage sera important et donc plus il sera difficile de traiter l'intégralité des fibres présentes à l'intérieur du nontissé.

Par contre, le PLA est indéniablement plus difficile à traiter que le PET puisque l'angle de contact minimal est obtenu pour une puissance de traitement supérieure à celle du PET (*Figure 14*). Ce phénomène se retrouve sur la capillarité (*Figure 15*), puisque pour des puissances de traitement inférieures à 40 kJ/m², l'intérieur du nontissé de PLA se retrouve moins traité que l'intérieur du nontissé de PET.

Cela semble illogique puisque, si l'on prend en compte les mécanismes de rupture proposés par R. Zhao et al. ^[17], les coupures de chaîne et les oxydations par plasma ont principalement lieu au niveau des groupements esters. Un polymère tel que le PLA a plus de groupements esters que le PET sur une distance donnée et dans les deux polymères les fonctions esters ont quasiment la même énergie de liaison. Le PLA devrait donc s'oxyder plus fortement que le PET puisque plus de coupures de chaîne peuvent être réalisées. Or ce n'est pas le cas car, pour les deux matériaux, l'angle de contact avec l'eau final est relativement similaire (environ 40°).

III- ETUDE DE L'ADHESION D'UNE RESINE SILICONEE SUR DES MATERIAUX EN POLY(ETHYLYNE TEREPHTALATE)

III- 1. Présentation des matériaux

L'étude de l'adhésion d'un polymère silicone de type poly(diméthyle-siloxane) a été réalisée sur un film, un tissu et un nontissé de poly(éthylène téréphtalate). Pour cela les matériaux présentés pour l'étude précédente ont été utilisés (*Chap IV - §I- 1*).

Les mesures d'adhésion pour le film et le tissu ont été réalisées en mesurant la force nécessaire pour séparer deux échantillons tenus l'un et l'autre par un enduit composé de la résine siliconée (*Chap II - § III- 2*). Pour le nontissé, le silicone fut utilisé comme liant chimique des fibres. La force d'adhésion a donc été déterminée par mesure de la force de rupture des échantillons de nontissé.

Le silicone est un poly(diméthyle-siloxane) réticulant par polyaddition. Cette polyaddition est réalisée entre les groupements Si-H et Si-Vinyle avec comme catalyseur du platine ^[9] (*Figure 16*).

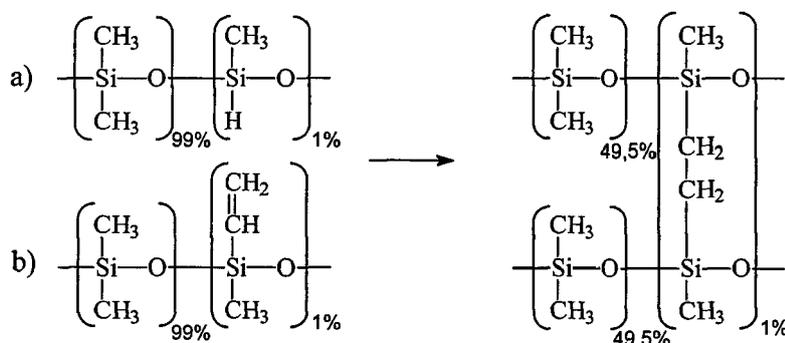


Figure 16 : Réticulation d'une résine en poly(diméthyle-siloxane) entre les groupements Si-H (a) et les groupements Si-Vinyle (b) ^[9]

Les résines poly(diméthyle-siloxane) utilisées proviennent de la société BLUESTAR SILICONES. Deux silicones ont été utilisés, l'un ayant un primaire d'adhésion (RHODORSIL TCS 7552) et l'autre sans (RHODORSIL RTV 3428). Par contre ils sont tous deux de nature chimique identique. Le primaire d'adhésion est un constituant ajouté en très faible quantité (environ 1 %) dans la résine silicone permettant de favoriser son adhésion sur le support.

Tous les échantillons ont été réticulés en étuve ventilée pendant 12 heures à 80°C afin d'avoir une réticulation totale.

III- 2. Etude sur film de poly(éthylène téréphtalate)

Les tests de pelage ont permis de quantifier la force d'adhésion entre le film et les silicones (Figure 17). Sur le film vierge, la force de pelage mesurée est très faible (3 N/m) que le silicone possède un primaire d'adhésion ou non. Après les traitements par plasma, cette force d'adhésion augmente fortement pour le silicone avec primaire d'adhésion alors que pour le silicone sans primaire d'adhésion, elle reste constante. Lors de ces manipulations, la masse surfacique d'enduit entre les deux films est constante d'un échantillon à l'autre. La quantité d'enduit est de $106 \text{ g/m}^2 (\pm 3 \text{ g/m}^2)$. La rupture est de type adhésive car elle a lieu à l'interface silicone/film.

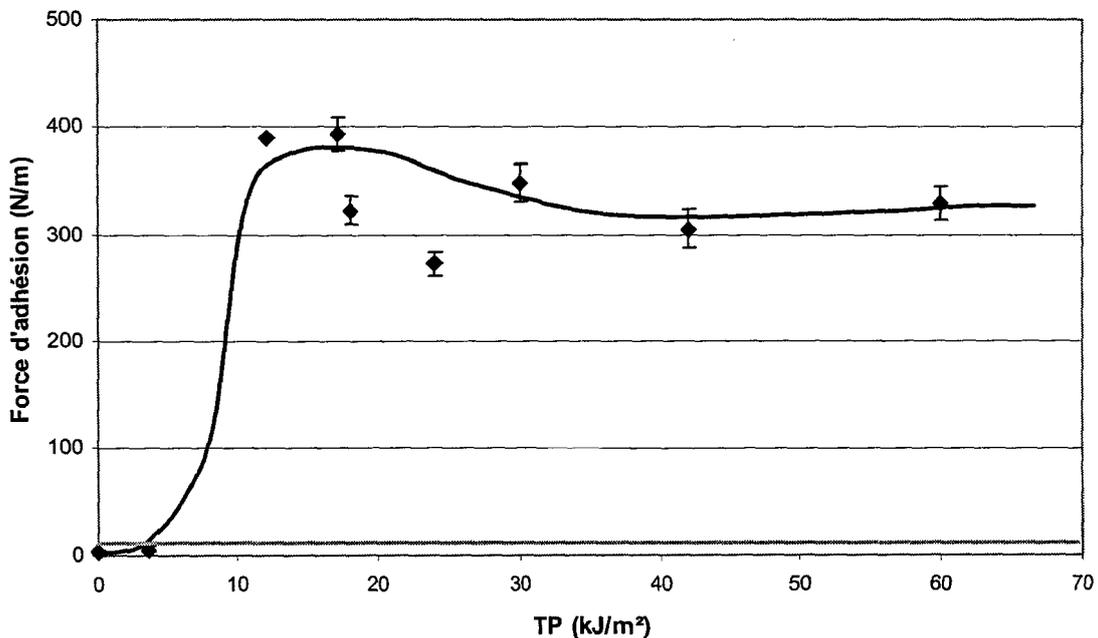


Figure 17 : Force d'adhésion entre la résine siliconée et le film de poly(éthylène téréphtalate) mesurée grâce à des tests de pelage à 180° pour le silicone avec primaire d'adhésion (en noir) et sans primaire d'adhésion (en gris)

Le travail d'adhésion entre deux constituants (W_{12}) est caractérisé par la moyenne géométrique des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface des constituants.

$$W_{12} = 2\sqrt{\gamma_1^D \gamma_2^D} + 2\sqrt{\gamma_1^P \gamma_2^P} \quad \text{Eq. 1}$$

Le film vierge ayant une énergie de surface assez faible (Figure 4), le travail d'adhésion entre le silicone et le film de PET est en toute logique faible (Figure 17). Les traitements par plasma ont permis d'augmenter fortement l'énergie de surface du film. Mais cette augmentation est principalement due à une augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface du film de PET. Pour avoir une augmentation du travail d'adhésion, il faut donc que le silicone soit polaire. Malheureusement le poly(diméthyle siloxane) est un

polymère ayant une composante polaire de son énergie de surface quasiment nulle. On a donc le paramètre $2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$ qui sera très faible, voire nul, quelle que soit la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface du film de PET.

C'est donc la polarité apportée au silicone par le primaire d'adhésion qui permet l'augmentation de la force d'adhésion après les traitements plasma. Cette force d'adhésion passe donc de 3 N/m à une valeur comprise entre 300 et 400 N/m après une puissance de traitement très faible de 12 kJ/m². La tenue de l'enduction de silicone est donc augmentée de façon remarquable après un traitement plasma à très faible puissance de traitement. La rupture étant adhésive, il doit encore être possible d'augmenter la force d'adhésion entre le film et le silicone. Mais comme montré sur la Figure 4 l'oxydation par plasma arrive à un maximum après les plus faibles puissances de traitement. Il semblerait donc que nous soyons arrivés au maximum d'adhésion possible avec ce type de traitement.

C'est donc le primaire d'adhésion qui permet une meilleure adhésion entre le film de PET traité et le silicone. Le primaire d'adhésion permet la jonction entre les groupements polaires créés à la surface du PET par plasma et le silicone. Nous n'avons pas d'information sur la nature chimique de ce primaire d'adhésion mais nous pouvons émettre l'hypothèse que l'augmentation de l'adhésion entre le PET et le silicone est au minimum due à la création de liaisons hydrogènes entre les groupements polaires du primaire d'adhésion et ceux du PET traité et au maximum à la formation de liaisons covalentes.

III- 3. Etude sur tissu

Comme pour le film de PET, les enductions sont réalisées entre deux échantillons de tissu de PET traités afin de pouvoir réaliser des mesures de force d'adhésion par pelage. Les analyses ont été réalisées uniquement avec le silicone avec primaire d'adhésion puisqu'il a été démontré précédemment que sans celui-ci aucun impact des traitements plasma sur la force d'adhésion ne fut mis en évidence. La masse surfacique de l'enduit est de 462 g/m² (± 14 g/m²) et est constante d'une éprouvette à l'autre. Sur le tissu vierge, la force d'adhésion est relativement élevée : 450 N/m (*Figure 18*) alors que l'adhésion film PET vierge / silicone est faible (*Figure 17*). Ici la forte force d'adhésion est la résultante de l'ancrage mécanique du silicone dans la structure poreuse du tissu de PET. Ce n'est qu'à partir de 60 kJ/m² que les traitements plasma permettent une augmentation de la force d'adhésion entre le silicone avec primaire d'adhésion et le tissu de PET (*Figure 18*).

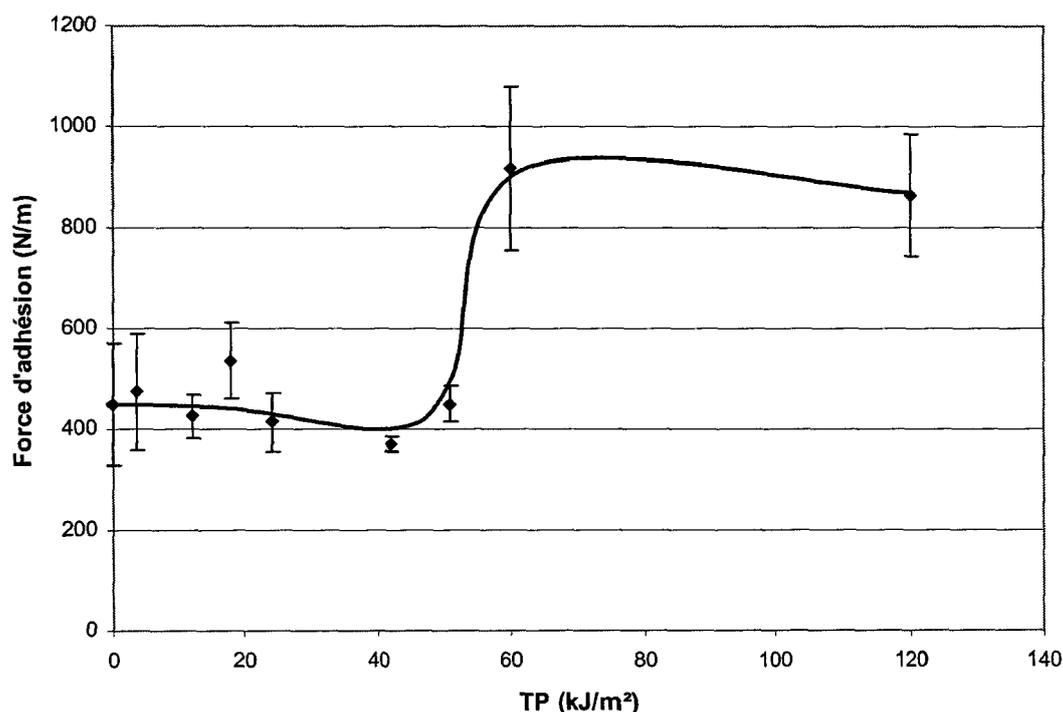


Figure 18 : Force d'adhésion entre la résine siliconée avec primaire d'adhésion et le tissu de poly(éthylène téréphtalate) mesurée grâce à un test de pelage à 180°

Précédemment nous avons mis en évidence différentes phases de traitement du tissu de PET suivant la puissance de traitement appliquée (*Figure 6*). Pour des puissances de traitement inférieures à 40 kJ/m², il y a uniquement oxydation des fibres présentes en surface du tissu de PET. Il a fallu traiter à des puissances plus importantes pour que le tissu soit traité en profondeur. Cette observation a un impact sur la force d'adhésion entre le silicone avec primaire d'adhésion et le tissu de PET. En effet, pour des traitements à une puissance de traitement inférieure à 60 kJ/m², il n'y a pas d'augmentation de la force d'adhésion alors qu'à partir de 60 kJ/m², il y a une augmentation de 100 % de la force d'adhésion (*Figure 18*). Cette augmentation apparaît uniquement lorsque le tissu est oxydé « à cœur » c'est à dire lorsque les fibres piégées dans le tissu sont elles aussi traitées. Un simple traitement des fibres superficielles du tissu n'a pas assez d'impact sur l'adhésion devant l'ancrage mécanique. Il faut donc que la surface de contact entre les fibres traitées et le silicone soit optimale pour enfin voir apparaître une augmentation de la force d'adhésion.

Il est difficile dans cette étude de déterminer le type de rupture puisque même sur le tissu vierge il y a à la fois des points de ruptures cohésive et adhésive.

III- 4. Etude sur nontissé

Le nontissé étant fragile, il n'est pas possible de réaliser des tests de pelage comme pour le film et le tissu. Les nontissés ont donc été foulardés dans un bain contenant le silicone. Le silicone a ici été utilisé comme un liant chimique du voile de fibres et non comme une enduction. Par foulardage, le silicone va pénétrer le nontissé et lier les fibres les unes avec les autres. Ceci va permettre d'augmenter la cohésion entre les fibres. La force d'adhésion entre les fibres et le silicone va donc être testée par traction. Le silicone servant de liant aux fibres, plus la force à la rupture du voile imprégné sera grande, plus la force d'adhésion entre le silicone et les fibres sera importante.

Le silicone étant trop visqueux pour servir d'apprêt pour le foulardage, il fut dilué dans un solvant de type « White Spirit » dans une proportion de 30 % de silicone. La pression entre les deux cylindres exprimeurs a été fixée à 1bar afin de ne pas détériorer le nontissé. Au final la quantité de silicone déposée est de $10,7 \text{ g/m}^2 (\pm 1,6 \text{ g/m}^2)$, ce qui correspond à un pourcentage en masse en silicone de 26,7 % dans le voile de nontissé imprégné.

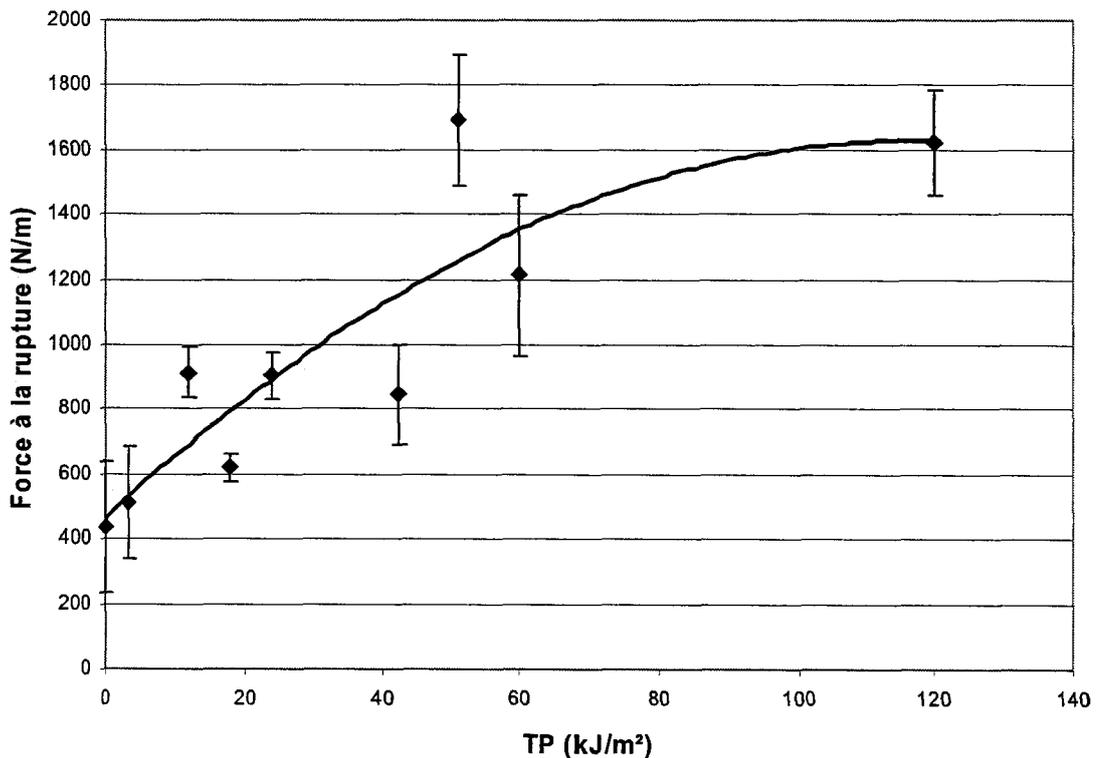


Figure 19 : Evolution de la force à la rupture des nontissés 30 g/m^2 imprégnés par le silicone avec primaire d'adhésion en fonction de la puissance de traitement

La force à la rupture du nontissé vierge imprégné par le silicone avec primaire d'adhésion est de 430 N/m . Après traitement par plasma, cette force à la rupture augmente jusque 1620

N/m lors d'un traitement à 120 kJ/m^2 (Figure 19). Il y a donc une augmentation de l'ordre de 280 % de la force à la rupture. Cette augmentation de la force est directement liée à la force d'adhésion entre la résine siliconée et les fibres de PET. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que la force d'adhésion entre la résine siliconée et les fibres de PET du nontissé est augmentée de 280 % sans pouvoir lui donner une valeur réelle. Ici aussi il est difficile d'évaluer si la rupture est adhésive ou cohésive.

III- 5. Conclusion

Pour les trois cas étudiés, il y a augmentation de la force d'adhésion entre le silicone avec primaire d'adhésion et le poly(éthylène téréphtalate) après un traitement par plasma atmosphérique (Tableau 5).

	Film	Tissu	Nontissé
Augmentation de la force d'adhésion (%)	11500 %	100 %	280 %

Tableau 5 : Pourcentage d'augmentation maximal de la force d'adhésion de la résine siliconée avec primaire d'adhésion avec les divers médias en poly(éthylène téréphtalate) après un traitement plasma atmosphérique

Cette augmentation est très importante entre le film de PET et la résine siliconée et ce dès une puissance de traitement de 12 kJ/m^2 (Figure 17).

Pour le tissu, la force d'adhésion augmente de 100 %, mais pour cela il faut que le tissu soit traité à cœur. Cette augmentation de la force d'adhésion a donc lieu uniquement à partir d'une puissance de traitement supérieure à 60 kJ/m^2 (Figure 18).

Pour le nontissé, il faut aussi traiter avec une forte puissance de traitement pour atteindre le maximum d'adhésion. Par contre, contrairement au tissu, l'augmentation de la force d'adhésion ne se fait pas brusquement mais progressivement avec l'augmentation de la puissance de traitement (Figure 19).

Ici aussi c'est la perméabilité à l'air du matériau qui régit ces phénomènes. En effet sur une surface plane comme le film, il est aisé de traiter toute la surface accessible par le silicone et donc d'augmenter la force d'adhésion avec une faible puissance de traitement. Alors que pour un tissu ayant une perméabilité à l'air faible (Tableau 2), il faut une plus forte puissance de traitement pour que le plasma puisse traiter les surfaces accessibles par le silicone se trouvant à l'intérieur du tissu. Le nontissé étant lui beaucoup plus ouvert, c'est à dire avec une perméabilité à l'air importante (Tableau 2), il aura ses fibres plus facilement traitées par le

plasma. Il suffira donc d'une puissance de traitement plus faible pour voir apparaître une augmentation de l'adhésion entre la résine siliconée et le PET.

Ici aussi la structure des matériaux a son importance, car c'est elle qui régit la puissance de traitement à appliquer pour l'obtention d'une augmentation de l'adhésion.

Les résistances d'adhésion peuvent être encore plus améliorées puisque en réalisant des mesures de force à la rupture d'éprouvettes de silicone avec primaire d'adhésion, nous avons trouvé que le silicone a une force à la rupture de 2800 N/m. Pour le tissu la force d'adhésion mesurée n'était que de 950 N/m ce qui veut dire que la rupture est principalement adhésive.

IV- TRAITEMENTS PLASMA AVEC PULVERISATION

IV-1. Etat de l'art

La « coating star » offre la possibilité de pulvériser des liquides dans la décharge.

A. Descoeudes et al. ^[10] ont mis en évidence que lors de décharges dans l'eau, le liquide joue le rôle d'un diélectrique. Il y a apparition de bulles qui sont la résultante de l'électrolyse de l'eau.

P. Lukes et B.R. Locke ^[11] ont réalisé quant à eux des décharges dans de l'eau contenant du phénol mais en plaçant l'électrode dans le liquide et la contre électrode à la surface de ce liquide. Le gaz présent à la surface de l'eau est un mélange argon/dioxygène. Ils ont remarqué une dégradation du phénol par ouverture de son cycle benzénique (*Figure 20*).

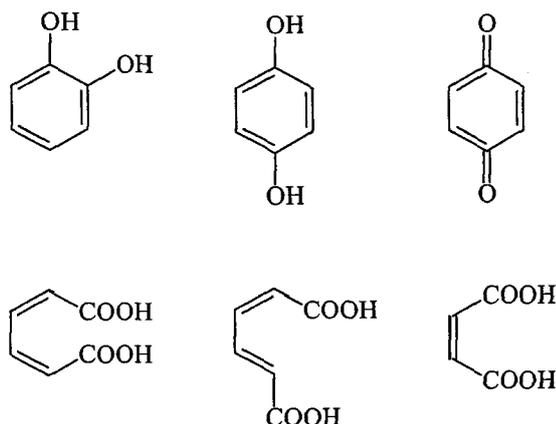
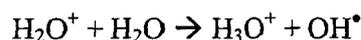
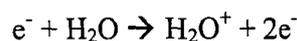


Figure 20 : Structure chimique des sous-produits créés lors de la dégradation du phénol ^[11]

Ils ont aussi remarqué aussi que l'eau se dissociait essentiellement en radicaux OH^\bullet selon les réactions suivantes :



K.G. Melikhov et al. ^[12] ont pulvérisé dans une décharge plasma à pression réduite des aérosols de styrène, d'hexaméthylsiloxane ou d'hexaméthylsilazane. Ils ont démontré la

possibilité de former un film de polymère à partir de ces monomères injectés sous forme d'aérosol à la surface du substrat.

IV- 2. Présentation des liquides pulvérisés

Divers liquides ont été pulvérisés dans la décharge plasma dans le but de déterminer l'impact de cet aérosol sur les propriétés de surface du tissu.

Les liquides pulvérisés sont des molécules simples et petites :

- de l'eau
- de l'eau avec de l'acide acétique (pH=4)
- de l'eau avec de l'ammoniaque (pH=10)
- de l'eau oxygénée
- des solutions aqueuses à 2 mol/L de :
 - Acide Iso-butyrique
 - Acide méthacrylique
 - Alanine

Pour chacune de ces pulvérisations, l'angle de contact, la capillarité et la composition atomique des tissus ont été observés. L'impact de l'eau ainsi que de son pH a été étudié. De l'eau oxygénée a aussi été utilisée car c'est une molécule plus facile à dissocier que l'eau.

Des molécules plus complexes comme l'acide iso-butyrique, l'acide méthacrylique et l'alanine ont été choisies car elles ont une formule chimique assez proche et une masse moléculaire voisine (*Figure 21*). L'utilisation de l'acide iso-butyrique et de l'acide méthacrylique permet de voir l'influence de la présence d'une double liaison.

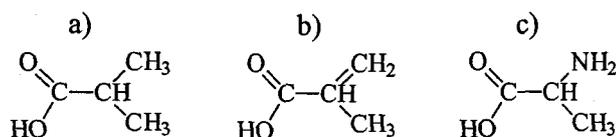


Figure 21 : Formules des divers molécules pulvérisées
 a) acide iso-butyrique – b) acide méthacrylique – c) alanine

L'eau, de par la création de groupements OH^{*}, devrait entraîner l'augmentation du nombre de groupements hydroxyle greffés en surface du poly(ester). Les molécules telles que l'acide iso-butyrique, l'acide méthacrylate et l'alanine, possédant une fonction acide carboxylique, devraient entraîner une augmentation du nombre de groupements de type acide carboxylique en surface du poly(ester). Les solutions aqueuses contenant l'alanine et

l'ammoniaque pourraient, de par leur nature chimique, augmenter la proportion en atome d'azote à la surface du poly(ester).

IV- 3. Modifications de surface du tissu de poly(éthylène téréphtalate)

Les pulvérisations ont été réalisées grâce à trois atomiseurs à air comprimé avec les pressions suivantes : 4 bars pour le circuit permettant la formation de l'aérosol et 1,5 bar pour celui permettant le transport de l'aérosol dans la décharge. Avec ces paramètres, un atomiseur délivre 40 g/h de liquide dans la décharge.

Les traitements ont été réalisés en pulvérisant les liquides dans une décharge à 1000 W et une vitesse de défilement du support de 2 m/min (soit à 60 kJ/m²). Le support traité est le tissu de poly(éthylène téréphtalate) présenté précédemment (§ I- I).

Liquide pulvérisé	Angle de contact (°)	Capillarité (%)
Sans pulvérisation	41,1	69,3
Eau	40,8	64,7
Ammoniaque	39,4	64,0
Acide Acétique	45,2	63,4
Eau oxygénée	45,4	64,3
Acide iso-butyrique	39,3	64,4
Acide méthacrylique	41,5	66,3
Alanine	38,5	61,2

Tableau 6 : Angle de contact et capillarité vis à vis de l'eau obtenus après traitement plasma avec pulvérisation de liquide dans une décharge plasma à 1000 W et une vitesse de défilement de 2 m/min

Les pulvérisations n'apportent pas de modification de l'angle de contact ni de la capillarité du tissu avec l'eau déminéralisée. En effet l'angle de contact et la capillarité sont similaires qu'un aérosol soit pulvérisé dans la décharge ou non (*Tableau 6*).

Les analyses par X.P.S. ont mis en évidence l'impact nul des pulvérisations sur la chimie de surface du tissu de PET. En effet si l'on compare le pic du carbone obtenu par X.P.S. du tissu traité plasma seul et du tissu traité plasma avec pulvérisation d'eau, les deux spectres sont quasiment identiques (*Figure 22*).

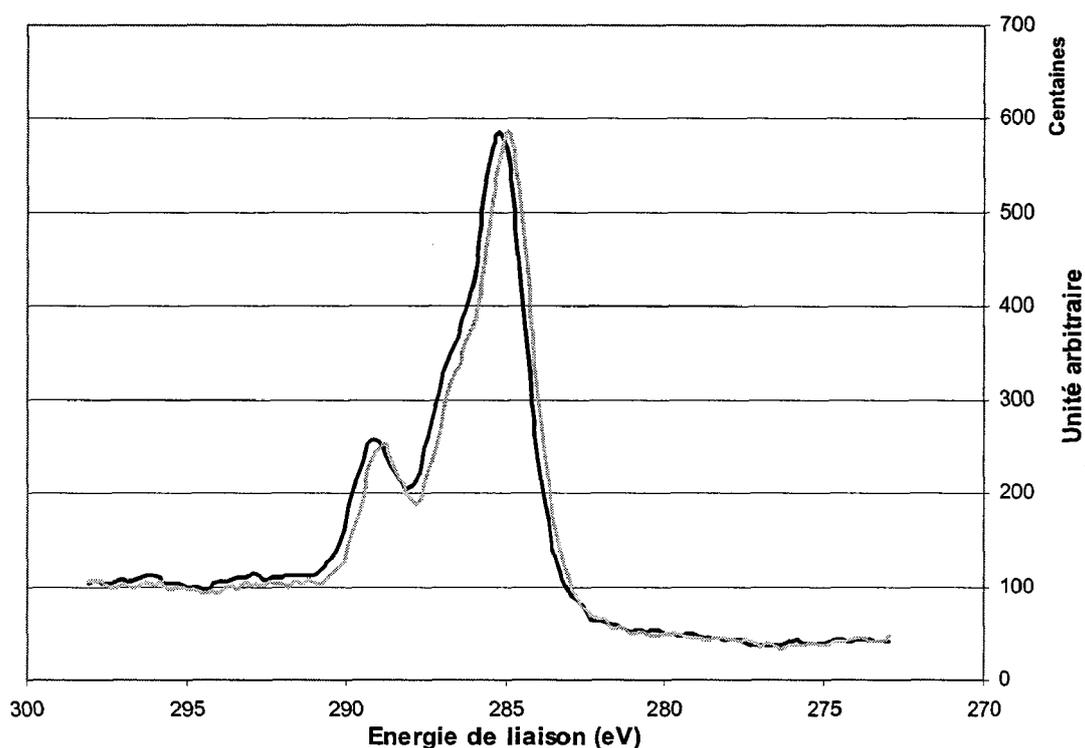


Figure 22 : Spectres X.P.S. du carbone C1s des tissus de PET traité plasma à 60 kJ/m² sans pulvérisation (en gris) et avec pulvérisation d'eau (en noir)

Comme pour la capillarité et les angles de contact, les analyses X.P.S. ne mettent pas en évidence de réelles modifications de la composition chimique de la surface des tissus de PET qu'ils soient traités plasma avec pulvérisation ou sans (*Tableau 7*). Par contre, les traitements avec pulvérisation d'une solution aqueuse d'alanine ou d'ammoniaque offrent les pourcentages atomiques en azote à la surface les plus importants (sans tout de même dépasser 2 %)

Liquide pulvérisé	%C	%O	%N
Tissu vierge	75,6	24,4	0,0
Sans pulvérisation	62,8	36,4	0,8
Eau	64,2	35,1	0,7
Ammoniaque	63,1	35,8	1,1
Acide Acétique	63,5	36,5	0,0
Eau oxygénée	63,6	36,4	0,0
Acide iso-butyrique	64,2	35,1	0,7
Acide méthacrylique	63,2	35,8	0,9
Alanine	65,5	32,4	2,1

Tableau 7 : Pourcentages atomiques obtenus lors des analyses par X.P.S. des tissus de poly(éthylène téréphtalate) traités plasma à 60 kJ/m² et avec divers liquides pulvérisés

Les pulvérisations avec les liquides présentés précédemment n'apportent rien de nouveau à la surface des matériaux. Ceci offre tout de même un résultat intéressant sur la compréhension de notre unité de traitement et sur la reproductibilité des manipulations. Les traitements étant réalisés dans une enceinte complètement ouverte à l'air ambiant, le taux d'humidité n'est pas régulé. Ces résultats prouvent donc que le taux d'humidité de l'air n'a qu'un faible impact sur les traitements effectués car même lors de la pulvérisation d'eau dans la décharge, le traitement est quasi identique à un traitement sans pulvérisation. Le taux d'humidité dans l'enceinte plasma lors de la pulvérisation d'eau est de 95 % d'humidité alors qu'en temps « normal » le taux d'humidité est de 50% (± 10 %).

V- TEINTURE DE TISSUS SYNTHETIQUES APRES UN PRE-TRAITEMENT PAR PLASMA

V-1. Tissu de poly(éthylène téréphtalate)

V-1.1. Teinture avec des colorants acides et basiques

Le poly(éthylène téréphtalate) ne se teint pas avec des colorants basiques ou acides mais uniquement avec des colorants dispersés car il ne possède pas de site de fixation. Les colorants acides et basiques ont été ici utilisés comme révélateur des nouveaux groupements chimiques créés en surface de la matière par plasma. Les traitements sont identiques à ceux réalisés dans la partie précédente (§ I- 3) et le tissu utilisé est le tissu de chez UTEXBEL présenté précédemment (§ I- 1).

Le procédé de teinture est identique avec un colorant basique et avec un colorant acide. Le rapport de bain utilisé est de 1/100 (soit 100 mL de bain pour 1 g de matière) et la hauteur de ton de 2 % (soit 2 g de colorant pour 100 g de matière). Le bain de teinture est maintenu à un pH légèrement acide (entre 4,5 et 5) par un apport d'acide acétique. La conduite de température s'est effectuée comme ceci :

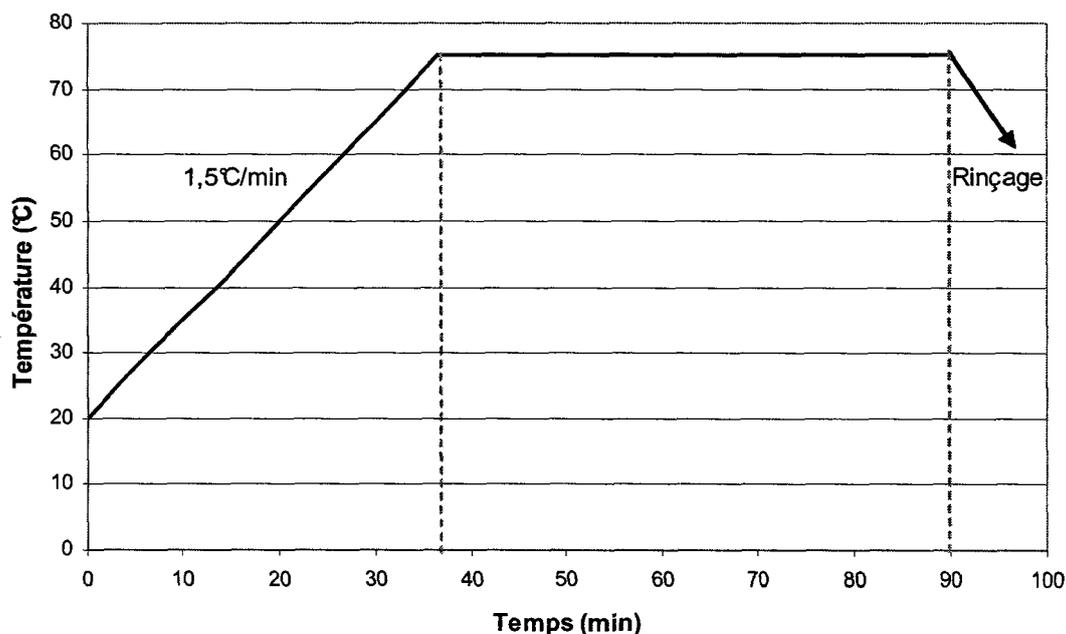


Figure 23 : Conduite de teinture pour le tissu de PET teint avec un colorant acide et basique

Le colorant acide utilisé est un colorant di-sulphoné : le « Bleu Marine Erionyl R » de chez CIBA :

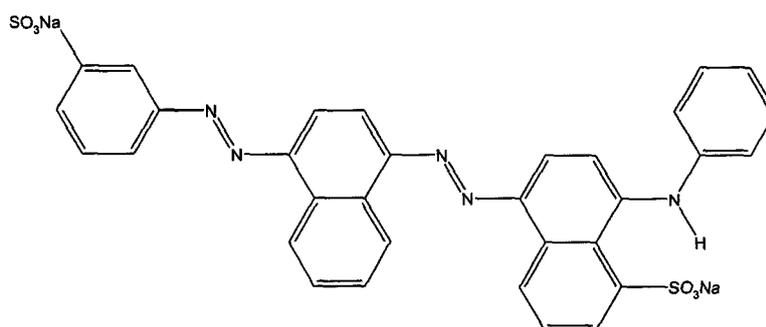


Figure 24 : Formule chimique du colorant acide « Bleu Marine Erionyl R »

Le colorant basique utilisé est le « Bleu Astrazon BG » de chez BAYER :

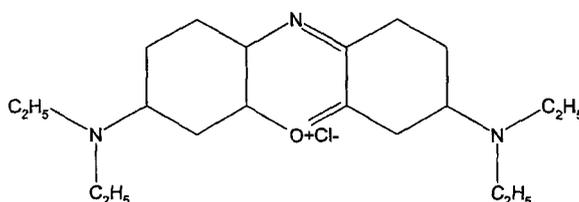


Figure 25 : Formule chimique du colorant basique « Bleu Astrazon BG »

Après teinture, une partie du tissu a été gardée telle qu'elle et une autre a été rincée à l'eau afin d'éliminer le colorant non fixé. Les teintures ont été réalisées sur le tissu de PET vierge, traité plasma et traité plasma avec pulvérisations dans la décharge.

Pour chaque teinture (avant et après rinçage du tissu), les valeurs de la différence de teinture (ΔE) et de clarté (ΔL) ont été déterminées par spectrophotométrie. Le tissu vierge non teint est pris comme référence pour les calculs.

Type de traitement	Colorant acide				Colorant basique			
	Rincé		Non rincé		Rincé		Non rincé	
	ΔE	ΔL	ΔE	ΔL	ΔE	ΔL	ΔE	ΔL
Vierge	1,41	- 1,00	24,60	- 18,84	2,41	- 1,75	29,32	- 21,82
Plasma seul	1,94	- 1,17	28,23	- 20,25	4,22	- 3,35	31,09	- 21,83
Acide isobutyrique	1,12	- 0,44	30,68	- 20,61	4,28	- 4,07	28,71	- 18,94
Acide méthacrylique	1,65	- 1,22	30,60	- 20,51	4,97	- 4,54	29,95	- 20,12
Alanine	3,54	- 1,91	27,80	- 22,03	4,28	- 3,25	29,04	- 19,13
Eau	1,79	- 1,04	27,65	- 21,74	4,18	- 3,57	28,53	- 20,03
Acide acétique	1,29	- 0,85	30,80	- 21,88	2,86	- 2,16	30,28	- 20,40
Ammoniaque	1,29	- 1,93	29,45	- 21,86	4,65	- 4,07	28,45	- 18,15
Eau oxygénée	7,73	- 1,52	29,23	- 21, 81	9,52	- 9,38	30,28	- 21,08

Tableau 8 : Données colorimétriques des tissus de poly(éthylène téréphtalate) après teinture

Dans tous les cas, les teintures n'ont pas donné de résultats réellement concluants puisque la coloration finale est très pâle que ce soit avec le colorant acide ou basique (*Tableau 8*).

Avec le colorant acide, avant rinçage, la coloration du tissu est plus marquée pour ceux traités par plasma (avec pulvérisation ou non) que pour le tissu vierge. Ceci s'explique par le fait que les traitements plasma améliorant la mouillabilité du tissu vont améliorer l'affinité de la matière avec le bain de teinture. Par contre après rinçage, il n'y a quasiment plus de différence entre un tissu traité plasma ou non. Le colorant est donc attiré par la matière mais les groupements créés en surface du PET ne permettent pas la fixation de celui-ci.

Avec le colorant basique, aucun bénéfice réel lié aux traitements par plasma n'a pu être observé avant rinçage (*Tableau 8*). Par contre après rinçage, les tissus traités par plasma sont plus colorés que le tissu non traité. Ici il y a donc fixation de plus de molécules de colorant lorsque les tissus sont traités par plasma. Ceci s'explique facilement par le fait que les colorants basiques se fixent sur les groupements acides carboxyliques, groupements créés à la surface du PET lors des traitements par plasma (*Tableau 3*).

V-1.2. Teinture avec un colorant dispersé

Les colorants dispersés sont les colorants couramment utilisés pour la teinture des fibres en poly(ester). La teinture a été réalisée à basse température (95°C) et sans véhiculeur afin de déterminer si les traitements par plasma permettent d'améliorer la montée du colorant dans les fibres. La conduite de teinture s'est effectuée comme suit :

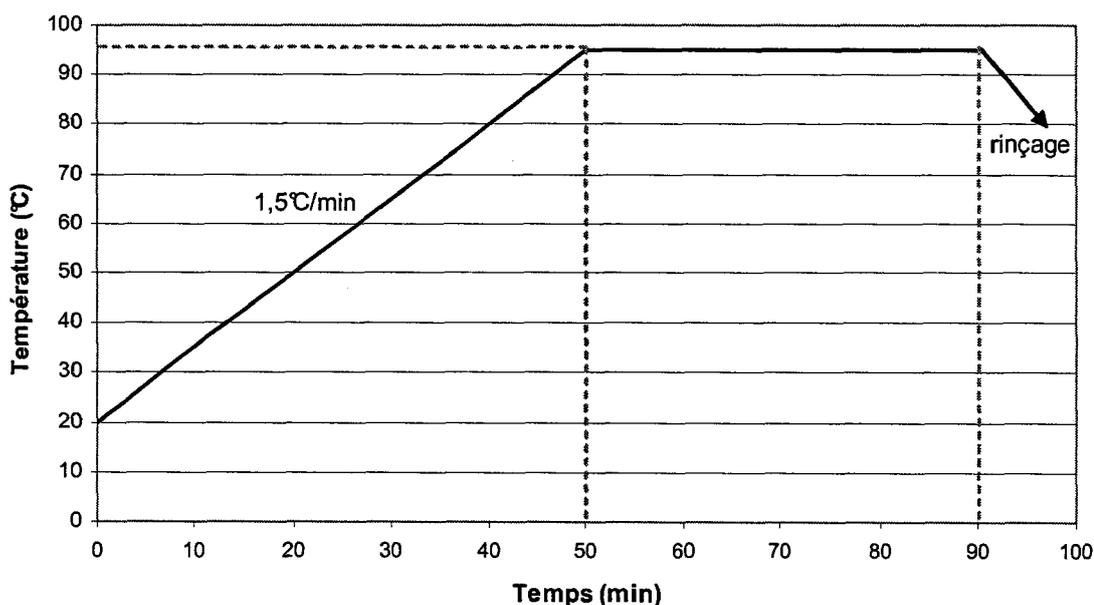


Figure 26 : Conduite de teinture pour le tissu de PET teint avec un colorant dispersif

Le colorant dispersé utilisé est le « Cibacet Red G 150% » de chez CIBA.

Comme pour les colorants acide et basique, les valeurs de la différence de teinture (ΔE) et de clarté (ΔL) ont été déterminées par spectrophotométrie. Le tissu vierge non teint est pris comme référence pour les calculs.

Type de traitement	Colorant dispersif	
	ΔE	ΔL
Non-traité	56,55	- 39,53
Plasma seul	53,94	- 39,20
Acide isobutyrique	56,00	- 39,48
Acide méthacrylique	52,92	- 37,21
Alanine	55,22	- 38,55
Eau	53,33	- 36,75
Acide acétique	55,24	- 39,35
Ammoniaque	54,17	- 39,35
Eau oxygénée	54,13	- 39,63

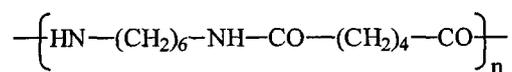
Tableau 9 : Données colorimétriques des tissus de poly(éthylène téréphtalate) après teinture

Avec les colorants dispersés il y a très peu d'influence des traitements par plasma quels qu'ils soient sur la couleur finale du tissu (Tableau 9). L'amélioration de la mouillabilité des fibres par plasma n'a donc pas d'impact sur la teinture à basse température avec un colorant dispersé.

V- 2. Tissu de poly(amide)

V-2.1. Présentation de la matière et du procédé de teinture

La matière utilisée est deux tissus de poly(amide 6,6), l'un ensimé et l'autre non-ensimé. La formule du poly(amide 6,6) est la suivante :



Les teintures ont été réalisées avec un colorant acide, le « Rouge Nylosane F-BRN » de chez CLARIANT. Les colorants acides sont couramment utilisés pour la teinture du poly(amide) car ils peuvent se fixer facilement sur les groupements amines terminaux de la macromolécule de poly(amide). Le bain de teinture est composé du colorant pour une hauteur de ton de 1 %, 2 % d'agent d'unisson (Doregal XL), 0,5 g/L d'acide acétique et 2 mL/L de générateur d'acide (Sandacide PCF).

Lors de cette étude, la cinétique de montée du colorant a été suivie en prélevant tout au long de la teinture un échantillon du bain de teinture (Figure 27) afin de l'analyser par spectrométrie et d'en déterminer sa concentration en colorant.

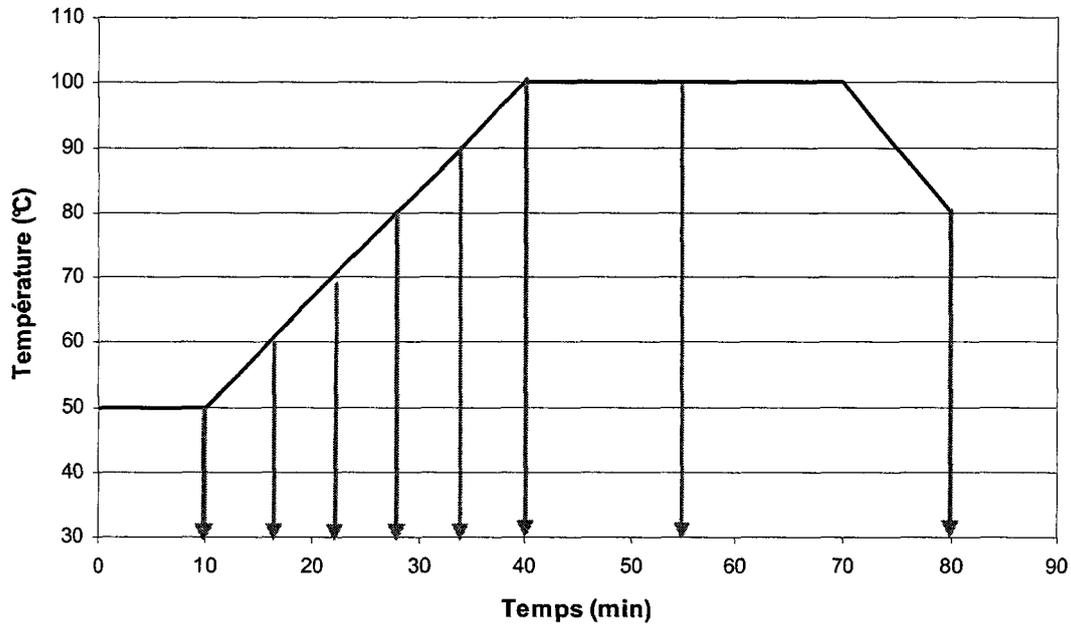


Figure 27 : Conduite de teinture pour les tissus de poly(amide 6,6) teints avec un colorant dispersé, les flèches représentent les temps où une partie du bain fut prélevée pour analyse

L'analyse par spectrométrie UV-Visible a été réalisée à la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) du colorant, c'est à dire 520 nm.

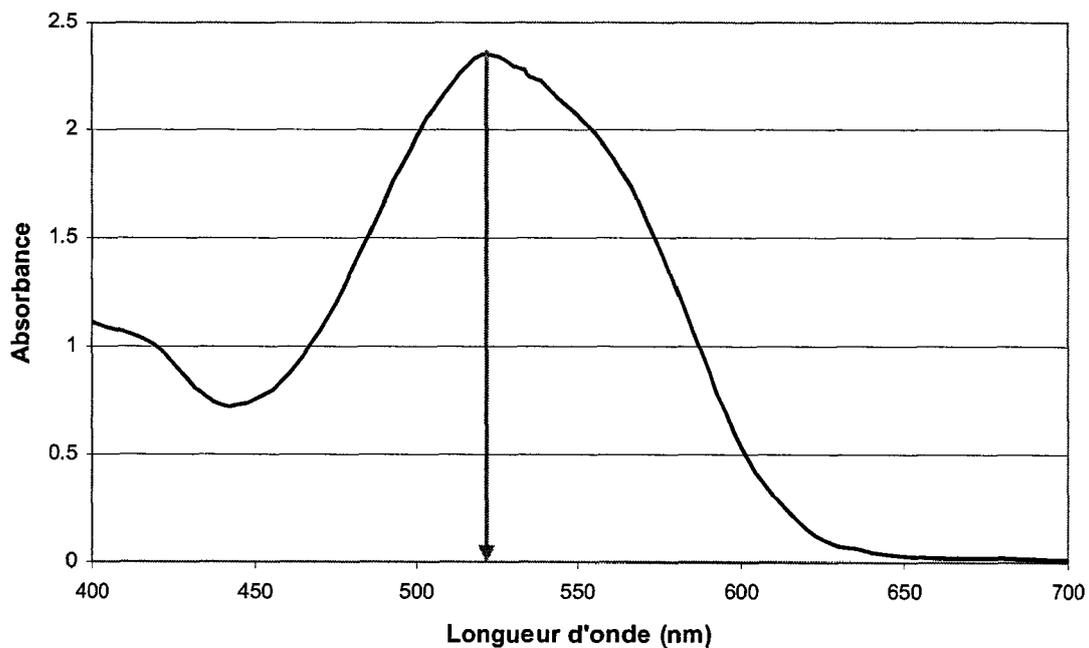


Figure 28 : Courbe d'absorbance du bain de teinture en fonction de la longueur d'onde

V-2.2. Résultats

La cinétique d'épuisement du colorant dans les bains de teinture fut suivie pour les deux tissus (ensimé et non-ensimé) pour un échantillon non-traité et un autre traité plasma à 60 kJ/m² par face.

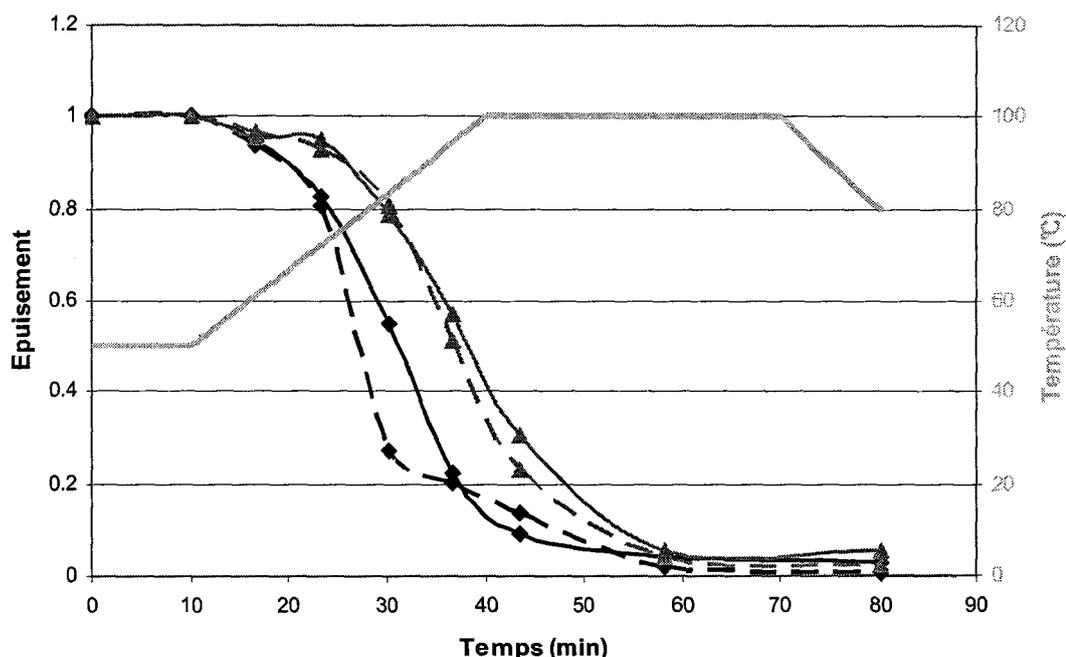


Figure 29 : Evolution du taux d'épuisement durant le process de teinture des tissus en noir pour le tissu non-ensimé et en gris pour le tissu ensimé en ligne pleine pour les tissus vierges et en ligne discontinue pour les tissus traité plasma 60kJ/m²

Le tissu ensimé, qu'il soit traité ou non par plasma, a une cinétique de montée du colorant quasiment identique. Par contre pour le tissu non-ensimé, après un traitement plasma il y a une légère augmentation de la vitesse de montée du colorant sur le tissu. L'oxydation du tissu, et donc l'augmentation de sa mouillabilité, permet d'augmenter son affinité avec le bain de teinture (Figure 29).

Au final tous les tissus ont quasiment la même teinte comme le montre les valeurs des forces colorantes (Tableau 10). Pour le calcul de la force colorante, la valeur du rapport $\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}$ du tissu teint sans traitement plasma, est prise comme référence.

	Force colorante	
	Tissu ensimé	Tissu non-ensimé
Non-traité	100 %	100 %
Traité plasma	97,3 %	105,8 %

Tableau 10 : Valeur des forces colorantes des tissus de poly(amide 6,6) après teinture

Pour le tissu non-ensimé, les traitements par plasma permettent d'augmenter de 5,8 % la quantité de colorant fixé sur le tissu (*Tableau 10*). On suppose donc qu'il y a fixation de plus de colorant à la surface des fibres de poly(amide 6,6) grâce aux nouveaux groupements acide carboxylique créés en surface par les traitements plasma.

Par contre pour le tissu ensimé, les traitements plasma diminuent légèrement le taux de fixation du colorant. Ceci s'explique par le fait que les traitements plasma étant des traitements d'extrême surface, ils ne vont traiter que l'ensimage recouvrant la fibre et non le poly(amide 6,6) lui même.

V- 3. Conclusions

Les traitements plasma permettent donc d'augmenter l'affinité du bain de teinture avec les fibres de poly(amide 6,6) et donc d'augmenter la vitesse de montée du colorant sur les fibres mais pour cela il faut que les fibres soient propres et exemptes d'ensimage. D'autres études ont montré qu'il est possible de désensimer des fibres grâce à des traitements plasma sous pression réduite avec des temps de traitement beaucoup plus longs et donc plus agressifs. [13, 14, 15, 16]

Par contre concernant la teinture à proprement parlé, peu d'impact a été observé lors de nos études que ce soit sur les fibres de PET ou de PA6,6. Au final le plasma n'apporte pas de réelle augmentation du taux de colorant dans les fibres. Certaines publications démontrent une amélioration de la teinture des fibres synthétiques grâce au plasma, mais ici aussi c'est relatif à des traitements à pression réduite le plus souvent et en utilisant des gaz autres que l'air. [17, 18]

VI- HYDROPHOBISATION DE TISSUS DE POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE) PAR PLASMA AVEC PULVERISATION

VI- 1. Présentation des matériaux

Deux tissus différents ont été utilisés (tissu A et B). Les deux tissus sont en poly(éthylène téréphtalate), le tissu « A » a subi un pré-traitement pour le rendre hydrophile et le tissu « B » est brut c'est à dire hydrophobe (*Tableau 11*).

	Epaisseur (mm)	Masse surfacique (g/m ²)	Angle de contact avec l'eau (°)
Tissu A	0,22	95	50
Tissu B	0,60	320	70

Tableau 11 : Caractéristiques des tissus A et B

Le fluoropolymère utilisé est un produit commercial de chez DAIKIN, le TG571. C'est une dispersion contenant 30 % du fluoropolymère cationique (*Figure 30*).

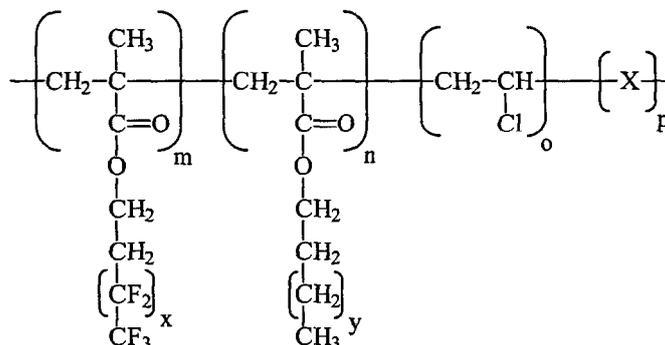


Figure 30 : Formule du fluoropolymère TG571 de chez DAIKIN ^[19]

Ce fluoropolymère contient (de gauche à droite sur la Figure 30) une partie sous forme d'un acrylate perfluoré apportant la déperlance, une seconde sous forme d'un acrylate permettant la formation du film polymérique autour des fibres, et une troisième composée d'un chlorure de vinyle et d'un monomère réticulable qui permettent la bonne tenue du fluoropolymère à la surface des fibres.

Les pulvérisations ont été réalisées avec les trois atomiseurs réglés aux pressions de 4 bar pour la pression de formation de cet aérosol et de 1,5 Bar pour son transport. Pour les pulvérisations, la dispersion de fluoropolymère est diluée de moitié dans de l'eau puis un peu d'acide acétique est ajouté jusqu'à un pH entre 3 et 4 afin que la réticulation soit possible.

Cette réticulation est réalisée dans une rame chauffante à 180°C pendant 2 minutes (conditions recommandées par le fabricant).

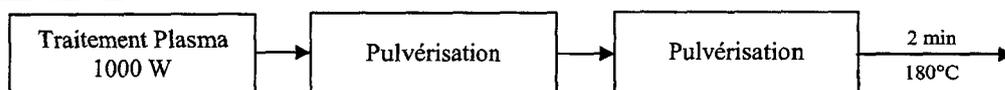
Pour les essais par foulardage, la dispersion de fluoropolymère est diluée à 10 % dans de l'eau. Ici aussi de l'acide acétique est ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH entre 3 et 4. La réticulation est effectuée à 180°C pendant 4 minutes grâce une rame chauffante.

Les tests de tenue des traitements sont réalisés par lavage en machine à laver standard (Arthur Martin Electrolux-Absolue) à 40°C avec un cycle d'essorage à 900 tr/min pour un total de 1h10 de lavage. La quantité de détergent utilisée (Ariel poudre) est de 60 g pour 3 kg de tissu. Le séchage est ensuite effectué à l'air ambiant. Tous les échantillons sont repassés avant analyses afin de réactiver le dépôt de fluoropolymères. En effet les chaînes fluorées ont tendance à se retourner vers l'intérieur lors des lavages et le meilleur moyen de « redresser » ces chaînes hydrophobes est d'effectuer un traitement thermique. [20, 21]

VI- 2. Interactions plasma/aérosol

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur l'étude des interactions entre l'aérosol et le plasma. Pour cela, le tissu B a été traité selon deux séquences différentes l'une où l'aérosol est pulvérisé sur le tissu hors décharge et l'autre dans la décharge (*Figure 31*).

SEQUENCE 1:



SEQUENCE 2:

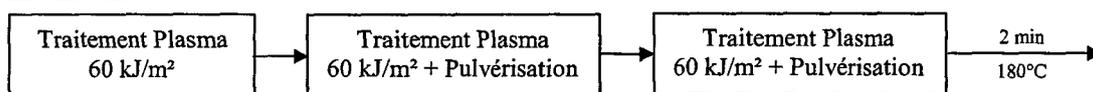


Figure 31 : Séquences de traitements réalisées sur le tissu B

Pour les deux séquences, il y a augmentation de l'angle de contact de l'eau après les traitements (*Figure 32*). Pour la séquence 1, avant les lavages, l'angle de contact est de 130° environ mais la goutte est tout de même rapidement absorbée. Par contre, pour la séquence 2 l'angle de contact est aussi élevé (140° environ) mais la goutte est stable à la surface du tissu. Lors du premier lavage, l'angle de contact diminue fortement pour la séquence 1 pour atteindre 60° et ensuite l'angle devient non mesurable avec la méthode de la goutte posée car la goutte est absorbée très rapidement. Avec la séquence 2 l'angle reste élevé même après 5 cycles de lavage (environ 130°). Par contre après le 5^{ème} cycle de lavage, la goutte est absorbée par le tissu en moins d'une minute.

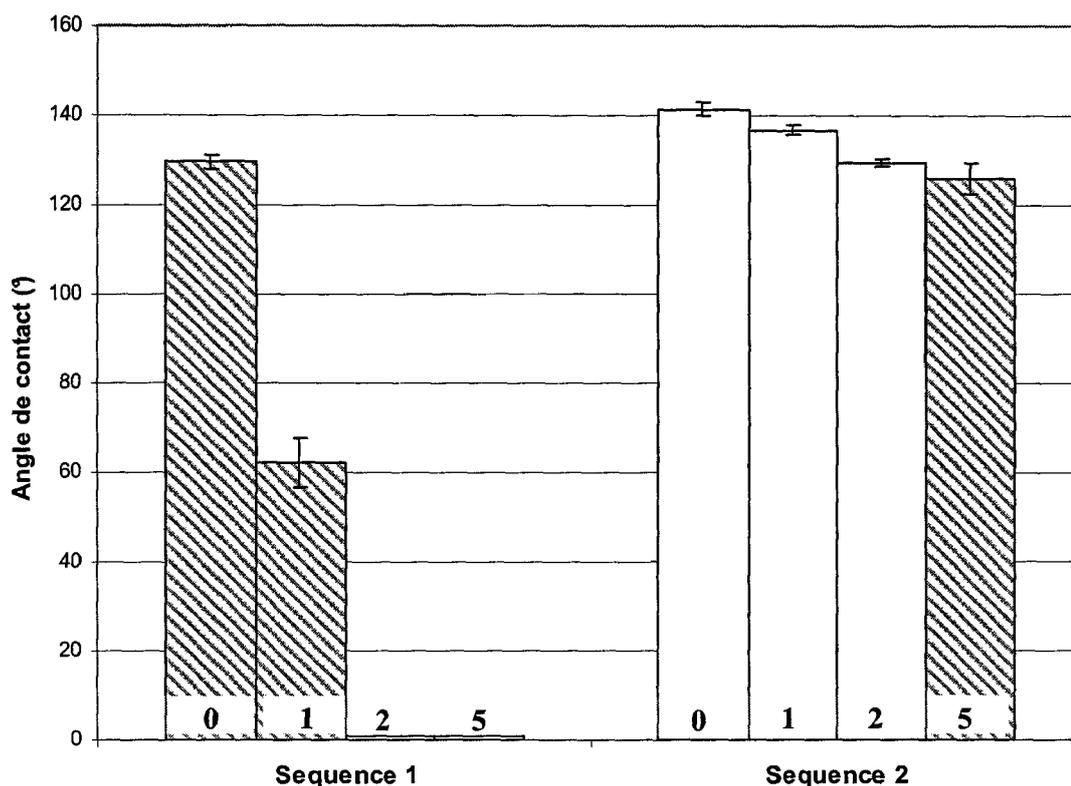


Figure 32 : Angles de contact avec l'eau obtenus pour le tissu B traité selon les séquences 1 et 2 le chiffre en bas indique le nombre de lavages et les hachures indiquent lorsque la goutte est absorbée en moins d'une minute

Le plasma a donc bien un impact sur l'aérosol puisque sans la décharge plasma le dépôt de fluoropolymère ne tient pas bien à la surface du tissu alors que, lorsque l'aérosol est pulvérisé dans la décharge, le tissu reste déperlant jusqu'au cinquième cycle de lavage. Il y a donc bien activation du fluoropolymère par la décharge plasma, ce qui permet d'obtenir une liaison plus importante entre le PET et le fluoropolymère.

Il est donc clair qu'un simple pré-traitement du tissu B par une décharge plasma seule ne permet pas l'accroche du fluoropolymère pulvérisé seul par la suite.

VI-3. Méthodes de réticulation

Certaines études démontrent la possibilité de réticuler des monomères (acrylique, styrène, monomères siliconés ou fluorés) directement par plasma en profitant de l'excitation obtenue par le plasma mais aussi des rayonnements UV accompagnant ce plasma. Dans tous les cas, les réticulations s'effectuent grâce à des machines plasma à pression réduite. [22, 23, 24]

Trois types de réticulation ont été testés sur le tissu B. La première (séquence 2) consiste à une thermo-réticulation à 180°C pendant 2 minutes, pour la seconde (séquence 3) la réticulation du fluoropolymère est supposée s'effectuer directement dans la décharge

plasma et la dernière (séquence 4) consiste en une réticulation par une simple décharge plasma sur le fluoropolymère préalablement déposé sous forme d'un aérosol (Tableau 2).

	Dépôt du fluoro-polymère	Type de réticulation
Séquence 2	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;">Plasma 60 kJ/m²</div> <div style="font-size: 24px; margin-right: 10px;">→</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;">Plasma 60 kJ/m² + Pulvérisation</div> <div style="font-size: 24px;">→</div> </div>	Thermo-réticulation : 2 min à 180°C
Séquence 3		aucune
Séquence 4		Plasma 60 kJ/m ²

Tableau 12 : Séquences de traitements réalisées sur le tissu B

Seuls les traitements effectués grâce à la séquence 2 sont stables après plusieurs lavages puisque l'angle de contact avec l'eau reste élevé. Par contre, après le 5^{ème} lavage la goutte est absorbée par le tissu malgré son angle de contact de 130° environ. Les autres séquences donnent des angles de contact plus faibles même avant lavage et la goutte y est absorbée rapidement. Dès le premier lavage l'absorption est tellement rapide qu'il n'est pas possible de mesurer l'angle de contact avec la méthode de la goutte posée (Figure 33).

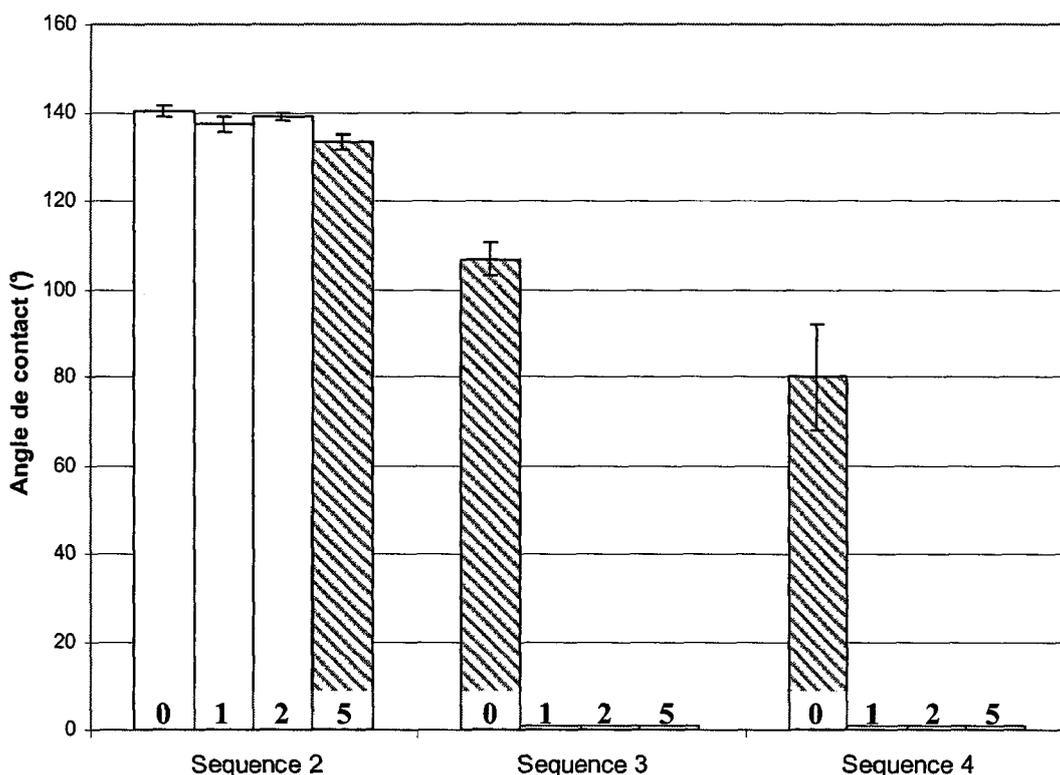


Figure 33 : Angles de contact avec l'eau obtenus pour le tissu B traité selon les séquences 1, 2 et 3 le chiffre en bas indique le nombre de lavages et les hachures indiquent lorsque la goutte est absorbée en moins d'une minute

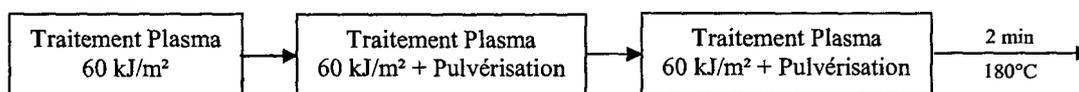
C'est donc la thermo-réticulation qui est la plus efficace. Notre système de traitement par plasma seul ne permet pas de réticuler le fluoropolymère. Dans la littérature, les systèmes permettant la réticulation de monomères sont le plus souvent sous vide ce qui implique des

temps de traitement beaucoup plus longs que dans notre cas. Notre type de traitement est sûrement trop rapide pour qu'une réticulation par plasma puisse avoir lieu.

VI- 4. Pré-traitement par plasma avant pulvérisations

Lors des études précédentes, chaque séquence comportait un pré-traitement par plasma permettant l'activation de la surface. Nous réaliserons des traitements une fois avec pré-traitement plasma (séquence 2) et une autre fois sans (séquence 6) afin de déterminer si ce pré-traitement a un impact sur la tenue du fluoropolymère (Figure 34). Cette étude a été réalisée sur le tissu A et B.

SEQUENCE 2:



SEQUENCE 6:

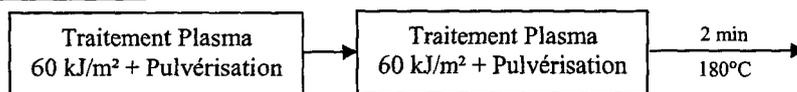


Figure 34 : Séquences de traitements réalisées sur les tissus A et B

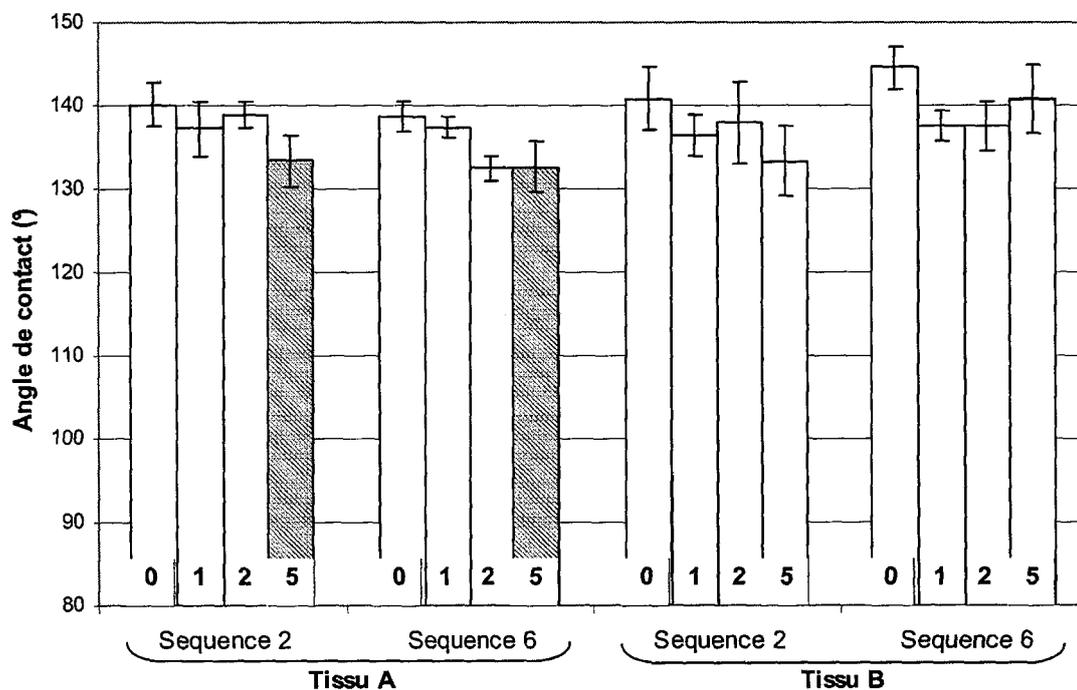


Figure 35 : Angles de contact avec l'eau obtenus pour les tissus A et B traités selon les séquences 2 et 6 le chiffre en bas indique le nombre de lavages et les hachures indiquent lorsque la goutte est absorbée en moins d'une minute

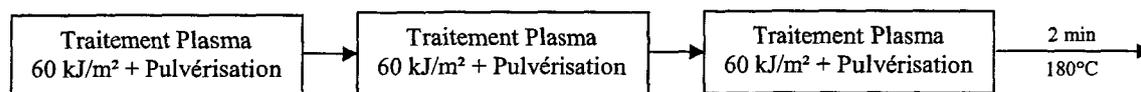
Que les tissus soient traités par la séquence 2 ou 6, les résultats concernant les angles de contact sont similaires (*Figure 35*). Le pré-traitement par plasma pour l'activation de la surface polymérique n'est donc pas nécessaire. Il semble donc que les traitements plasma avec pulvérisation active la surface ainsi que le polymère présent dans l'aérosol. Le fait que la matière soit initialement hydrophile (Tissu A) n'apporte donc rien à la tenue de l'apprêt fluoré.

Le fait que la goutte d'eau soit absorbée par le tissu A après 5 lavages, alors que pour le tissu B il n'y a pas d'absorption, provient surtout de la structure du tissu et non du traitement en lui-même.

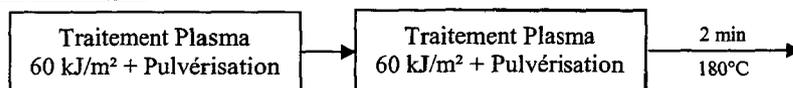
VI- 5. Influence du nombre de traitements plasma avec pulvérisations

La quantité de fluoropolymère déposée à la surface du tissu influe grandement sur la qualité de l'effet hydrophobe obtenu. Le tissu B a donc été traité par les séquences 5, 6 et 7 qui se différencient par le nombre de passages dans la décharge avec pulvérisation d'aérosol.

SEQUENCE 5:



SEQUENCE 6:



SEQUENCE 7:

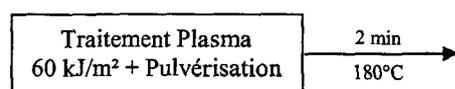


Figure 36 : Séquences de traitements réalisées sur le tissu B

Juste après les traitements, que le tissu B soit traité avec un, deux ou trois passages dans le plasma avec pulvérisation, le tissu possède un angle de contact vis à vis de l'eau d'environ 140° (*Figure 37*). La principale différence entre les séquences 5, 6 et 7 est la tenue aux lavages des traitements. Pour la séquence 5, même après 5 lavages, la surface reste hydrophobe avec un angle vis à vis de l'eau de 135° environ. Par contre pour la séquence 6, après le 5^{ème} lavage, l'angle de contact est toujours important (environ 130°) mais la goutte d'eau est absorbée en moins d'une minute par le tissu. La séquence 7 offre quant à elle un angle de contact élevé juste après traitement mais dès le premier lavage cet angle diminue fortement et la goutte est absorbée rapidement.

Des analyses par X.P.S. ont été réalisées sur le tissu B vierge, traité plasma à 60 kJ/m² (soit 1000 W – 2 m/min) et traité par la séquence 6.

Après un simple traitement plasma sous air à 60 kJ/m², il y a une augmentation de l'intensité des pics entre 286 et 290 eV (*Figure 38*). Cette augmentation révèle un accroissement du nombre de groupements oxydés à la surface du tissu de PET comme observée dans l'étude précédente (§ I- 3). En effet, le taux d'oxygène à la surface du tissu passe de 24,4 à 36,4 % (*Tableau 13*). Il en résulte donc une diminution de l'angle de contact avec l'eau du tissu et la création de groupements polaires de type hydroxyle (à 286 eV) et acide carboxylique (à 288,9 eV).^[5, 6, 7]

	C (%)	O (%)	N (%)	F (%)	angle de contact (°)
Non traité	75,6	24,4	0,0	0,0	70
Traité plasma (60 kJ/m²)	62,7	36,4	0,9	0,0	43
Traité par la séquence 6	50,4	15,4	0,0	34,2	142

Tableau 13 : Composition chimique obtenue par XPS du tissu B vierge et après divers traitements ainsi que son angle de contact vis à vis de l'eau

Après un traitement du tissu B avec la séquence 6, il y a une grande modification de la structure chimique de la surface du tissu. En effet les analyses par XPS ont montré l'apparition d'une nouvelle large bande d'énergie entre 289 et 295 eV sur le spectre C1s (*Figure 38*). Les pics compris dans cet intervalle représentent des carbones liés à un ou plusieurs atomes de fluor. Dans la littérature^[25, 26, 27 et 28], les énergies de liaison des carbones liés à du fluor sont de 291,9 eV pour les groupements –CF₂– et 294,2 eV pour les groupements –CF₃. Après ce type de traitement la concentration en fluor à la surface du tissu atteint 34,2 % et l'angle de contact de l'eau sur cette surface atteint 142° (*Tableau 13*).

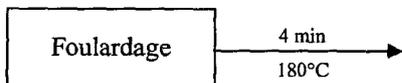
VI- 6. Pré-traitement par plasma avant foulardage

Lors de cette étude sur le tissu B, la technique de traitement classique c'est à dire par foulardage sera comparée aux traitements plasma avec pulvérisation du fluoropolymère (séquences 8 et 9). Les séquences 10 et 11 associent ces deux méthodes (*Figure 39*). Dans cette étude, nous ne mesurerons pas l'angle de contact entre l'eau et la surface du tissu mais le pouvoir déperlant du tissu envers l'eau par spray tests.

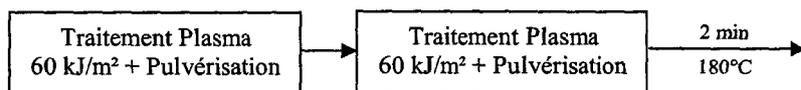
Le tissu traité par la séquence 8 possède une cotation au spray test de 5. A partir de 10 lavages, cette cotation diminue pour atteindre une valeur de 4 et de 3 après 20 lavages. Avec la séquence 9, malgré un angle de contact de l'eau de 140° environ, le tissu n'est pas

déperlant puisque sa cotation au spray test est de 2 et, après lavage, la cotation est totalement nulle (Figure 40).

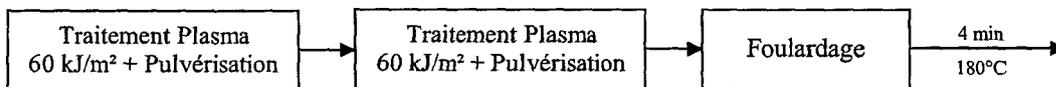
SEQUENCE 8:



SEQUENCE 9:



SEQUENCE 10:



SEQUENCE 11:

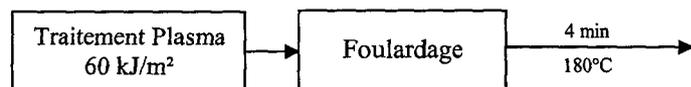


Figure 39 : Séquences de traitements réalisées sur le tissu B

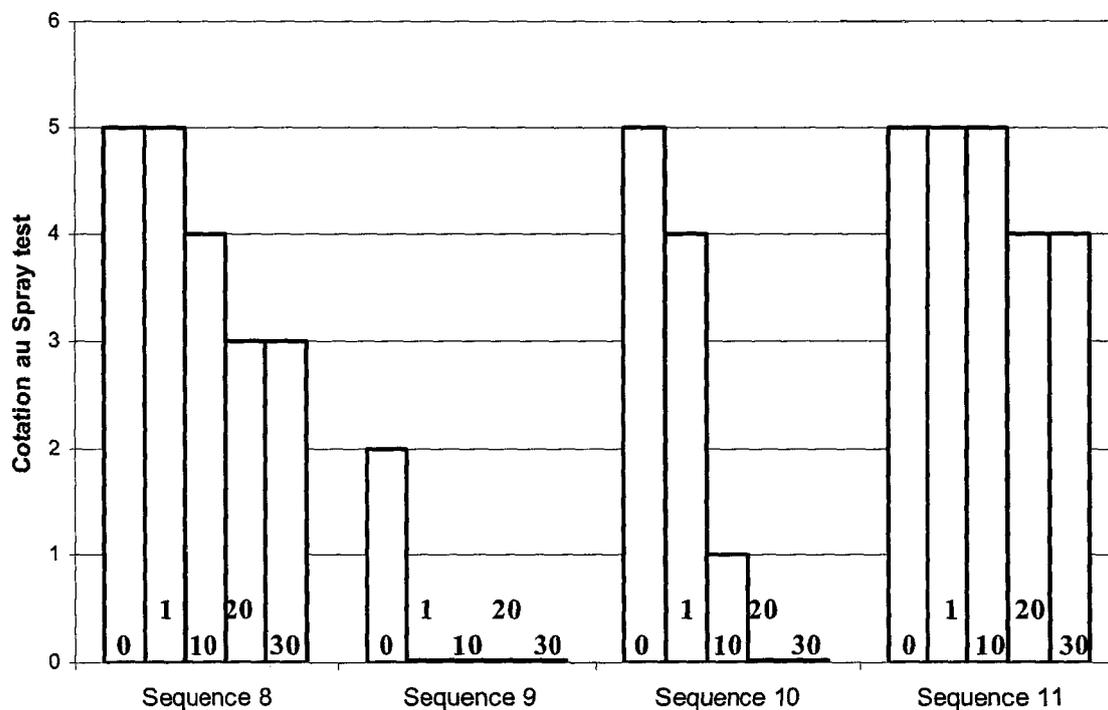


Figure 40 : Cotations au spray test obtenues pour le tissu B traité par les séquences 8, 9, 10 et 11, le chiffre en bas indique le nombre de lavages

Les traitements avec la séquence 10 offrent des propriétés déperlantes au tissu B. Mais ces propriétés ne sont pas résistantes aux lavages puisque dès le premier la cotation passe de 5 à 4 puis devient nulle dès le 20^{ème} lavage (*Figure 40*). Avec la séquence 11, le tissu B devient déperlant et le traitement est résistant aux lavages puisque la cotation au spray test est de 5 jusqu'aux 20 premiers lavages et passe à 4 pour 20 à 30 lavages.

Avec la séquence 10, le tissu a subi un pré-traitement par plasma avec pulvérisation avant le foulardage. Mais ce pré-traitement a rendu le tissu hydrophobe ce qui a pour effet de diminuer le taux d'emport lors du foulardage (*Tableau 14*). Pour les traitements avec la séquence 11, le pré-traitement est un traitement plasma à 60 kJ/m². Grâce à ce traitement la surface devient oxydée et hydrophile, ce qui permet d'obtenir un taux d'emport plus important lors de l'étape de foulardage.

Taux d'emport (%)	
Séquence 8	52,6
Séquence 10	41,2
Séquence 11	59,7

Tableau 14 : Valeurs des taux d'emport lors des foulardages avec les séquences 8, 10 et 11

Le taux d'emport correspond à la quantité de liquide emporté par le tissu lors de l'étape de foulardage. Ce taux se calcule de la manière suivante :

$$\text{Taux d'emport} = \frac{\text{Poids humide} - \text{Poids sec}}{\text{Poids sec}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Le fait qu'un pré-traitement par plasma avant foulardage (séquence 11) donne une meilleure tenue du traitement aux lavages qu'un simple foulardage (séquence 8) est donc principalement dû à l'augmentation du taux d'emport. De ce fait, les tissus pré-traités par plasma emportent plus de produits chimiques. Il en résulte donc une quantité plus importante de fluoropolymère en surface.

VI- 7. Conclusion

Les pulvérisations d'une dispersion de fluoropolymères dans la décharge plasma permettent de fixer le fluoropolymère à la surface du tissu. Notre système plasma par contre ne permet pas de réticuler ce fluoropolymère. Une thermo-réticulation est donc nécessaire. Néanmoins contrairement aux traitements classiques par foulardage, il n'est pas nécessaire de sécher le tissu avant réticulation puisque la quantité pulvérisée est très faible. Le tissu devient donc hydrophobe mais la quantité de fluoropolymère déposée est tellement faible qu'il n'est pas déperlant.

L'utilisation des traitements plasma en tant que pré-traitement avant foulardage permet de rendre la matière hydrophile ce qui permet l'obtention d'un taux d'emport plus important. Ceci entraîne donc une tenue aux lavages plus importante.

- ¹ S. Wu, *Surface and Interfacial Tensions of Polymers, Oligomers, Plasticizers, and Organic Pigments*, in: *Polymer Handbook (Fourth Edition)*, J. Brandrup, E. H. Immergut et E. A. Grulke (eds.), pp. VI/521–VI/541, John Wiley and Sons Inc (1999)
- ² J. Briant, in : *Phénomènes d'interface, agents de surface*, Ed Technip, (1989)
- ³ J.X. Lia, J. Wanga, L.R. Shenb, Z.J. Xub, P. Lia, G.J. Wana et N. Huanga, *The influence of polyethylene terephthalate surfaces modified by silver ion implantation on bacterial adhesion behaviour*, *Surface and Coatings Technology* 201 (19-20), pp. 8155-8159 (2007)
- ⁴ T.S. Meirona et I.S. Saguy, *Wetting properties of food packaging*, *Food Research International* 40(5), pp. 653-659 (2007)
- ⁵ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectrique barrier discharge. Part I*, *Applied Surface Science* 221(1-4), pp. 203-214 (2004)
- ⁶ G. Borcia, C.A. Anderson et N.M.D. Brown, *The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectrique barrier discharge. Part II*, *Applied Surface Science* 225(1-4), pp. 186-197 (2004)
- ⁷ C.Wang et X. He, *Polypropylene surface modification model in atmospheric pressure dielectrique barrier discharge*, *Surface Coatings Technology* 201(6), pp. 3377-3384 (2006)
- ⁸ S. Fourdrin, *Optimisation du procédé de fabrication des non-tissés liés par voie chimique : Caractérisation de la réticulation du liant et étude des mécanismes d'adhésion fibre/liant*, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille 1, (2004)
- ⁹ A. Tomanek, *Silicones & industrie*, pp. 42-48, Polytechnica (Eds) (1995)

- ¹⁰ A. Descoeurdes, Ch. Hollenstein, G. Walder et R. Perez, *Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 4066-4073 (2005)
- ¹¹ P. Lukes et B. R. Locke, *Plasma chemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor*, Journal of Physics D : Applied Physics **38**, pp. 4074-4081 (2005)
- ¹² K.G. Melikhov, A.M. Shterenberg et V.I. Zyn, *Formation of surface relief in plasma polymerized films*, Journal of Physics D : Applied Physics **39**, pp. 944-949 (2006)
- ¹³ M.M. Hossain, A.S. Herrmann et D. Hegemann, *Plasma hydrophilization effect on different textile structures*, Plasma processes polymers **3**, pp. 299-307 (2006)
- ¹⁴ M.M. Hossain, D. Hegemann, A.S. Herrmann et P. Chabreck, *Contact angle determination on plasma-treated poly(ethylene terephthalate) fabrics and foils*, Journal of applied polymer science **102**, pp. 1452-1458 (2006)
- ¹⁵ M. Keller, A. Ritter, P. Reimann, V. Thommen, A. Fischer et D. Hegemann, *Comparative study of plasma-induced and wet-chemical cleaning of synthetic fibers*, Surface coating technology **200**, pp. 1045-1050 (2005)
- ¹⁶ D. Sun et G.K. Stylios, *Effect of Low temperature plasma treatment on the scouring and dyeing of natural fabrics*, Textile Research Journal **74(9)**, pp. 751-756 (2004)
- ¹⁷ R. Zhao, L.C. Wadsworth, D. Zhang et C. Sun, *Plasma treatment effects on dyeing properties and surface characteristics of PET spunbond fiber*, AATCC Review, pp. 21-24, (2003)
- ¹⁸ J. Yip, K. Chan, K.M. Sin et K.S. Lau, *Study of physico-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 1 : Effect of tetrafluoromethane low temperature plasma*, Coloration Technology **118**, pp. 26-30 (2002)
- ¹⁹ Accessible sur le site internet de DAIKIN à la page :
<http://www.daikin.com/chm/pro/kasei/unidyne/index.html> (2007)

- ²⁰ T. Wakida, T. Goto, H.Li, T. Sato, M. Lee et J. Chen, *Effect of washing and subsequent heat treatment on the water repellency of PET fabric and film treated with carbon tetrafluoride and trifluoromethane low temperature plasmas*, Sen'i Gakkaishi **50(11)**, pp. 533—537 (1994)
- ²¹ S. Arunyadej, R. Mitchell, J. Walton et C.M. Carr, *An Investigation into the effect of laundering on the repellency behaviour of a fluorochemical-treated cotton fabric*, Journal of Textile Institute **89 Part 1(4)**, pp. 696—702 (1998)
- ²² M.J. Tsafack, *Polymerization and surface modification by low pressure plasma technique*, European Physical Journal - Applied physics **26**, pp. 215-219 (2004)
- ²³ K.G. Melikhov, A.M. Shterenberg et V.I. Zyn, *Formation of surface relief in plasma polymerized films*, Journal of Physics D : Applied Physics **39**, pp. 944-949 (2006)
- ²⁴ V. Cech, J. Studynka, N. Conte et V. Perina, *Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane*, Surface and coatings technology **201(9-11)**, pp. 5512-5517 (2006)
- ²⁵ Y. Kano, S. Akiyama et T. Kasemura, *Surface enrichment in blends of poly(ethylacrylate) with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoroacetone)*, International Journal of Adhesion and adhesives **17**, pp. 207-212 (1997)
- ²⁶ B.R. Strohmeier, *Evaluation of polymeric standard reference materials for monitoring the performance of X-ray photoelectron spectrometers*, Applied Surface Science **47**, pp. 225-234 (1991)
- ²⁷ M.A. Golub et R.D. Cormia, *ESCA study of poly(vinylidene fluoride) tetrafluoroethylene-ethylene copolymer and polyethylene exposed to atomic oxygen*, Polymer **30**, pp. 1576-1581 (1989)
- ²⁸ R. Prat, Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki et M. Kodama, *Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge*, Polymer **41**, pp. 7355-7360 (2000)

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de mes travaux de DEA, le GEMTEX a décidé d'investir dans un équipement de traitement plasma et le choix s'est tourné vers la technologie proposée par l'entreprise AHLBRANDT SYSTEM. Cette machine, la « coating star », offre des possibilités de traitement à pression atmosphérique avec comme gaz plasmagène l'air ambiant. Il est donc possible de réaliser des traitements à la continue qui permettent un gain de temps énorme pour les industriels. De plus c'est une technologie peu onéreuse et écologiquement propre car elle ne nécessite pas d'apports gazeux ni aqueux. L'objectif de cette thèse était d'étudier l'intérêt de cette technique de traitement de surface dans le domaine textile.

La recherche bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité des traitements plasma. Complexité essentiellement due au nombre important de machines existantes permettant les traitements par plasma et donnant des résultats différents, mais aussi due au nombre assez conséquent de facteurs influençant le traitement (nature chimique et propriétés physico-chimiques du polymère, nature du gaz plasmagène, structure du média à traiter ...).

Dans un souci d'une meilleure compréhension des interactions plasma/matière, l'étude a été effectuée sur un film de poly(propylène). Ce choix a été réalisé pour deux principales raisons : le film de poly(propylène) a une structure simple et lisse mais c'est aussi un polymère de structure chimique simple ne possédant que des carbones et des hydrogènes. Il a été mis en évidence que les traitements par plasma atmosphérique utilisant de l'air comme gaz plasmagène augmentent l'énergie de surface du poly(propylène) de façon significative la faisant passer de 33,7 à 50,2 mN/m. Cette augmentation est principalement due à une augmentation de sa composante polaire qui est la résultante de la création de groupements polaires de type hydroxyle, ester, aldéhyde et acide carboxylique. Après traitement, les atomes d'oxygène représentent 20 % des atomes présents en surface du polymère. Les paramètres de traitement (puissance électrique et vitesse) semblent intimement liés. Il est donc difficile de déterminer quel est, parmi ces deux paramètres, celui qui apporte le plus de modifications. Mais en toute logique, plus la vitesse de traitement est faible, plus l'oxydation est importante. Même constat pour la puissance électrique, plus elle est importante, plus l'oxydation est importante.

Malgré la stabilité apparente du traitement dans le temps, l'énergie de surface ne passant que de 50,2 à 46,6 mN/m en un mois, il semble qu'il y ait réduction des groupements oxydés dans le temps. Cette réduction a une cinétique différente suivant la profondeur où se trouve le

groupement oxydé. En effet les groupements présents à l'extrême surface seront réduits très rapidement (en quelques heures seulement) alors que ceux plus en profondeur mettront plus de temps. Il y a donc formation d'un gradient d'oxydation entre l'extrême surface et les couches plus en profondeur.

La topographie de surface se trouve elle aussi modifiée par ces traitements. La rugosité moyenne passe de 5,8 nm à 12,9 nm, soit une augmentation de 120 %. Cette augmentation de la rugosité est relativement faible comparée à des traitements corona ou plasma à pression réduite. Elle se caractérise par la formation de plateaux à la surface du film qui proviendraient d'un changement d'état du polymère au niveau des décharges. Ces modifications physiques ne semblent pas modifier le taux de cristallinité général du polymère puisque par DSC il semble inchangé. Nous pensons que le plasma modifie uniquement la cristallinité du polymère en extrême surface et donc que la DSC n'est pas suffisamment précise pour détecter cette variation. De plus, le traitement étant limité à l'extrême surface, les propriétés mécaniques des matériaux ne s'en trouvent pas modifiées. Des analyses par nano-indentation seraient à envisager pour approfondir l'étude.

Ce chapitre est donc le socle sur lequel a reposé la réflexion pour les applications textiles. En effet, il nous a permis de comprendre les phénomènes d'oxydation, de vieillissement et de modification de la topographie de surface mis en jeu ainsi que la prise en main de la machine.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur les modifications de surface par traitement plasma de différentes structures textiles. Nous avons également balayé un large spectre d'applications que peuvent offrir les traitements par plasma pour le textile.

Notre machine fonctionnant sous air, le principal impact des traitements est la création de groupements polaires à la surface des polymères. La nature chimique du polymère traité va jouer sur l'angle de contact minimum et sur le taux d'oxygène maximum pouvant être atteint après les traitements par plasma. Bien entendu les textiles ont des structures complexes à l'inverse des films plastique. La structure va avoir un impact sur la puissance de traitement nécessaire pour obtenir l'oxydation maximale en surface et sur la possibilité offerte au plasma de traiter les fibres présentes à « l'intérieur » du textile. Pour chaque porosité ou perméabilité de matériaux, une puissance de traitement critique a été mise en évidence. Cette puissance de traitement correspond à une puissance minimale à appliquer pour une optimisation de la modification de surface.

Des nontissés, présentant une porosité et une perméabilité à l'air identique mais une finesse de fibres différente, ont été traités dans les mêmes conditions. Cependant les résultats obtenus

montrent des résultats de capillarité différents. Il est évident que pour un nontissé ayant de plus grosses fibres, ces dernières seront moins nombreuses par unité de volume que pour un nontissé ayant des fibres plus fines. Ceci entraîne donc une surface spécifique plus faible et donc une superposition des fibres moins importante. Dans ce fait, nous avons supposé l'influence d'un effet d'ombrage qui serait moins important dans le cas des plus grosses fibres. Ainsi le traitement des fibres présentes à l'intérieur sera possible, ce qui entraîne une amélioration accrue de la capillarité.

L'augmentation de l'énergie ainsi que la rugosité de surface sont deux facteurs pouvant conduire à une amélioration de l'adhésion. L'étude de l'adhésion d'une résine siliconée fut donc réalisée sur un film et un tissu de poly(éthylène téréphtalate). Il est clair que l'adhésion est grandement améliorée lorsque le support est prétraité par plasma atmosphérique sous air puisque, dès les plus faibles puissances de traitement, la force d'adhésion augmente de 11500 % sur le film et de 100 % sur le tissu. Pour les nontissés, la résine siliconée fut utilisée comme liant chimique du voile. Nous avons pu constater une augmentation de l'ordre de 280 % de la résistance mécanique du voile imprégné lorsqu'un prétraitement par plasma a été effectué.

Les traitements plasma furent aussi utilisés comme prétraitements avant les opérations de teinture pour des tissus de poly(éthylène téréphtalate) et de poly(amide 6,6). Peu d'améliorations des propriétés de teinture ont été observées. Par contre il semblerait que l'affinité entre le bain de teinture et le tissu soit augmentée, ce qui améliore la cinétique de montée du colorant dans les fibres. Une meilleure maîtrise des groupements créés en surface des fibres serait la clef d'une meilleure accroche du colorant à la surface des fibres.

Nous avons aussi décrit l'utilisation de pulvérisations de liquides ou dispersions dans la décharge plasma. Nous avons tout d'abord remarqué que le fait de pulvériser de l'eau dans la décharge ne modifie pas l'efficacité du traitement et ne crée pas de nouveaux groupements fonctionnels à la surface. Il est donc clair que l'humidité de l'atmosphère n'influe pas énormément sur les modifications de surface apportées par les traitements plasma. De plus, l'utilisation de petites molécules pulvérisées dans la décharge ne modifie pas les propriétés de surface des matériaux.

Par contre si un polymère dispersé dans de l'eau est pulvérisé dans la décharge, il y a apport de nouvelles fonctions à la surface des matériaux traités. En effet, une dispersion de fluoro-polymères a été pulvérisée dans la décharge plasma lors du traitement d'un tissu de poly(éthylène téréphtalate) et nous avons mis en évidence le dépôt d'une nano-enduction de fluoro-polymère à la surface des fibres qui rend le matériau hydrophobe. Le plasma permet

donc d'activer à la fois la surface du tissu mais aussi le fluoro-polymère en dispersion et ainsi de réaliser un greffage à la surface du polymère. Le tissu après traitement est hydrophobe mais la quantité de fluoro-polymère est tellement faible qu'il ne possède pas de propriété déperlante. Les pulvérisations semblent donc une technique de greffage efficace avec des molécules assez grosses. Une meilleure compréhension du comportement des liquides dans la décharge serait idéale afin d'augmenter les taux de greffages et optimiser réellement le procédé. Un pré-traitement par plasma avant les étapes de foulardage permet d'améliorer la tenue de l'apprêt ainsi que le taux d'emport.

Ces travaux de thèse ont donc permis de démontrer de manière concrète et à une échelle « semi-industrielle » que les traitements par plasma ne sont pas limités à des études en laboratoire mais que la technique est exportable dans l'industrie textile. Nous avons pu ressentir un engouement certain des industriels du textile concernant ces études. Ceci était le but premier de nos travaux : étudier cette nouvelle technologie propre et la promouvoir auprès des industries.

Bien sûr tout n'a pas été fait. Nous nous sommes essentiellement attardé sur l'amélioration des propriétés de mouillage et d'adhésion des textiles synthétiques car c'est un problème récurrent pour les industriels du textile. Il est clair que notre système de traitement plasma semble une technique bien adaptée pour ce type de traitement car il n'utilise ni liquide ni produit chimique et ne nécessite donc aucune étape de séchage. De plus la machine peut être utilisée en continu ce qui permet un gain de temps considérable comparé aux plasmas à pression réduite.

Par contre il semblerait que la machine utilisée dans cette étude ait ses limites. En effet, il est beaucoup plus difficile, avec des systèmes plasma à pression atmosphérique, de travailler avec des gaz spéciaux (Ar, CF₄ ...) et donc de réaliser des greffages de groupements fonctionnels autre que des espèces oxydées.

Il est donc clair que chaque industriel doit adapter son équipement de traitement plasma suivant l'effet qu'il désire. Pour une simple oxydation des matériaux à un coût réduit, les traitements de type hybride décharges à barrière diélectrique/corona semblent idéals. D'autres études plus approfondies, comme par exemple une meilleure compréhension des interactions plasma/liquide pulvérisé, permettront d'améliorer ce système. En effet il sera possible de créer de nouveaux groupements chimiques à la surface des polymères et ainsi créer de nouvelles fonctionnalités. La voie est donc ouverte ... le meilleur est encore à venir.

**Etude des traitements par plasma à pression atmosphérique
Applications à l'industrie textile**

Résumé :

Les propriétés de surface des textiles sont des facteurs primordiaux quant aux propriétés finales du matériau. L'état de surface du textile déterminera ses caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes, sa capacité à offrir une bonne adhésion avec des enductions ou apprêts, une bonne affinité tinctoriale... Les techniques par plasma atmosphérique semblent efficaces pour la modification des surfaces polymériques car le traitement est rapide, peu onéreux et écologiquement propre.

Dans un premier temps, l'impact des traitements par plasma de type Décharges à Barrière Diélectrique (D.B.D.) sous air fut étudié sur un film de poly(propylène) qui présente une structure chimique simple et une surface lisse. L'oxydation de la surface du film ainsi que sa rugosité furent quantifiées. Un suivi du vieillissement du traitement fut réalisé.

Dans un second temps, en s'appuyant sur les résultats précédents, les traitements par plasma ont été utilisés pour traiter différentes structures textiles (film, non tissés et tissus) en poly(éthylène téréphtalate). L'impact du plasma appliqué sur ces différents matériaux a été étudié afin d'étudier l'influence des traitements sur leur énergie de surface, leur capillarité et leur propriété d'adhésion avec une enduction. Il a été mis en évidence que la nature chimique, la porosité et la perméabilité du média traité a une influence sur les propriétés finales obtenues et sur les conditions de traitement par plasma. Les traitements par plasma furent aussi utilisés comme prétraitements avant les opérations de teinture ou d'apprêtage grâce à des polymères fluorés.

**Study of atmospheric air plasma treatments
Applications to the textile field**

Abstract:

Surface properties of textile are important factors for the end-use materials properties. These surface properties determine the hydrophilic and hydrophobic behaviour of the materials and also their padding and coating adhesion as well as their dyeing behaviours. Atmospheric plasma treatments seem to be a good way to treat quickly, cheaply and ecologically polymeric surfaces.

First, the impact of atmospheric air Dielectric Barrier Discharge (D.B.D.) plasma treatments were studied on a poly(propylene) film. A surface oxidation and a roughness modification were observed. The ageing of these modifications was follow.

Then, according with the previews results, plasma treatments were used to treat various poly(ethylene terephthalate) textiles (Film, nonwovens, fabrics). The plasma treatment influences on the surface energy, capillarity and adhesion properties were checked for each textile. This work shows that the polymer chemistry, the porosity and the air permeability have an influence on the final properties and on the plasma treatment power needed to reach them. Plasma treatments were also used as a pre-treatment before dyeing or fluoro-polymer padding processes.

Discipline : Sciences des matériaux

Mots-clés : Plasma, Textile, Traitement de Surface (*Surface Treatment*), Mouillage (*Wetting*), Capillarité (capillarity), Adhésion (*Adhesion*), Topographie de surface (*Surface Topography*), Teinture (*Dyeing*), Vieillissement (*Ageing*)

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX)

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)

2 allée Louise et Victor Champier - BP 30329 - 59056 ROUBAIX

Tel : +33.(0)320.256.456 – Fax : +33.(0)320.272.597

