

Techniques expérimentales pour l'analyse des propriétés de surface des matériaux après traitement analyse comparative

V. Schloupt¹, M. Langer², DataPhysics Instruments GmbH¹ Metz² Filderstadt

Les métaux posent des défis particuliers en termes de propriétés d'adhérence. Leurs surfaces sont affectées par les résidus d'hydrocarbures, les produits chimiques et l'oxydation. Dans l'industrie, ils sont souvent utilisés comme support sur lequel on vient coller un matériau polymère. Pour optimiser leur assemblage, un indicateur souvent utilisé pour juger de la facilité ou de la difficulté d'adhérer à une surface est la mesure de l'énergie de surface.

Les valeurs typiques pour l'énergie de surface libre des métaux sont généralement supérieures à 400, voire 1000 mN/m. Celles des polymères et des céramiques sont généralement faibles et comprises entre 25 et 70 mN/m. Or, les matériaux à haute énergie de surface sont plus faciles à mouiller que les polymères /plastiques.

Aussi, pour améliorer le mouillage des polymères, il faut augmenter l'énergie superficielle. Cela peut être réalisé par des traitements de surface. Une fois ces traitements effectués, encore faut-il contrôler leur efficacité. L'objet de cette étude est donc de comparer deux méthodes de contrôle : les encres de test et la mesure des angles de contact pour différents traitements de surface effectués.

Pour cette étude, les experts en applications de DataPhysics Instruments ont déterminé l'énergie libre de surface pour quatre polymères différents avant et après le traitement de surface. Ils ont utilisé la méthode dite des encres et la méthode optique de mesure de l'angle de contact. Cette étude montre les avantages et inconvénients des deux méthodes pré-citées.

La plupart des industries de haute technologie comme l'industrie automobile, l'ingénierie mécanique, l'optique, la production de dispositifs médicaux nécessitent des matériaux spéciaux à base de polymères. Les pièces et les blocs fabriqués à partir de ces matériaux doivent souvent être collés, colorés ou enduits, ce qui rend indispensable la connaissance de leurs caractéristiques de surface. Souvent, le collage est le seul moyen de relier différentes pièces ou différents composants d'un produit. Les processus susmentionnés nécessitent un bon mouillage des surfaces avec des composants liquides, ce qui nécessite d'activer la surface du polymère d'une manière ou d'une autre, car les matériaux polymères sont naturellement difficiles à mouiller.

Les méthodes de traitement de surface les plus efficaces sont le traitement par plasma à basse pression, le traitement corona, la fluoration ou l'activation par flamme^[1]. Toutes ces méthodes de traitement améliorent l'adhérence du composant liquide au solide grâce à l'augmentation de l'énergie libre de la surface du solide. Afin de contrôler les résultats des traite-

ments de surface, des normes ont été élaborées sur la base des deux méthodes précédemment citées :

- La première méthode repose sur les normes DIN EN ISO 19403-2 d'avril 2020, en vigueur pour la détermination de l'énergie libre de surface des surfaces solides par la mesure de l'angle de contact (ISO 19403-2 :2017) remplaçant la norme DIN 55660-2 :2011-12 pour les encres et les vernis et la norme NF EN 828 de février 2013 en vigueur pour les adhésifs et leur mouillabilité ;

Ces normes décrivent la procédure de détermination de l'énergie de surface en mesurant les angles de contact avec plusieurs liquides dont les tensions superficielles, y compris leurs contributions polaire et dispersive, sont connues. La droite de régression linéaire tracée, en combinaison avec l'équation de Dupré, permet d'obtenir l'énergie libre de surface du substrat avec ses composantes polaire et dispersive.

- L'autre méthode de test, largement répandue, utilise des encres d'essai et se base sur la norme ISO 8296 créée en 1987 et dont la dernière révision date de 2003. Elle consiste à sélectionner une encre dont la tension superficielle est connue et qui mouillera complètement la surface solide. La valeur de la tension superficielle de cette encre est considérée comme la valeur de l'énergie libre de surface de l'échantillon solide.

Dans le cas du collage, les expériences ont montré que le traitement au plasma du polybutylène téréphtalate augmente la partie polaire de l'énergie de surface du matériau, ce qui entre en corrélation directe avec la durabilité de l'adhésion^[2]. Par conséquent, la détermination précise de la partie polaire de l'énergie de surface permet d'établir les meilleures prévisions sur la capacité d'adhérence de la surface. Les encres d'essai ne donnent aucune information sur les interactions moléculaires polaires et dispersées entre le polymère et le liquide, ce qui peut conduire à des résultats et des conclusions erronés.

Expériences

Les polymères suivants ont été utilisés pour l'étude : polyméthacrylate de méthyle, verre acrylique (PMMA), polyamide 6 (PA-6), polysiloxane (silicium), polyéthylène basse densité (LD-PE). Les polymères ont été divisés en quatre groupes selon le type de traitement : groupe témoin, fluoruration, traitement à la flamme propane-butane, traitement Pyrosil.

Traitement de surface

Les échantillons du groupe témoin -sans traitement- ont été nettoyés avec de l'isopropanol et séchés à l'air. Les échantillons fluorés ont été fournis par la société INNOVENT Jena immédiatement après la fluoruration et ont été mesurés sans nettoyage préalable. Pendant le processus de fluoruration, les échantillons de polymères sont incubés dans une atmosphère saturée en fluor.

Grâce à leur grande réactivité, les atomes de fluor remplacent partiellement les atomes d'hydrogène à la surface du matériau et provoquent une augmentation de la valeur de l'énergie de surface et de sa

partie polaire. La fluoruration du polymère est irréversible et la surface traitée conserve ses nouvelles caractéristiques pendant une longue période.

Le traitement à la flamme (propane-butane et procédé Pyrosil) est particulièrement efficace pour les applications industrielles en raison de sa faible consommation de main-d'œuvre. Pendant le processus de traitement, la flamme passe au-dessus de la surface traitée pendant un certain temps et à une distance définie de celle-ci, laquelle s'oxyde et acquiert des caractéristiques plus polaires^[3]. Le procédé Pyrosil applique un frittage de silicate sur la surface du substrat -dépôt d'oxyde de silicium amorphe-.

Avant le traitement à la flamme, les échantillons ont été nettoyés avec de l'isopropanol et séchés à l'air. Le précurseur Pyrosil est dosé dans la flamme et, en brûlant, crée une couche fine (5 - 100 nm) et durable sur la surface du polymère. L'impact de la flamme étant assez court, la surface de l'échantillon ne s'échauffe pas beaucoup. Le traitement à la flamme a été réalisé avec un appareil portable GVE 2 HB de Sura Instruments. Pour la pyrolyse, on a utilisé des cartouches avec un mélange de gaz propane-butane et avec le précurseur Pyrosil. La tête de combustion a été conduite à une distance de 15-20 mm de la surface de l'échantillon ; chaque surface n'a été traitée qu'une seule fois. D'autres mesures ont été réalisées après un refroidissement complet de l'échantillon.

Première méthode : essai avec les encres

Pour les recherches, nous avons utilisé les produits de la société Arcotest GmbH. La préférence a été donnée aux séries d'encres roses non toxiques dont la ten-

sion superficielle est comprise entre 28 et 60 mN/m. Les encres sont appliquées au pinceau sur la surface de l'échantillon immédiatement après le traitement. On commence par l'encre dont la tension superficielle est la plus élevée. Si les bords du trait restent stables pendant au moins deux secondes, la valeur de la tension superficielle de l'encre est considérée comme égale à l'énergie libre de surface du matériau. Si les bords du trait se contractent, cette encre ne mouille pas la surface et il faut passer à l'encre suivante dont la tension superficielle est plus faible.

Deuxième méthode : méthode optique de mesure de l'angle de contact

La méthode optique de mesure de l'angle de contact est basée sur l'analyse du contour des gouttes sur la surface du matériau. Les expériences ont été réalisées sur l'appareil de mesure de l'angle de contact OCA 200 (figure 1a). Le programme définit la ligne tangente au point où la goutte touche la surface du solide (point triphasé). On utilise en général des appareils de laboratoire fixe en Recherche & Développement mais on va préférer utiliser un appareil portable (figure 1b) en Contrôle Qualité lors des processus de fabrication.

L'angle formé entre la surface du substrat et la tangente au point de contact entre la surface de la goutte et la surface de l'échantillon est appelée angle de contact ou angle de raccordement (CA en anglais). Plus l'angle de contact est petit, meilleure est la mouillabilité de la surface.

Comme l'équilibre des forces est atteint au point triphasé (figure 2), l'énergie libre de surface (SFE en anglais) peut être calculée



Figure 1a : Dispositif de mesure de l'angle de contact optique OCA 200



Figure 1b : Goniomètre portable PCA 200

selon l'équilibre défini par l'équation de Young-Laplace.

$$\sigma_L \cos \Theta_c = \sigma_s - \sigma_{SL}$$

σ_L - tension superficielle du liquide, mN/m

σ_s - énergie de surface libre du solide, mN/m

σ_{SL} - tension interfaciale entre le liquide et le solide, mN/m

Θ_c - angle de contact, °

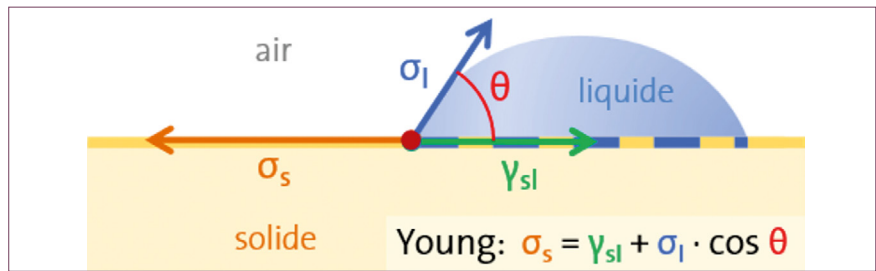


Figure 2 : angle de contact et forces agissant au point triphasé $Y = m X + c$

σ_L - tension superficielle du liquide, mN/m

σ_{LD} - partie dispersive de la tension superficielle du liquide, mN/m

σ_{LP} - partie polaire de la tension superficielle du liquide, mN/m

σ_{SD} - disperse part of SFE of a solid, mN/m

σ_{SP} - polar part of SFE of a solid, mN/m

Θ_c - angle de contact, °

La connaissance des valeurs des parties polaires et dispersives de la SFE donne plus d'informations sur les phénomènes de mouillage. La partie polaire est responsable de l'activité de la surface dans les processus de collage ou de revêtement, c'est pourquoi les méthodes de pré-traitement sont axées sur l'augmentation de cette composante. Le calcul de la SFE et de ses contributions est réalisé dans la plupart des cas selon la théorie d'Owens-Wendt (OWRK)^[4]. Cette théorie nécessite de mesurer les valeurs de l'angle de contact sur l'échantillons de liquides dont les composantes polaires et dispersives sont connues. La théorie OWRK suppose que la surface du matériau à étudier est lisse, sans rugosité, homogène d'un point de vue chimique et physique et qu'elle ne réagit pas avec les liquides testés. En présentant l'équation OWRK comme une régression linéaire, on peut calculer le coefficient de régression RQ. Une valeur RQ inférieure à 0,9 indique que la surface ne correspond pas aux hypothèses de la théorie OWRK ou que les liquides testés ne conviennent pas au matériau étudié.

Les liquides d'essai sont le diiodométhane, l'éthylène glycol et le thiodiglycol. Quand la valeur RQ était trop faible, l'eau a été utilisée comme liquide d'essai supplémentaire.

Les liquides d'essai ont une polarité dif-

férente, ils ne sont pas volatils et ont une tension superficielle -abrégé SFT en anglais- suffisamment élevée pour former un angle de contact facile à mesurer.

Résultats

Les valeurs de SFE obtenues avec la méthode de l'encre et avec la méthode optique sont présentées dans le tableau 1 ci-dessus.

La comparaison des résultats des valeurs SFE obtenues avec les deux méthodes de mesure et après différents traitements de surface est présentée dans les graphiques ci-dessous (figures 3 à 6). Il n'y a pas de valeurs de SFE pour les surfaces non traitées de silicone et de LD-PE obtenues avec la méthode de test des encres car il n'y a pas d'encres avec une SFT inférieure à 30 mN/m dans un kit d'essais standard.

L'analyse des diagrammes montre que la meilleure convergence des résultats entre les deux méthodes est observée dans le cas des mesures de surfaces non traitées. Les surfaces polymères non traitées sont non polaires et ont une faible SFE en raison des caractéristiques de leur matériau.

Dans le cas des surfaces traitées, la méthode d'essai avec les encres montre des valeurs de SFE inférieures à celles obtenues avec la méthode optique.

La méthode de l'encre de test est basée sur l'affirmation que la SFE de la surface solide est égale à la valeur de la SFE du liquide qui s'étale complètement sur cette surface solide. Dans ce cas, l'angle de contact de ce liquide est égal à zéro et son cosinus est égal à un. En analysant l'équation de Young du point de vue de la méthode de l'encre de contrôle, on constate que cette équation n'est valable que si le vecteur σ_{SL} des forces intermoléculaires est égal à zéro et que, par conséquent, la deuxième somme est également égale à zéro. Mais la schématique (figure 2) montre que même si les vecteurs SFE et SFT sont égaux, la valeur de l'angle de contact entre eux peut aller de 0° à près de 180°. Ainsi, le vecteur σ_{SL} des forces intermoléculaires entre le solide et le liquide peut être nul en cas de mouillage complet ou avoir une valeur différente de zéro si le mouillage est partiel. Cela démontre que la méthode de l'encre d'essai

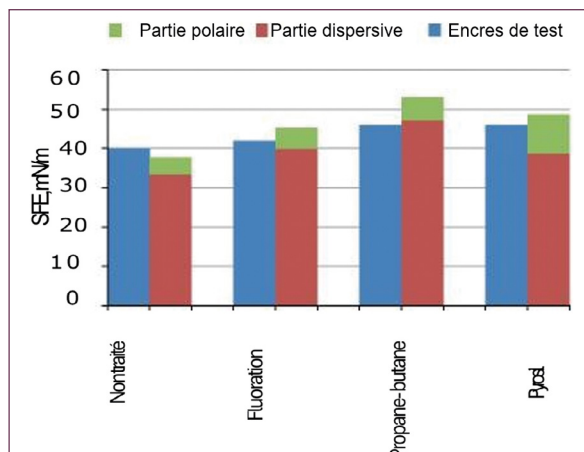


FIGURE 3 : Valeurs de SFE pour le PMMA

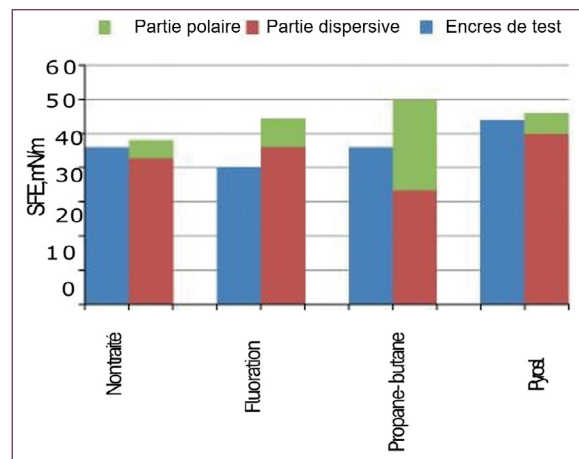


FIGURE 4 : Valeurs de SFE pour le PA 6

Polymère	Traitement	SFE encres mN/m	SFE CA mN/m	Partie polaire mN/m	Partie dispersive	RQ
PMMA	Non traité	40	37.76	4.35	33.41	0.99
	Fluoruration	42	45.35	5.27	40.07	0.94
	Propane - butane	46	53.02	5.82	47.19	0.99
	Pyrosil	46	48.71	9.98	38.74	0.99
PA 6	Non traité	46	47.89	5.08	42.81	0.98
	Fluoruration	40	54.33	8.14	46.18	0.91
	Propane - butane	46	59.87	26.52	33.34	0.8
	Pyrosil	54	56	5.9	50.11	0.99
Silicone	Non traité	<30	8.93	1.46	7.47	0.9
	Fluoruration	<30	21.43	1.27	20.16	0.98
	Propane - butane	46	43.07	14.21	28.86	0.75
	Pyrosil	46	56	5.9	50.11	0.99
LD-PE	Non traité	<30	24.62	0.96	23.66	0.97
	Fluoruration	46	53.64	8.03	45.62	0.86
	Propane -butane	48	47.5	9.38	38.12	0.97
	Pyrosil	46	54.15	6.94	47.21	1

Tableau 1 : mesures de SFE avec les deux méthodes

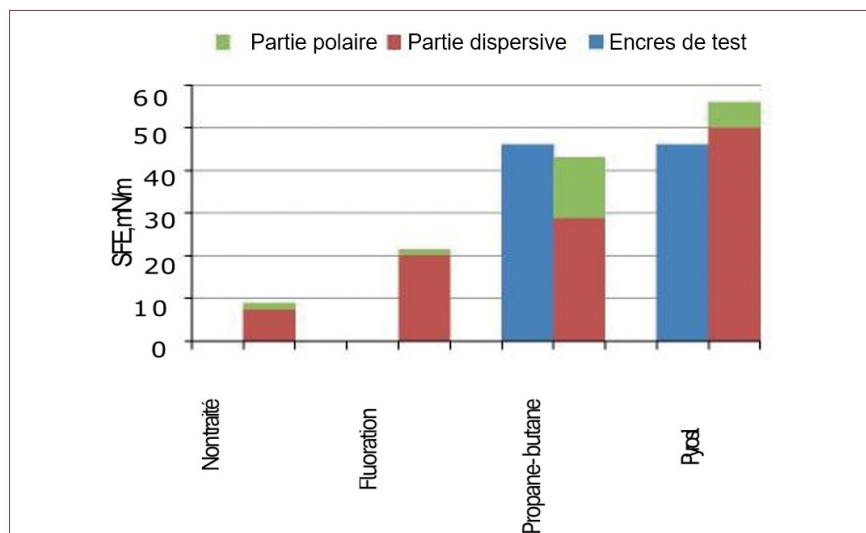


Figure 5 : Valeurs SFE pour le silicone

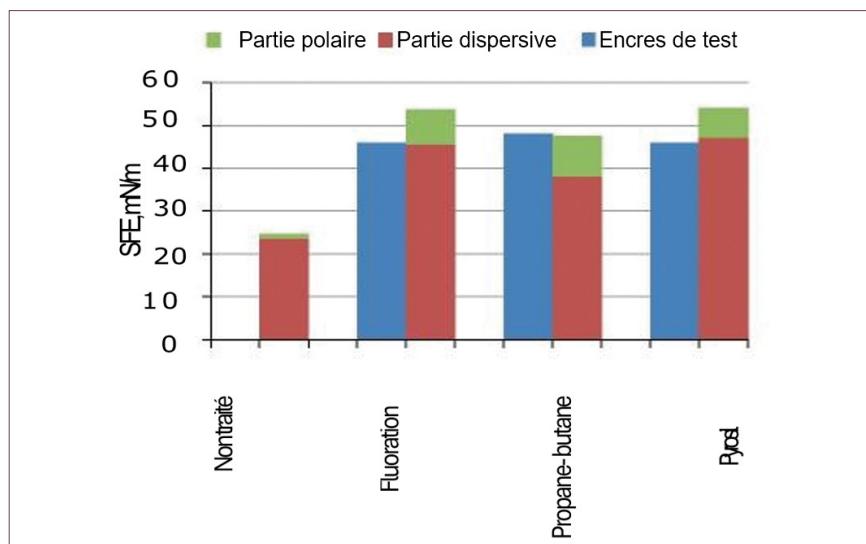


Figure 6 : Valeurs SFE pour LD-PE

ne prend pas en considération le vecteur des forces intermoléculaires qui agissent entre un liquide et un solide.

Les connexions entre les atomes et les molécules qui définissent la SFE dépendent des interactions de nature différente (polaire et non polaire).

Les interactions induites par une fluctuation temporaire de la charge d'un atome ou d'une molécule sont définies comme étant la force non polaire ou force de Van-der-Waals. Les interactions polaires sont les forces de Coulomb qui agissent entre les dipôles constants et induits. La valeur de SFE et de SFT est la somme de ces deux contributions.

La force intermoléculaire entre une goutte de liquide et une surface solide dépend de la corrélation entre les parties polaires et dispersées de l'énergie de surface SFE et de la tension superficielle SFT : plus la correspondance est bonne, plus la possibilité d'interactions moléculaires entre les deux phases est élevée, ce qui se traduit par une meilleure adhérence et une meilleure mouillabilité (figure 7). Dans les deux cas, les valeurs de SFE et de SFT sont égales. Dans le premier schéma, il y a une correspondance complète entre les parties polaires et dispersées qui déterminent la force maximale de l'interaction moléculaire à la limite de la phase. La tension interfaciale tend à disparaître, ce qui se traduit par un angle de contact CA égal à zéro (mouillage complet).

Dans le second schéma, les parties polaires et dispersées du SFE et du SFT sont différentes. La force intermoléculaire est plus faible et la tension interfaciale est plus élevée. Il en résulte un angle de contact supérieur à zéro et une moins bonne mouillabilité.

Les mesures des encres d'essai ne donnent des résultats corrects que si la corrélation entre les parties polaires et dispersées de la SFE d'un solide et la SFT de l'encre est congruente. Les informations relatives à la polarité et à la composition exacte des encres ne sont pas indiquées par le fabricant, de sorte que cette corrélation ne se produit pas toujours. D'un point de vue physique, plus la SFT de l'encre est faible, plus sa partie polaire est faible. Cela signifie que les résultats les plus vrais des mesures SFE sont obtenus en travaillant avec des surfaces dispersives. Ce fait explique la meilleure corrélation des résultats SFE entre la méthode de l'encre et la méthode optique lorsque l'on travaille avec des polymères non traités qui sont presque complète-

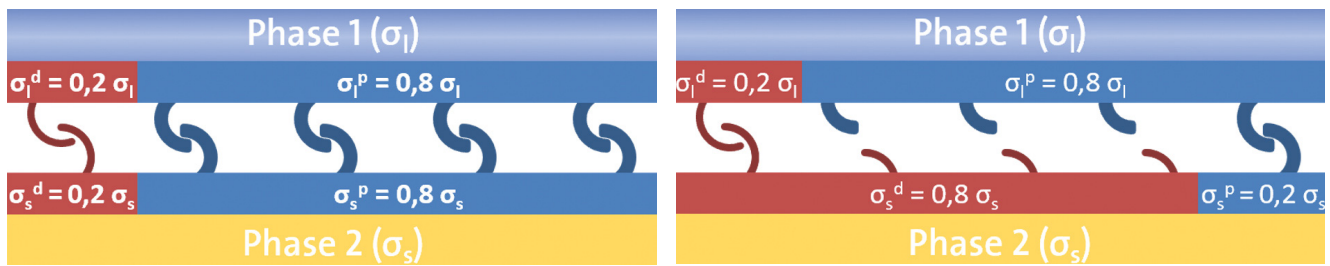


Figure 7 : Interactions moléculaires entre deux phases ayant des contributions polaires-dispersives de SFE et SFT égales (a, à gauche), différentes (b, à droite)

ment dispersifs en raison de leur composition chimique. L'activation par la flamme de la surface d'un polymère augmente sa SFE et sa partie polaire, et il est impossible de déterminer précisément cette partie polaire à l'aide de la méthode de l'encre d'essai. La différence entre les méthodes de traitement et les effets qui en résultent ne peut être définie qu'à l'aide de la méthode optique, car la méthode de l'encre d'essai donne les mêmes valeurs.

Résumé - conclusion

L'analyse comparative montre que les résultats de la mesure de SFE obtenus avec les encres d'essai ne correspondent pas toujours à la valeur réelle de la SFE d'un substrat solide. Par ailleurs, les contrôles effectués avec des encres de test n'indiquent qu'une fourchette approximative dans laquelle se situe l'énergie de surface. La méthode optique basée sur la mesure de l'angle de contact permet de définir l'énergie de surface avec plus d'exactitude et de répétabilité et rend possible le calcul des parties polaires et dispersives de cette énergie, qu'il est crucial de connaître avant d'appliquer une peinture ou de revêtir un matériau.

La mesure de l'angle de contact à l'aide de la méthode optique et le calcul ultérieur de l'énergie de surface avec ses parties polaire et dispersive permettent de calculer le travail d'adhésion d'un liquide à la surface solide. Les encres d'essai étant pour la plupart toxiques et volatiles, il existe un risque élevé de contamination lors de l'utilisation répétée du même pinceau pour différentes surfaces. Cela modifie la composition de l'encre et la SFE de l'encre, ce qui influe sur les résultats de la mesure. Le résultat dépend également de l'interprétation du coup de pinceau par l'opérateur. La méthode de l'angle de contact optique permet d'obtenir des résultats reproductibles indépendamment du facteur humain.

La méthode de l'angle de contact optique présente l'avantage de pouvoir travailler



Figure 8 : mesure des angles de contact et de l'énergie de surface en un clic.

avec des échantillons aussi bien de petite taille que de très grande taille : si la méthode de l'encre nécessite suffisamment d'espace pour plusieurs coups de pinceau, la méthode optique a besoin de quelques millimètres carrés pour plusieurs petites gouttes. Il est possible de générer des gouttes d'un volume de quelques picolitres et il suffit donc d'avoir une surface d'échantillon d'environ 0,01mm². L'autre avantage de la méthode optique est la possibilité de travailler à des températures contrôlées plus ou moins élevées grâce à différentes chambres climatiques. Enfin, la méthode optique étant une méthode non destructive, avec le goniomètre portable PCA 200, il est possible de contrôler directement sur le site, et pendant la production, la qualité d'un revêtement ou la propreté sur des pièces de fabrication de grande taille comme des pare-brise entiers de voiture, des pièces de carrosseries, des wafers et tout type de matériau composite en mesurant les angles de contact avec deux liquides de référence - eau et diiodométhane (figure 8). L'énergie de surface est calculée à partir des angles de contact mesurés selon deux modèles d'interaction bien établis : le modèle OWRK et le modèle de Wu. Ces deux modèles permettent de déterminer les contributions polaire et dispersive de l'énergie de surface du matériau analysé. ■

Références

1. Pfuch A., Heft A., Ertel M., Schiemann S., Schimanski A. *Effizienz der Vorbehandlung // Kunststoffe* 2006. 3. P. 147-150.
2. Gleich H. *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie // Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2004, P. 74.*
3. Habenicht G. *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei // Springer Verlag, 2016, P. 134.*
4. Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Apply. Polym. Sci.* 1969. 13 (8). P. 1741-1747.
5. DIN EN ISO 19403-2:avril 2020 *Norme En vigueur Peintures et vernis - Mouillabilité - Partie 2: Détermination de l'énergie libre de surface des surfaces solides par la mesure de l'angle de contact (ISO 19403-2:2017) - Version allemande EN ISO 19403-2:2020*