

MODIFICATION DES PROPRIETES ADHESIVES DU POLYETHYLENE DANS
UNE DECHARGE COURONNE POUR DIFFERENTES ATMOSPHERES DE GAZ

J. Amouroux, M. Tran, M. Goldman

Laboratoire de Physique des Décharges (ER 114 du C.N.R.S.)
E.S.E. - Plateau du Moulon - 91190 GIF/YVETTE FRANCE

ABSTRACT

Notre étude consiste à étudier la corrélation entre la transformation physicochimique du polyéthylène obtenue par l'action de la décharge couronne et sa mouillabilité. Dans ce but, plusieurs atmosphères de décharge constituées d'un gaz unique ou un mélange gazeux ont été employées afin de fixer différents groupes chimiques et d'étudier leur influence sur la mouillabilité du polyéthylène. Les gaz oxygénés tels que air, N_2O ont été choisis pour fixer l'oxygène et les hydrocarbures fluorés pour fixer le fluor.

1. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE DE MESURE

1.1) Dispositif expérimental - L'étude a été réalisée avec un film de polyéthylène biétrié, de basse densité, son épaisseur étant 60 μm . Les essais ont été effectués en plaçant les échantillons de polyéthylène sur un cylindre métallique en rotation ; le cylindre a une longueur de 11 cm et un diamètre de 6,3 cm, sa rotation étant de 4 tours/mn (80 cm/mn). La décharge couronne est établie entre le cylindre et un fil en molybdène ($\phi = 250 \mu m$) placé parallèlement à une génératrice du cylindre. Le fil est porté à une haute tension alternative et le cylindre étant à la masse, l'ensemble fil-cylindre est placé dans une enceinte étanche à circulation continue de gaz afin de travailler en atmosphère contrôlée (fig. 1).

1.2) Techniques de mesure - Pour étudier la transformation chimique et la mouillabilité du polyéthylène, nous avons choisi respectivement la méthode ESCA (1) (Spectroscopie de photoélectrons à rayons X) et la méthode de l'angle de contact afin de mesurer les modifications superficielles engendrées par la décharge couronne. Par l'emploi de deux liquides distincts (eau et formamide) il est possible de déterminer la composante polaire γ_s^p et de dispersion γ_s^d de la tension superficielle du polyéthylène γ_s dont la mouillabilité dépend directement (2).

2. - ETUDE EXPERIMENTALE EN ATMOSPHERE OXYGENEE

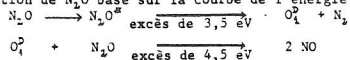
2.1) Air - Dans le cas où l'atmosphère de la décharge est l'air ambiant, nous observons notamment la fixation du groupe carbonyle C = O dont la quantité est représentée par le taux d'oxygène sur carbone O/C.

L'ensemble de l'oxygène réactif de l'atmosphère de décharge sous forme moléculaire (électronique ou vibrationnel) atomique (O^D , O^F) ou ions (O_2^+ , O_2^-) est probablement responsable de la formation du groupe carbonyle. Toutefois, l'oxygène dissous dans le polyéthylène lors de son élaboration, activé ensuite par la décharge pourrait en être la cause.

L'étude du taux O/C et du travail d'adhésion $\gamma_1(1 + \cos \theta)$ en fonction des paramètres physiques de décharge tels que le courant, la distance interélectrodes, le temps de traitement, aboutit à la conclusion suivante : l'oxydation et la mouillabilité obtenues sur le polyéthylène sont proportionnelles au courant de la décharge et décroissent rapidement lorsque la distance interélectrodes croît (3).

Ces résultats obtenus avec une décharge dans l'air ambiant (température : 20 - 23°C, humidité relative : 40 - 45 %) nous permettent de fixer convenablement les paramètres physiques pour l'étude des groupes chimiques fixés en fonction de l'atmosphère de décharge (fig. 2).

2.2) Air + N_2O - Les expériences sont réalisées en décharge alternative de géométrie fil-cylindre précédemment décrite pour un mélange N_2O /Air de composition variable. I_{cy} = 100 μA ; d = 2 mm ; t = 8 mn ; mélange N_2O /Air = 0 à 1/4. L'analyse ESCA montre la présence des groupes C = O, NO_2 et NH_2 . Les rapports de O/C et NO_2 /C augmentent linéairement avec la proportion de N_2O dans l'air ; ce résultat s'explique par le mécanisme de décomposition de N_2O basé sur la courbe de l'énergie potentielle de la molécule N_2O (4).



Ainsi, O_1^+ et NO seraient respectivement responsables de la formation du groupe C = O et NO_2 .

La teneur de l'espèce amine (NH_2/C) restant inchangée en fonction de la composition du mélange, sa formation s'expliquerait par l'apparition d'hydrogène au niveau de la chaîne polymérique et sa disparition par des processus d'oxydation de la fonction amine par l'oxygène atomique (fig. 3).

3. - ETUDE EXPERIMENTALE EN ATMOSPHERE D'HYDROCARBONE HALOGENE (FREON)

L'utilisation des hydrocarbures halogénés permet d'une part de comparer l'aptitude à la fixation des halogènes Br, Cl, F sur le polyéthylène et d'autre part de choisir l'hydrocarbure fluoré qui conduit à la meilleure fixation du fluor pour l'étude de la mouillabilité.

- La comparaison entre Brome et Chlore (mélanges CBrF_3/Air et CClF_3/Air) et entre Chlore et Fluor (mélanges $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Air}$) montre que l'aptitude à la fixation des halogènes sur le polyéthylène varie dans l'ordre décroissant de l'énergie de la liaison Carbone-Halogène : Fixation de $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ (tableau 1 et fig. 4).

- Dans la série des fréons utilisés ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, $\text{CClF} = \text{CF}_2$, CClF_3 , CBrF_3 , CCl_2F_2 , CF_2) la fixation de fluor est d'autant plus facile que cet élément est entouré par des groupes dont l'énergie de liaison est relativement faible par rapport au reste de la molécule du gaz employé. La fixation du fluor décroît lorsque l'énergie de liaisons des groupes voisins du fluor croît selon l'ordre suivant (6) :

L'énergie de liaison $\text{C} - \text{F} > \text{C} - \text{C} > \text{C} - \text{Cl} > \text{C} - \text{Br} > \text{C} = \text{C}$ (fig. 5).

Les essais ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

Proportion Fréon/Air : 0 à 1/2 ; $I_{\text{app}} = 100 \mu\text{A}$; $d = 2 \text{ mm}$; $t = 8 \text{ mm}$.

Ces résultats ont mis en évidence le rôle important de l'atmosphère de décharge qui assure le transfert de l'énergie de décharge vers la surface traitée.

4. - APPLICATIONS DE LA DECHARGE AU PROBLEME DE L'ADHESION

L'adhésion est un terme très général pour désigner le phénomène qui assure le contact superficiel entre deux matériaux appelés adhérent et adhérent. La mouillabilité est l'adhésion entre deux phases liquide et solide.

Il y a trois contributions principales de l'adhésion : mécanique, physique et chimique. Dans le cas de traitement par la décharge couronne, ces contributions sont représentées respectivement par la porosité, les charges électrostatiques et les liaisons chimiques dont nous allons vérifier rapidement l'existence par les résultats expérimentaux.

- Aspect mécanique. Il faut faire un traitement de longue durée (heures - jours) pour pouvoir relever des modifications notables de la surface du polyéthylène (5). Par contre, une mesure de la porosité au CO_2 indique une augmentation de la porosité des échantillons dans le cas des traitements dans l'air et dans CCl_2F_2 pur

Conditions de traitement		Perméabilité (25°C) cc(PTS)/cm ² seg cmHg
Non traité		17,67
Traité à l'air	tension continue $I = +11 \mu\text{A}$, $d = 5 \text{ mm}$, $t = 10'$	19,80
Traité à CCl_2F_2	tension alternative $I = 100 \mu\text{A}$, $d = 5 \text{ mm}$, $t = 8'$	19,33

- Aspect électrostatique : Pour un échantillon traité en tension continue en alternative, la mesure de la mouillabilité en fonction du temps après le traitement montre que sa décroissance est très rapide. Toutefois dans le cas d'une décharge en tension continue, la variation de mouillabilité est plus rapide et traduit le rôle des charges électrostatiques déposées à la surface du matériau. En plus, la décroissance obtenue dans les deux cas traduit la disparition des fonctions peroxydes en fonction du temps (fig. 6 et 7)

- Aspect chimique : La fonction de l'oxygène et du fluor a permis de constater que la mouillabilité du polyéthylène peut être modifiée de manière spécifique selon la nature et la quantité de l'espèce chimique greffée à la surface de celle-ci. En effet, comme le montrent les figures 8 et 9, les groupes carbonyles ont tendance à améliorer la mouillabilité et les fluors à la diminuer. La liaison chimique a un effet marquant sur la composante poilaire de la tension superficielle qui semble plus déterminant pour caractériser la mouillabilité du polyéthylène.

5. - CONCLUSION

Outre les paramètres physiques de décharge tels que courant, distance interélectrodes dont les rôles sont déterminants dans un traitement à l'air ambiant, l'atmosphère de décharge est un paramètre unique et indispensable pour la fixation sélective des espèces chimiques sur la surface du polyéthylène. Les mélanges $\text{N}_2\text{O}/\text{Air}$ font apparaître le rôle de O_4 et NO dans la formation des groupes $\text{C} = \text{O}$ et NO_2 respectivement. Les différents

fréons utilisés ont permis de classer une aptitude de fixation des halogènes dans l'ordre Br, Cl, F. La nature de la molécule de gaz de départ la plus favorable à la fixation du fluor est liée à l'existence des doubles liaisons. La mesure de la mouillabilité des échantillons traités permet de distinguer l'effet chimique et le rôle des charges électrostatiques. L'effet chimique est durable et peut être amélioré ou diminué par une atmosphère oxygénée ou fluorée. Toutefois, l'oxygène et le fluor greffés affectent surtout la composante polaire de la tension superficielle du polyéthylène.

REFERENCES

- (1) K. Siegbahn, "ESCA : Atomic, Molecular and Solid State Structure by means of Electron Spectroscopy" (Almquist and Wiksells, Stockholm, 1967)
- (2) D.H. Kaelble, "Physical Chemistry of adhesion" (Wiley Interscience, 1971)
- (3) J. Amouroux, M. Tran, M. Goldman, "Effects of a corona discharge on a polyethylene film" (Table Ronde Intern. sur les traitements de surface et la polymérisation par plasma - Limoges, juillet 1977).
- (4) O. Kajimoto, R.J. Cvetanovic, The Journal of Chem. Physics, vol. 64, 3, 1976
- (5) C.Y. Kim, D. A. I. Goring, J. Appl. Polym. Science, 15, p. 1357, 1971.
- (6) H. Yasuda, T.S. Hsu, J. of Polym. Sci. Chem. 15, p. 81, 1977.

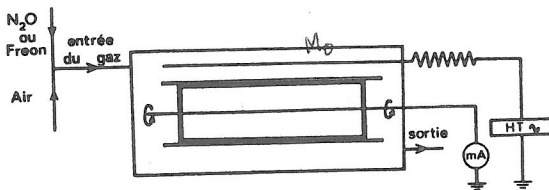


Fig. 1. Schéma du dispositif de la décharge type fil-cylindre en atmosphère contrôlée.

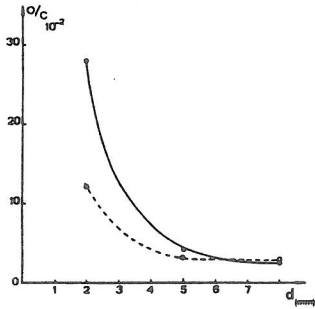


Fig. 2. Variation du rapport O/C en fonction de la distance interélectrodes
 — $V = 8 \text{ KV}$, $t = 7 \text{ mm}$ (28 tours)
 --- rapport O/C ramené à un courant constant $I_{\text{cylindre}} = 50 \mu\text{A}$

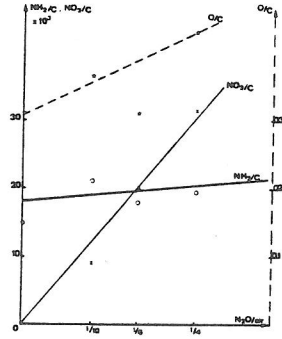


Fig. 3. Variation des rapports O/C, NH_2/C , NO_2/C , en fonction de la proportion du mélange $\text{N}_2\text{O}/\text{Air}$.

Tableau n° 1
 Mélange Fréon/Air = $\frac{1}{4}$; $I_{\text{cylindre}} = 100 \mu\text{A}$; $t = 8 \text{ mm}$; $d = 2 \text{ mm}$

X/C \ Gaz	CBrF_3/Air	CClF_3/Air	$\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Air}$
O/C	0,26	0,34	0,38
N/C $\times 10^3$	10,50	15	15
Br/C $\times 10^3$	41	-	-
Cl/C $\times 10^3$	-	27,75	40
F/C $\times 10^3$	19,56	31,56	2,46

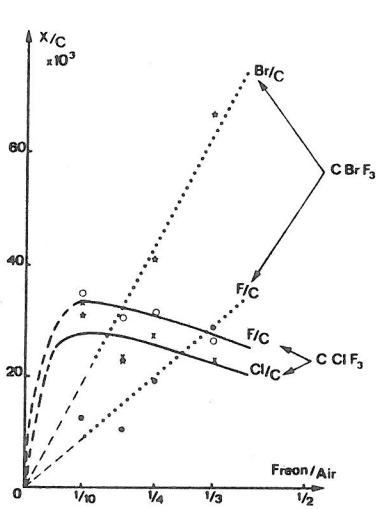


Fig. 4. Comparaison de l'aptitude à la fixation de Br et Cl par deux gaz $CBrF_3$ et $CClF_3$.

$I=100\mu A$; $d=2mm$; $t=8mm$.

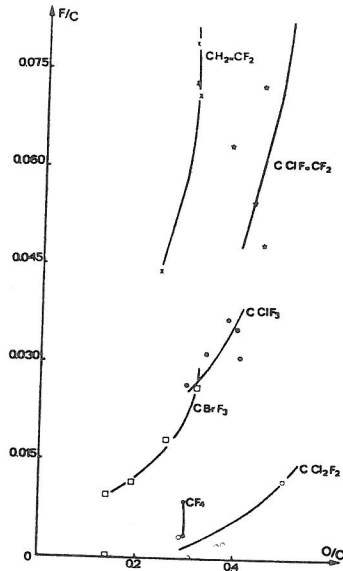


Fig. 5. Fixation du fluor en fonction de l'oxygène pour différents fréons utilisés.

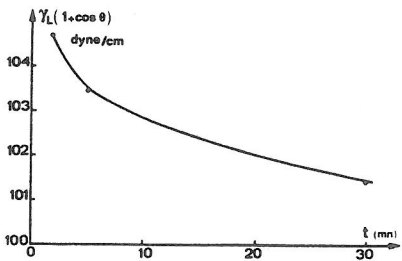


Fig. 6. Décroissance de la mouillabilité en fonction du temps après la coupure de la haute tension. Condition de traitement : Décharge fil-cylindre en tension alternative ; $I=100\mu A$, $d=2\text{ mm}$, $t=8\text{ mm}$ (32 tours).

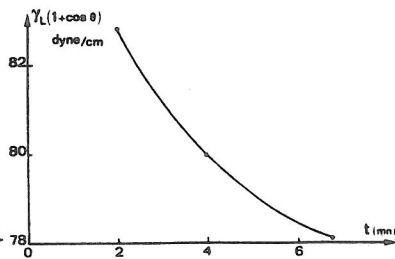


Fig. 7. Décroissance de la mouillabilité en fonction du temps après la coupure de la haute tension. Condition de traitement : Décharge pointe-plan en tension continue ; $V=-6\text{ KV}$, $d=2\text{ mm}$, $t=5\text{ mm}$.

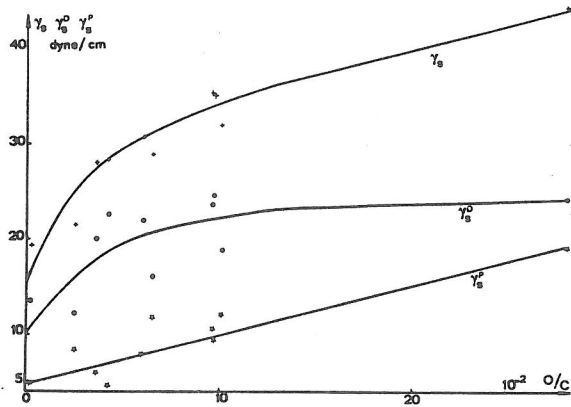


Fig. 8. Variation de la tension superficielle γ_S , de la composante de dispersion γ_S^D et de la composante polaire γ_S^P en fonction du rapport O/C.

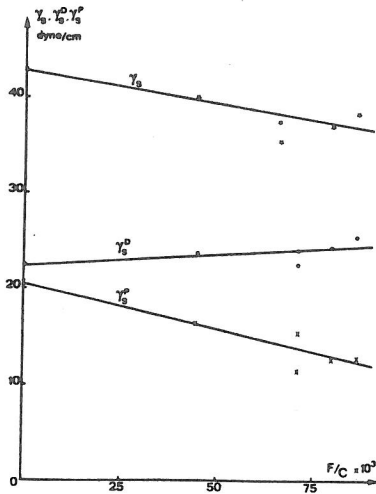


Fig. 9. Variation de la tension superficielle γ_S , de la composante polaire γ_S^P et de dispersion γ_S^D en fonction du rapport F/C pour un taux O/C constant (O/C = 0,3).